



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 620

**METAIS NA COMUNIDADE PLANCTÔNICA DE UM
SISTEMA DE RESSURGÊNCIA, CABO FRIO, SUDESTE
DO BRASIL**

Dissertação apresentada por:

HARESSON ELIAS PAMPOLHA DE SIQUEIRA MENDES
Orientador: Prof. Dr. Vinícius Tavares Kütter

**Belém-Pará
2022**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo
com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**
**Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos
pelo(a) autor(a)**

M538m Mendes, Haresson Elias Pampolha de Siqueira.
 Metais na comunidade plantônica em um sistema de
 ressurgência, Cabo Frio, Sudeste do Brasil / Haresson Elias
 Pampolha de Siqueira Mendes. — 2022.
 xi, 60 f. : il. color.

 Orientador(a): Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter Dissertação
 (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
 Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
 Geoquímica, Belém, 2022.

 1. bomba biológica . 2. fontes biogênicas/antropogênicas.
 3. litogênicas. 4. função metabólica . I. Título.

CDD 622.34



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

**METAIS NA COMUNIDADE PLANCTÔNICA DE UM
SISTEMA DE RESSURGÊNCIA, CABO FRIO, SUDESTE
DO BRASIL**

Dissertação apresentada por:

HARESSON ELIAS PAMPOLHA DE SIQUEIRA MENDES

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

Data da aprovação: 15 /09 / 2022

Banca examinadora:

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

Prof.ª Dr.ª Ana Luiza Spadano Albuquerque
(Membro – UFF)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho a minha madrinha Gizelle (*In memoriam*),
por sempre acreditar na minha formação

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço infinitamente ao **Criador** pelo dom da vida, e nesta imensidão do Universo.

Agradeço aos meus **Pais e Familiares** pelo apoio incondicional na realização desse trabalho e na minha formação.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (**CAPES**) – código de financiamento 001.

A toda equipe do Projeto Ressurgência da Rede Geoquímica da PETROBRAS/CENPES, bem como a Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo fornecimento dos dados utilizados nesse trabalho.

Ao todo corpo docente e técnico do PPGG (UFPA) por todo auxílio e ensinamentos durante o mestrado acadêmico. Em especial ao meu Orientador, **Vinicius**, pela oportunidade na realização desse trabalho e paciência em todos os momentos de aprendizados assim como os conselhos pra toda vida.

Ao Eduardo Duarte Marques pela importantíssima ajuda na interpretação dos dados.

Aos colegas do Laboratório de Oceanografia Química (LOQ), Sabrina, João, Alexandre, Thais, Augusto, Alina, Harisson, pelos diversos seminários e troca de conhecimento, especialmente durante o período mais sombrio da Pandemia da COVID-19.

Em especial a minha companheira de vida **Thamires Salimos** por todo apoio emocional nessa jornada, em especial pelos incentivos e inspiração pra realizar este trabalho. Te amo!

RESUMO

Os metais e os organismos planctônicos possuem estreita relação. São componentes chave para o funcionamento da bomba biológica, visto que atuam como micronutrientes e como cofatores de enzimas responsáveis pelo metabolismo. Em sistemas de ressurgência costeira como em Cabo Frio (SRCF), o aporte de nutrientes de águas intermediárias permite um fortalecimento na bomba biológica com aumento da produtividade planctônica. Durante o estudo, foram realizadas 7 campanhas (Março a Dezembro 2012) na plataforma de SRCF, utilizando redes de zooplâncton (< 300 e $< 150\mu\text{m}$) e fitoplâncton (< 64 e $< 20\mu\text{m}$) coletadas através de arrastos subsuperficiais. Os principais grupos taxonômicos de cada amostra foram identificados. Além disso, foram analisados os metais (Al, Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Ti, Zn, Cd e As) na comunidade planctônica empregando ICP-MS. A análise fatorial dos metais demonstrou fortes associações positivas (Cr, Mn e Fe) e negativas (Zn, As e Cd) dos elementos com os táxons mais abundantes do zooplâncton como: *Penilla avirostris*, *Paracalnidæ* e o gênero *Paracalanus*, além das demais espécies classificadas neste trabalho como “Outros”. O fitoplâncton, apresentou associações positivas (Mn e Ti) e negativas (Ni, Cu e Zn) mais fortes quando houve predomínio da classe *Bacillariohyta*. A razão Al:Metal em comparação com os valores da crosta terrestre foi empregado para indicar as fontes dos metais. A origem Biogênica/Antropogênica ficou evidente nos metais: Cr (variando de 0,01-56,1 $\mu\text{g/g}$), Mn (0,12-35,5 $\mu\text{g/g}$), Zn (0,02-412,0 $\mu\text{g/g}$), Ni (0,004 – 25,9 $\mu\text{g/g}$), As (2,38 – 67 $\mu\text{g/g}$) e Cd (0,08 – 7,5 $\mu\text{g/g}$) com valores acima da crosta. Ferro (0,02 – 392 $\mu\text{g/g}$) e Ti (4,23 – 130,1 $\mu\text{g/g}$) apresentaram origem litogênica devido a razões próximas a crosta. Além disso, os metais (Cr, Zn, Fe, Ni, As e Ti) apresentaram linearidade $R^2 > 0.96$ em relação a P:Al versus Metal: Al. Este resultado indica possível assimilação intracelular. Além do mais, a composição química das rochas ígneas e metamórficas de Cabo Frio atuou como um importante fontes de metais como o Ti. Os resultados indicam o potencial de transferência de metais da bomba biológica para sedimentos no SRCF.

Palavras-chave: bomba biológica; fontes biogênicas/antropogênicas; litogênico; função metabólica.

ABSTRACT

Metals has an approach relationship with marine plankton, as key functions for biological pump can act as micronutrients and participate as “co-fatores” of enzymes for plankton metabolism. In upwelling regions as in Cabo Frio (CF), source of nutrients in “intermediate water” allows intensify the biological pump with high productivity. In this study, 7 vessels (March to December) were performed with net plankton: Phytoplankton ($< 64 \mu\text{m}$) and zooplankton ($< 300 \mu\text{m}$) in CF continental shelf. A taxonomic study was realized and metals (Al, Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Ti, Zn, Cd e As) analyzed in ICP-MS. Factor analysis about metals show strong positive (Cr, Mn and Fe) and negative scores (Zn, As and Cd) for zooplankton as *Penilla avirostris*, *Paracalanidae* and *Gender Paracalanus*, also species called as Others in this work. Phytoplankton represented Strong positive scores positives (Mn e Ti) and negatives (Ni, Cu and Zn), this indicated strong affiliation for diatoms. The ratio M:Al in parallel to crust ratio was used for indicate source of metal. Ratios upper crust was classified as Biogenic/Anthropogenic for metals like: Cr (range: 0,01 – 56,1 $\mu\text{g/g}$), Mn (0,12-35,5 $\mu\text{g/g}$), Zn (0,02-412,0 $\mu\text{g/g}$), Ni (0,004 – 25,9 $\mu\text{g/g}$), As (2,38 – 67 $\mu\text{g/g}$) and Cd (0,08 – 7,5 $\mu\text{g/g}$), ratios M:Al under/close crust founded in Iron (0,02 – 392 $\mu\text{g/g}$) and Ti (4,23 – 130,1 $\mu\text{g/g}$) indicated litogenic source. Furthermore, some metals (Cr, Zn, Fe, Ni, As e Ti) introduced linearity ($R^2 > 0,96$) with regard to P:Al vs Metal:Al, this signal can represented plankton uptake in cells. On other hand, geochemistry composition of igneous rocks and metamorphics rocks in Cabo Frio performed as an important source of metals as Ti. This results indicated elevated potential to transference of metals through biological pump to sediments in CF.

Keywords: biological pump, biogenic/antropogenic sources, litogenic, metabolic function

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização das 7 campanhas realizadas (Março-Dezembro). Fonte: Autor.	6
Figura 2 - Percentual de mistura de massas d'água durante cruzeiros oceanográficos (< 15 m). Modificado de Venancio <i>et al.</i> (2012).	11
Figura 3 - Concentração de metais na comunidade planctônica durante as campanhas peso seco(µg/g)	13
Figura 4 - Al-normalizado com os metais em relação a razão P:Al em comparativo a média da crosta. Crosta M:Al (Cr:Al = 0,0006; Mn:Al = 0,006; Cd:Al = 5×10^{-7} ; Zn: Al = 0,0004; Fe:Al = 0,3; Ni:Al = 0,0003; Cu:Al = 0,0002; As:Al = 3×10^{-5} ; Ti:Al = 0,04 µg/g). Fonte: Rudnick & Gao (2003).	16
Figura 5 - Concentração média (µg/g) peso seco dos metais no fitoplâncton em cada estação climática	22
Figura 7 - Abundancia relativa do zooplâncton (>300 µm) em relação as massas d'água durante as campanhas.....	29
Figura 8 - Densidade zooplâncton >300 um.....	29
Figura 9 - Abundancia relativa do zooplâncton (>150 µm) em relação as massas d'água durante as campanhas.....	30
Figura 10-Densidade zooplâncton >150 um.....	30
Figura 11 - Abundancia das espécies de fitoplâncton em relação a massas d'água durante amostragem.	34
Figura 12 – Densidade (cel.m ⁻³) fitoplâncton (> 20 µm)	35
Figura 13 - Climograma com valores de precipitação acumulada (mm) até 5 dias antes da coleta. As campanhas de Março e Abril não houve registros da estação metereológica de Arraial do Cab - RJ. Fonte: (INMET 2012).	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cargas Fatoriais (<i>Loadings</i>) – <i>Varimax</i> . Os valores negritos destacam as maiores correlações dos autovetores das variáveis (metais) analisadas.....	32
Tabela 2 - Escores fatoriais dos 4 fatores gerados. Zooplâncton - Táxon (300 e 150 µm) mais representativo em termos de abundancia em cada campanha(coleta)	32
Tabela 3 - Cargas Fatoriais (<i>Loadings</i>) para os metais no fitoplâncton – <i>Varimax</i> . Os valores em negritos destacam as correlações mais fortes (>0,5)	36
Tabela 4 – Escores dos 3 fatores do fitoplâncton (20µm)- Táxon mais abundante em termos de densidade por campanha	37

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	viii
LISTA DE TABELAS	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 METODOLOGIA.....	5
3.2 TAXONOMIA	7
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS	7
3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	8
4 ÁREA DE ESTUDO	9
5 RESULTADOS	12
5.1 METAIS NA COMUNIDADE PLANCTÔNICA:.....	12
5.1.1 Fontes de metais para a comunidade:	12
5.2 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS SAZONAL:.....	16
5.2.1 Estações do ano	16
5.3.2 Influência da Composição taxonômica da comunidade planctônica na distribuição de metais.....	28
5.3.2.1 Zooplâncton (> 300 e >150 µm).....	28
5.3.2.2 Fitoplâncton (> 20 µm).....	33
6 DISCUSSÃO	38
6.1 DINÂMICA DE MASSAS D'ÁGUA.....	38

6.2 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS.....	39
6.3 FONTES DE METAIS.....	46
7 CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS	49
APÊNDICE A – Representação dos grupos taxonômicos descritos como <i>Outros</i> nas malhas de 300 µm. A marcação em “X” indica a presença durante a campanha referida.....	57
APÊNDICE B- Representação dos grupos taxonômicos descritos como <i>Outros</i> na malha de 150 µm. A marcação em “X” indica a presença na campanha referida.....	59

1 INTRODUÇÃO

Os metais são um grupo de elementos químicos encontrados naturalmente no ambiente marinho e terrestre. Advém de fontes como: intemperismo das rochas, emissões vulcânicas e lixiviação do solo continental (Rudnick & Gao 2003). Além disso, esses elementos são oriundos de atividades industriais, mineradoras e efluentes domésticos (Scheren & Ibe 2002). Apesar disso, estão presentes em baixas concentrações nos oceanos na forma de metais traços.

Muitos destes metais são essenciais para a manutenção da vida marinha, especificamente a comunidade planctônica, pois participa ativamente no metabolismo e crescimento na forma de micronutriente. Estes elementos tem um papel fundamental na fotossíntese, respiração e assimilação. A ocorrência desses elementos nas células do fitoplâncton marinho decorre passivamente (adsorção e difusão) e ativamente através de mecanismos de captação como: complexação de metais dissolvidos (Chevrollier *et al.* 2022). No zooplâncton, a presença é influenciada por fatores físicos como ingestão e eficiência na assimilação. Além disso, a transferência de metais através das teias tróficas em ecossistemas costeiros, influencia o funcionamento destes e seu papel no ciclo global do carbono (Li *et al.* 2013).

As concentrações de metais na superfície dos oceanos são controladas pelo fitoplâncton marinho (Lohan & Tagliabue 2018). Estes organismos são cruciais nas cadeias tróficas marinhas e nos ciclos biogeoquímicos (Morel & Price 2003). De acordo com Cloern (1996), estes organismos são componente chave na ciclagem dos bioelementos nos ecossistemas costeiros, pois isto afeta a química de metais traços e reações como a complexação desses elementos nas camadas superiores dos oceanos. Estas interações químicas na superfície celular dos organismos, permite a captação dos metais para produção de matéria orgânica extracelular (Gonzalez-Dávila 1995). Por outro lado, este processo não está restrito unicamente para fins metabólico, mas atuando em metais tóxicos, permitindo uma retroalimentação “feedback” biológico (Sunda 1990).

A incorporação dos metais à matéria orgânica (MO) envolve diversos processos na coluna d'água como: adsorção de partículas, dissolução, precipitação e remineralização microbiana (Ho *et al.* 2003, 2007). Assim, esses organismos desempenham um papel chave no transporte e acúmulo dos metais para os sedimentos por intermédio do mecanismo da

bomba biológica na forma de pelotas fecais, organismos mortos e neve marinha (Turner 2002, 2015).

Moreira *et al.* (2017), infere que acumulação de metais no assoalho marinho pode ser controladas por processos biogeoquímicos na coluna d'água e nos sedimentos por processos diagenéticos. Especialmente nas porções próximas as zonas costeiras em plataformas continentais, em que a dinâmica e a sua complexidade estejam atreladas a ascensão de massas d'águas superficiais em ambientes oligotróficos, chamadas zonas de ressurgência. Embora seja mais comum na borda leste dos oceanos, a ressurgência costeira também está presente na borda oeste dos oceanos. (Carbonel 2003, Wang *et al.* 2015

O Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF) localizado na região de Cabo Frio no estado do Rio de Janeiro, é um fenômeno causado pela mudança na configuração dos ventos de NE, principalmente durante as estações de primavera-verão austral e permite o afloramento de massas d'água intermediárias ricas em nutrientes. Este fenômeno de ressurgência ocasiona um aumento da produtividade primária e consequentemente impulsiona a economia pesqueira local no estado do Rio de Janeiro, permitindo o recrutamento de diversas espécies marinhas de interesse comercial (Valentin 1994, 2001).

O SRCF pode apresentar diversas fontes autóctones oriundo dos produtores primários incorporando na matéria orgânica presente na cadeia trófica marinha, e fontes alóctones como dispersão de plumas de rios e vórtices ciclônicos associados a instabilidade da Corrente do Brasil (CB). Isso promove misturas de massas d'água e acesso de micronutrientes para a comunidade planctônica (Mantoura *et al.* 1991, Silva 2016). Além disso, atividades antrópicas como emissões industriais e automotivas também são fontes de metais para o ambiente marinho, isso proporciona um aumento desses mesmos na coluna d'água e causa modificações nos ciclos biogeoquímicos (Turekian 2010). Dessa forma, o transporte de metais por aerossóis é a principal fonte de materiais abióticos para regiões oceânicas, onde não há grandes descarga de rios (Ho *et al.* 2003, 2007)

O SRCF é considerado único devido a sua configuração oceanográfica, como afirma Albuquerque *et al.* (2014). Apresenta cooperação de processos físicos, químicos e biológicos, no transporte, distribuição e transformação de processos biogeoquímicos na coluna d'água da plataforma de Cabo Frio. Esta região é amplamente estudada nos seus aspectos físicos (Castelao & Barth 2006, Coelho & Souza 2012, Venancio *et al.* 2014), paleoceanográficos (Cordeiro *et al.* 2014, Albuquerque *et al.* 2016, Lessa *et al.* 2016) e biológicos (Cardozo *et al.*

2017). No entanto, estudos sobre a biogeoquímicas de metais atrelado ao mecanismo da bomba biológica na comunidade planctônica, assim como, as suas possíveis fontes e papel na acumulação nos sedimentos do SRCF ainda são escassos. Portanto, este trabalho tem como objetivo, avaliar a distribuição de metais e metaloide (Alumínio, Titânio Manganês, Ferro, Zinco, Cádmio, Arsênio, Cobre e Cromo) na comunidade planctônica na plataforma de Cabo Frio e investigar as suas fontes e potencial contribuição para os sedimentos marinhos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a variabilidade e distribuição de metais nas comunidades planctônicas, na plataforma de Cabo Frio, e seu papel no transporte e acúmulo nos sedimentos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a contribuição da composição taxonômica na distribuição de metais.
- Identificar as fontes (Biogênico, antropogênica e litogênico) dos metais presentes na comunidade planctônica

3 METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAGEM

Um total de 79 amostras de plâncton foram coletadas na Plataforma Continental de Cabo Frio durante 7 campanhas (Figura 1). As coletas 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 e clorofila foram mensurados com auxílio de uma sonda multiparâmetro (Modelo: YSI6600V2).

As amostras de plâncton foram coletadas através de arrastos subsuperficiais (<15 m) com fluxômetro acoplado (General Oceanics®). As seguintes malhas foram obtidas e classificadas como: < 20 µm (fitoplâncton menor), < 64 µm (fitoplâncton), < 150 µm e < 300 µm (zooplâncton). As amostras foram quarteadas usando uma única alíquota para identificação taxonômica e outras alíquotas aplicadas a análise química do fósforo, metais e metaloides.

A alíquota usada na identificação taxonômica foi fixada com formaldeído e Tetraborato de Sódio 4%. A alíquota usada na análise química foi suavemente filtrada na malha da rede para remoção de água e mantida sobre refrigeração 4°C até a chegada ao laboratório. No laboratório, as amostras de plâncton foram filtradas em malhas de nylon de 20µm e gentilmente lavadas com água ultrapura para remoção do sal. Em seguida, as amostras de plâncton foram acondicionadas em frasco, congelada (-4°C) e posteriormente liofilizada e pulverizada.

**Localização dos Pontos de Coleta no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF)
- Sudeste do Brasil**

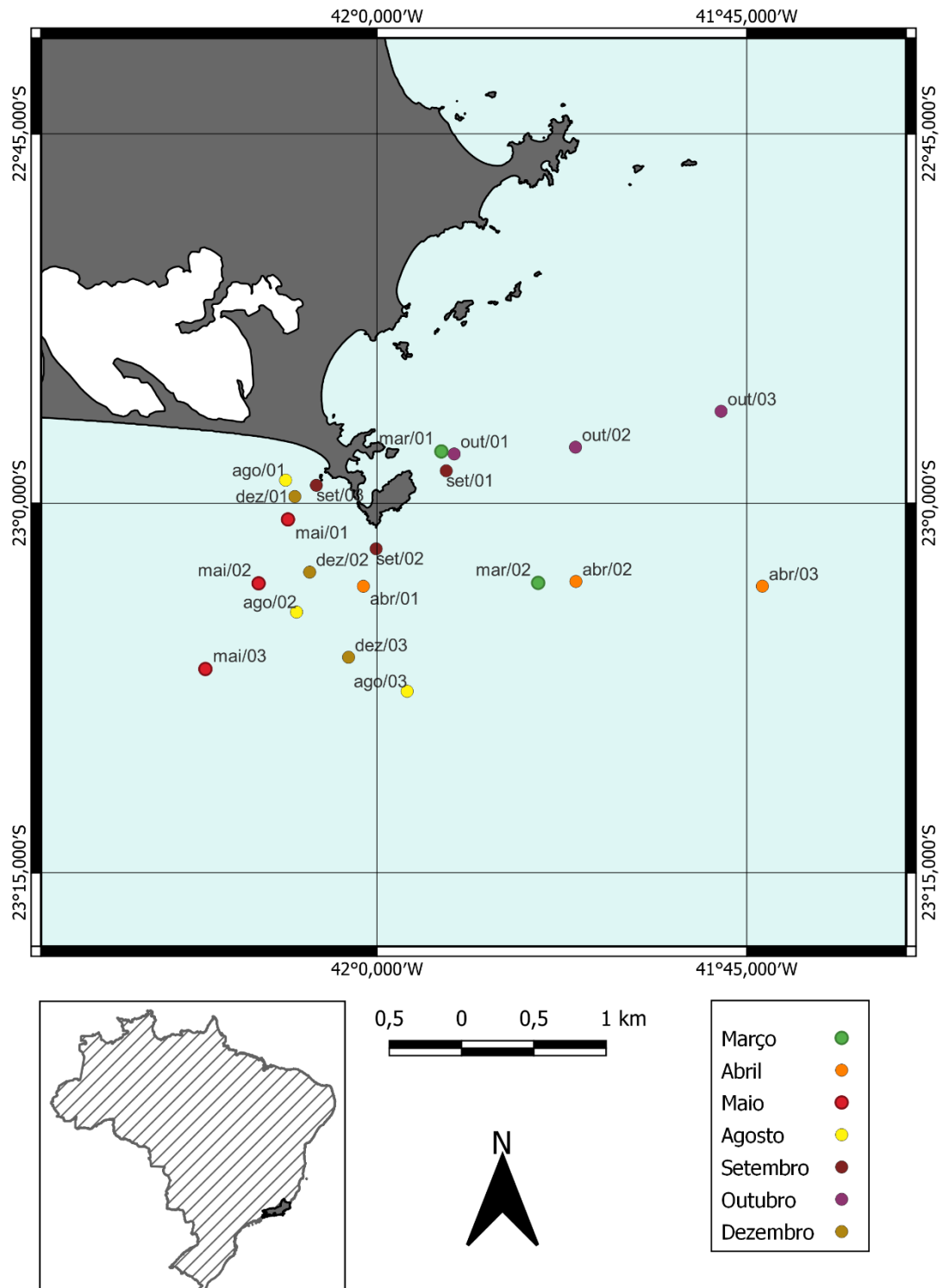


Figura 1 - Localização das 7 campanhas realizadas (Março-Dezembro). Fonte: Autor.

3.2 TAXONOMIA

3.2.1 Zooplâncton

No laboratório, o zooplâncton foi identificado e quantificado de acordo com o método descrito por Boltovskoy (1981) e Postel *et al.* (2000). A contagem foi realizada por meio de câmara de contagem Bogorov. Para a identificação taxonômica, foi usada literatura científica especializada (Boltovskoy 1981, 1999, Bonecker 2006).

3.2.2 Fitoplâncton

No laboratório, a identificação taxonômica foi realizada com auxílio de microscópio (Olympus, model CX40 com aproximação 1000x) e literatura especializada para diatomáceas (Peragallo & Peragallo 1897-1908, Cupp 1943, Sournia 1968, Round *et al.* 1990, Hasle & Svvertsen 1997), dinoflagelados (Wood 1968, Sournia 1967, Sterdinger & Tangen 1997, Tenenbaum 2006), Cianobactérias (Komarek 2013) e flagelados (Throndsen 1997).

Em relação a contagem fitoplânctonica, uma única alíquota de 1 mL foi diluída em 30 mL. O procedimento de preparo da amostra consistiu na utilização de uma câmara Utermöhl, de acordo com a descrição de Edler & Ebratcher (2010). Posteriormente, as amostras foram contadas em microscópio fluorescente (Olympus CKX41).

3.3 ANÁLISES QUÍMICAS

O fósforo foi analisado em triplicata através do método colorimétrico adaptado de Grasshoff *et al.* (1983) conforme descrito em Kütter *et al.* 2014.

Para os metais e metalóides, foi seguido o protocolo GEOTRACES Cruises (Cookbook, versão 1.0, 2010), todos os instrumentos usados na manipulação das amostras foram previamente lavados com HNO₃ 10% e com água ultrapura. A determinação dos metais ocorreu a partir de 0,3 g do plâncton liofilizado digerido com 5mL HNO₃ (suprapur® Merck), em um sistema fechado usando um forno de microondas (Berghogg Speed wave 4). De acordo com as instruções do fabricante (Power 1400, ramp 10 min, hold 25 min). Os extratos obtidos foram filtrados e posteriormente as concentrações de Al, Mn, Fe, As, Ti, Cu, Cr, Ni, Zn e Cd foram determinadas através de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Thermo Fisher Xseries II). O controle analítico foi verificado através de brancos de

amostras em triplicata com padrão interno, e o uso de material de referência (BCR 414). Os dados de recuperação para o material de referência foram Al (94,3%), Fe (96,4%), Mn (92,2%), Zn (94,5%), As (100,4%), Ni (98,7%), Cr (99,0%), Cu (92,1%), Cd (102,2%).

3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A estatística multivariada foi aplicada no tratamento de dados gerados das amostras, os dados brutos foram tratados como dados composicionais, isso permitiu uma visão mais ampla do banco de dados gerado. Para isso, foi aplicado análise fatorial, primeiramente, foi realizada a transformação da razão de log-centralizada (CLR) no software livre CoDaPack. Em seguida, a análise fatorial foi efetuada no software STATISTICA versão 12, o critério da raiz latente foi adotado (Kaiser 1960), a fim de indicar os autovalores > 1 relevantes para a interpretação. Em seguida, foi gerada a carga (*loadings*) de cada fator anteriormente gerado, com a aplicação da rotação Varimax em que apresentou as melhores correlações. Dessa forma, foi possível realizar associações nos escores fatoriais positivas ($> +0,5$) e negativas ($< -0,5$), sendo indicativo da influência de cada amostra em relação a cada fator a partir das cargas fatoriais.

4 ÁREA DE ESTUDO

A plataforma de Cabo Frio constitui uma importante localidade na costa tropical brasileira, devido ao ressurgimento da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) nesta região. A ocorrência deste fenômeno é frequente durante a primavera-verão austral impulsionado por ventos de NE em eventos episódicos (Cerdeira & Castro 2013). Além do mais, a intrusão da ACAS na zona eufótica pode ocorrer intermitente em todo o ano (Belém *et al.* 2013, Albuquerque *et al.* 2014). A ressurgência é marcada por uma pluma ligeiramente mais fria, em torno de 16 °C após a mistura. Além disso, pode atingir média de 104 km na direção Sul-Sudeste com um registro máximo de 400 km (Castro *et al.* 2006, Coelho-Souza *et al.* 2012).

Em torno de 23° Sul, as margens continentais apresentam alterações abruptas no posicionamento de Nordeste-Sudoeste para Leste-Oeste, isto promove instabilidades na corrente do Brasil (CB). Na plataforma interna (0 a ~10 km), outros processos como impulsos de ventos de NE induz o afloramento da ACAS, pois ocorre o transporte de Ekman da Água Costeira (AC) e Água Tropical (AT) para *offshore* nas isóbatas de 100 e 150 m (Castelão & Barth 2006, Franchito *et al.* 2008). A AC também pode ser chamada de Água de Plataforma Subtropical (APS) (Piola *et al.* 2000).

Na plataforma média, a ressurgência na zona eufótica da ACAS é induzida pela interação da forçante dos ventos, vórtices ciclônicos oriundos da CB e frentes termais (Castro & Miranda 1998, Castelao & Barth 2006, Silveira *et al.* 2008, Piola *et al.* 2018). De acordo, com Belém *et al.* (2013), a mudança abrupta na direção da plataforma altera a posição da CB e frentes termais mostra ser importantes fatores favoráveis a intrusão da ACAS na zona eufótica.

As principais massas d'água presentes na plataforma continental de Cabo Frio são: Água Costeira (AC) (>15 °C, salinidade < 35 PSU, < 30 m profundidade), resultante da diluição entre águas oceânicas e continentais; Água Tropical que flui *offshore* (> 20°C, salinidade > 36 PSU, 0-200 m de profundidade), situado na porção sul da CB, e a Água Central do Atlântico Sul (< 18° C, salinidade 35- 36,4 psu) geralmente classificada como água de fundo. O trabalho de Venancio *et al.* (2014), através de um diagrama (figura 2), ilustra a intensa mistura de massas d'água presente na região especialmente na superfície (< 15 m profundidade).

Entre os meses de Março a Maio (Outono) houve um domínio da Água central do Atlântico Sul nas faixas de 39 a 53% com exceção de um único ponto, onde a AC alcançou 47%. Durante o inverno, especificamente no mês de Agosto, houve predominância da Água Tropical na faixa de 46 a 50% e uma intrusão da ACAS cobrindo 80% da profundidade amostrada. Com a chegada da primavera (Setembro a Novembro), a dominância da ACAS ocorreu em 4 pontos de amostragem com uma faixa de 48 a 61%. Conjuntamente, na superfície uma única amostra mostrou uma intensa mistura com aproximadamente 30% de cada massa d'água. No verão, (Dezembro a Fevereiro), a ACAS predominou em 2 pontos na faixa de 53 a 68%.

Ao longo de todo o ano, o domínio da ACAS em profundidade (> 15 m) foi amplo com exceção da estação 3 na campanha de Dezembro dominada pela AT.

Na plataforma interna, a porção superior da coluna d'água exibe uma produtividade primária de $2 - 14 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ e uma concentração de clorofila ($0,5$ a $6,0 \text{ mg Chl a}^{-3} \text{ m}^{-3}$) induzida pela ressurgência (Valentin & Coutinho 1990, Gonzalez-Rodriguez *et al.* 1992). A Taxa de produtividade primária acima dos 30 m da coluna d'água tem registrado valores entre $0,5$ a $0,8 \text{ mg C m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ (Knoppers & Pollene 1991). De acordo com Valentin (1994), existe um gradiente costa-oceano na abundância de fitoplâncton localizada próxima a ressurgência da ACAS assim como, a biomassa de zooplâncton localizada próxima a costa alcançando valores de 100 org m^{-3} (5000 durante os períodos de ressurgência) e reduzindo para menos de 500 org m^{-3} na plataforma externa.

A respeito da comunidade planctônica, há predomínio de táxons como diatomáceas, copepodas e Tunicados. De acordo com Ávila (2013), Copepodos e Pterópodos são os principais responsáveis pelo maior fluxo de Carbono na plataforma externa à área de ressurgência de Cabo Frio contribuindo diretamente para a bomba biológica da região.

A composição sedimentar na plataforma interna de Cabo Frio é descrita como essencialmente composta por sedimentos lamosos enriquecidos com material terrígeno. Por outro lado, a plataforma externa há maior presença de sedimento carbonáticos. Essas mudanças estão atreladas as oscilações no nível do mar a partir do Holoceno até sua configuração atual (Mendoza *et al.* 2014). Nesta área está presente um banco de lama mapeado inicialmente por Dias *et al.* (1982) e subsequentemente por Mahiques *et al.* (2004), 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). Esses sedimentos são transportados por rios como o rio Paraíba do Sul, localizado a 180 km ao norte e da Baía de Guanabara a 150km a oeste (Knoppers & Moreira 1990).

O litoral de Cabo Frio é um dos mais importantes centros pesqueiros do litoral sudeste brasileiro, devido ao recrutamento de espécies de lulas, sardinhas e anchovas (Sunyé & Servain 1998, Valentin 2001).

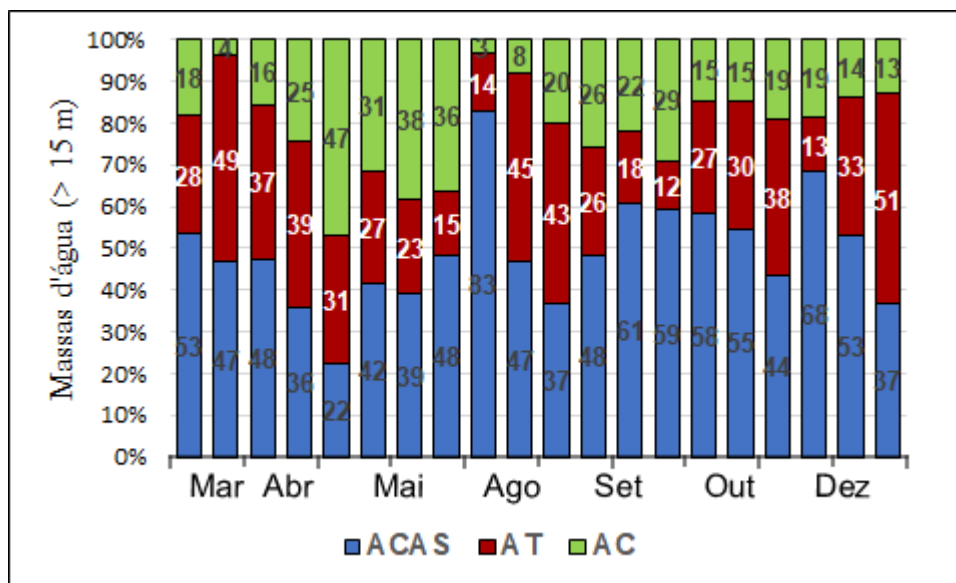


Figura 2- Percentual de mistura de massas d'água durante cruzeiros oceanográficos (< 15 m). Modificado de Venancio *et al.* (2012).

5 RESULTADOS

5.1 METAIS NA COMUNIDADE PLANCTÔNICA:

5.1.1 Fontes de metais para a comunidade:

Na figura 3, é apresentada a distribuição de metais em comparação aos valores médios da crosta terrestre segundo Rudnick & Gao (2003). Os resultados ilustrados na figura demonstram acúmulo de metais superiores a crosta principalmente durante as campanhas realizadas, março (Outono) e agosto (Inverno) foram os meses com maiores razões para todos os metais (razão M:Al) particularmente nas malhas zooplancônicas 300 e 150 μm , respectivamente. Destacadamente, o titânio foi o metal em que apresentou as maiores concentrações ($>800 \mu\text{g/g}$) durante o mês de março.

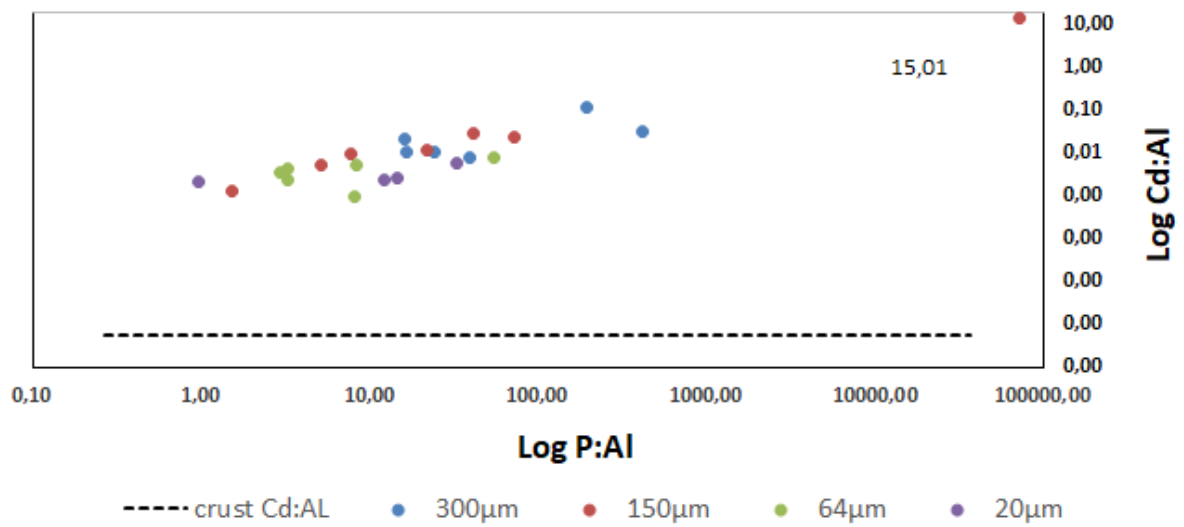
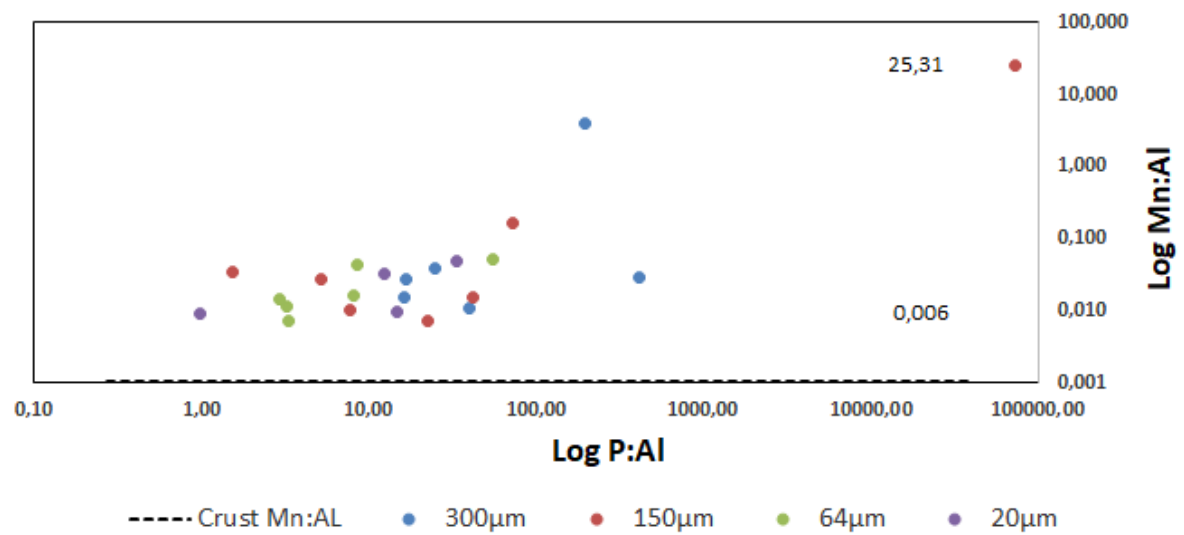
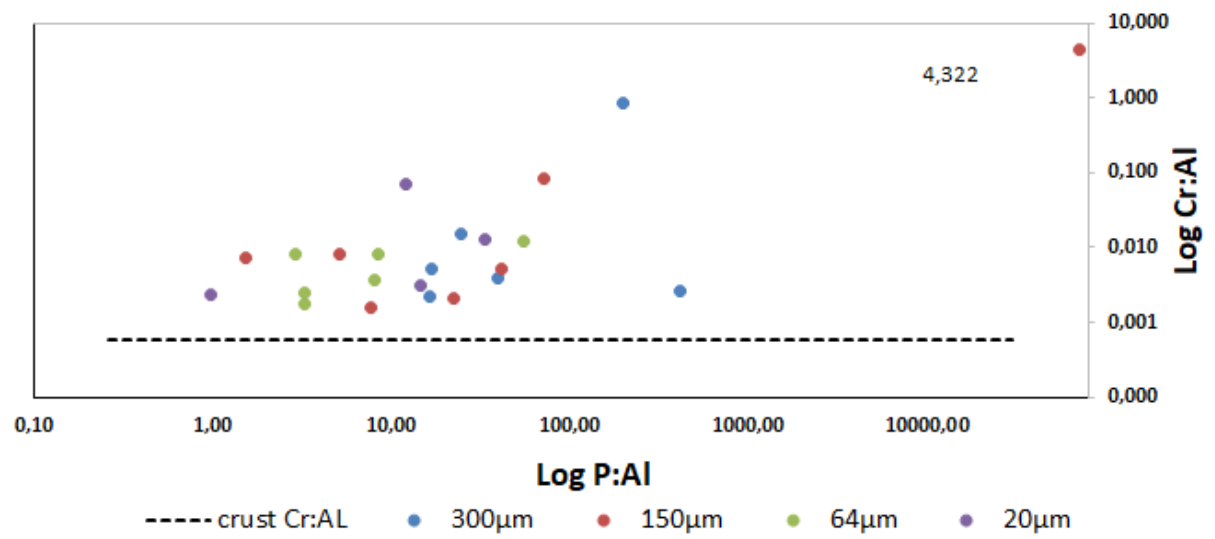
Na figura 4, é apresentada a razão M:Al/ P:Al nas frações planctônicas em relação a concentração média presente na crosta, que serve para identificar a origem dos metais conforme proposto por Ho *et al.* (2007). Os resultados ilustrados na figura demonstraram razões acima da razão média da crosta, isso indica um enriquecimento dos metais (Cr:Al; Cd:Al; Mn:Al; Zn:Al; Ni:Al; Cu:Al, e As:Al) diante de todas as malhas planctônicas. Nesse sentido, é possível inferir que esses elementos advêm de fontes biogênicas/antropogênicas para a comunidade. Além disso, dentre os metais com razões acima da crosta como Cr: ($R^2 = 0,96$), Zn ($R^2 = 0,99$), Ni ($R^2 = 0,98$), Fe ($R^2 = 0,97$), Ti ($R^2 = 0,99$) e As ($R^2 = 0,99$) apresentaram linearidade, isso implica que estiveram em concentrações intracelulares no fitoplâncton e zooplâncton.

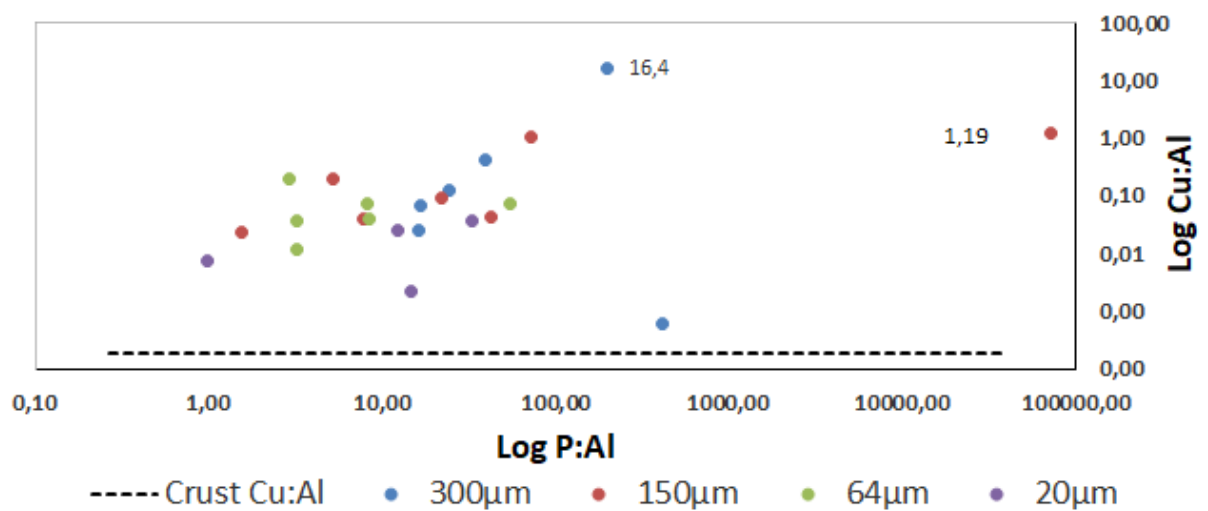
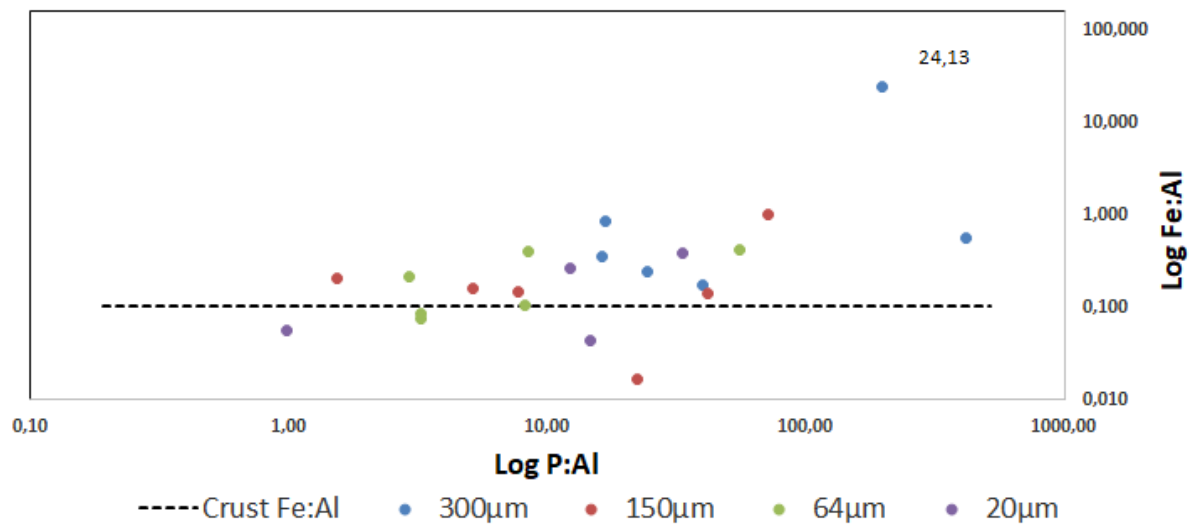
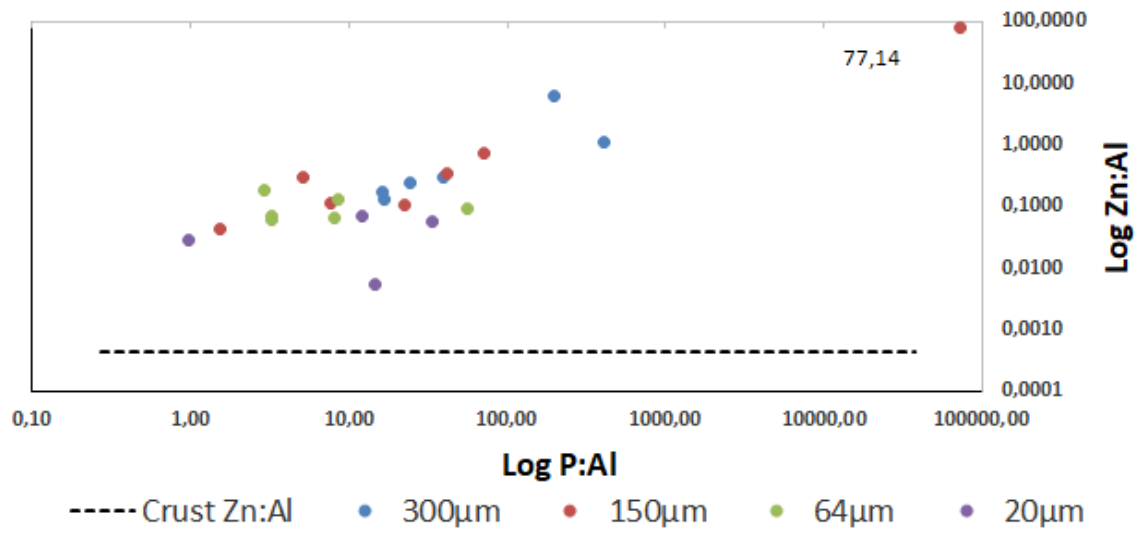
No entanto, razões do Fe e Ti demonstraram estarem inferiores à razão média da crosta isso implica em que neste momento fontes litogênicas destes metais foram predominantes para a cadeia trófica marinha no SRCF (Figura 4). Esta ocorrência foi evidente durante as campanhas de Agosto ($>20 \mu\text{m}$), Setembro (>64 e $>20 \mu\text{m}$) e Outubro (>150 e $>64 \mu\text{m}$) para o Ferro, e unicamente em Outubro ($>64 \mu\text{m}$) para o Titânio. Estes eventos ocorreram durante as estações Inverno e Primavera, respectivamente.

Desta forma, a origem dos metais no SRCF demonstra que os metais advêm de fontes biogênicas/antropogênicas e litogênicas simultaneamente para a comunidade. Apesar de que momentaneamente, as fontes tornam-se predominantes em relação a outra. As maiores razões foram encontradas no zooplâncton ($<150 \mu\text{m}$) durante a campanha de Março (Figura 3 e 4) sobre um domínio da ACAS e AT (Figura 2). Isso provavelmente deve-se ao fornecimento de metais por intermédio de fontes biogênicas/antropogênicas associado a ressurgência costeira.



Figura 3 - Concentração de metais na comunidade planctônica durante as campanhas peso seco(µg/g)





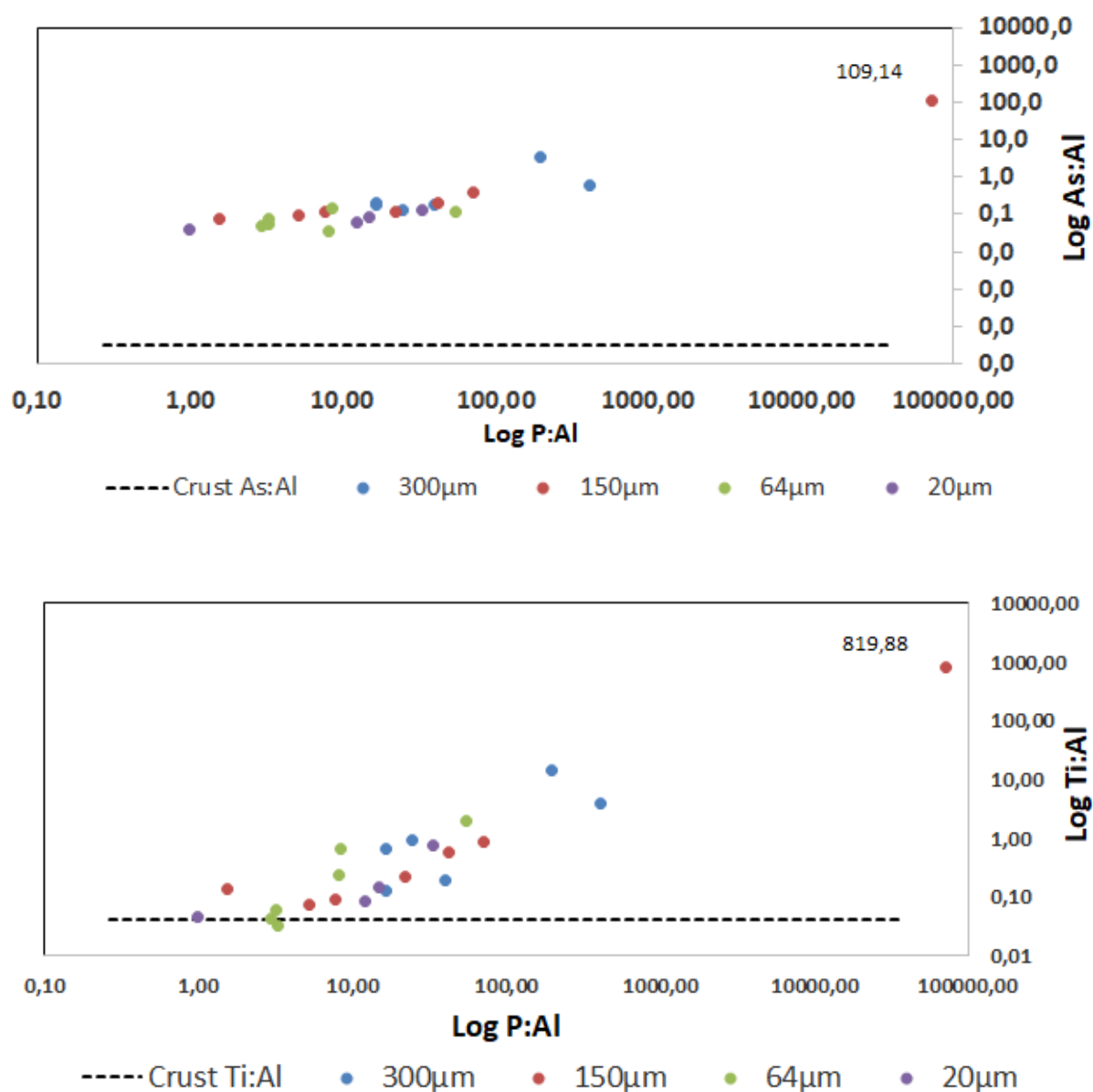


Figura 4 - Al-normalizado com os metais em relação a razão P:Al em comparativo a média da crosta. Crosta M:Al (Cr:Al = 0,0006; Mn:Al = 0,006; Cd:Al = 5×10^{-7} ; Zn:Al = 0,0004; Fe:Al = 0,3; Ni:Al = 0,0003; Cu:Al = 0,0002; As:Al = 3×10^{-5} ; Ti:Al = 0,04 µg/g). Fonte: Rudnick & Gao (2003).

5.2 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS SAZONAL:

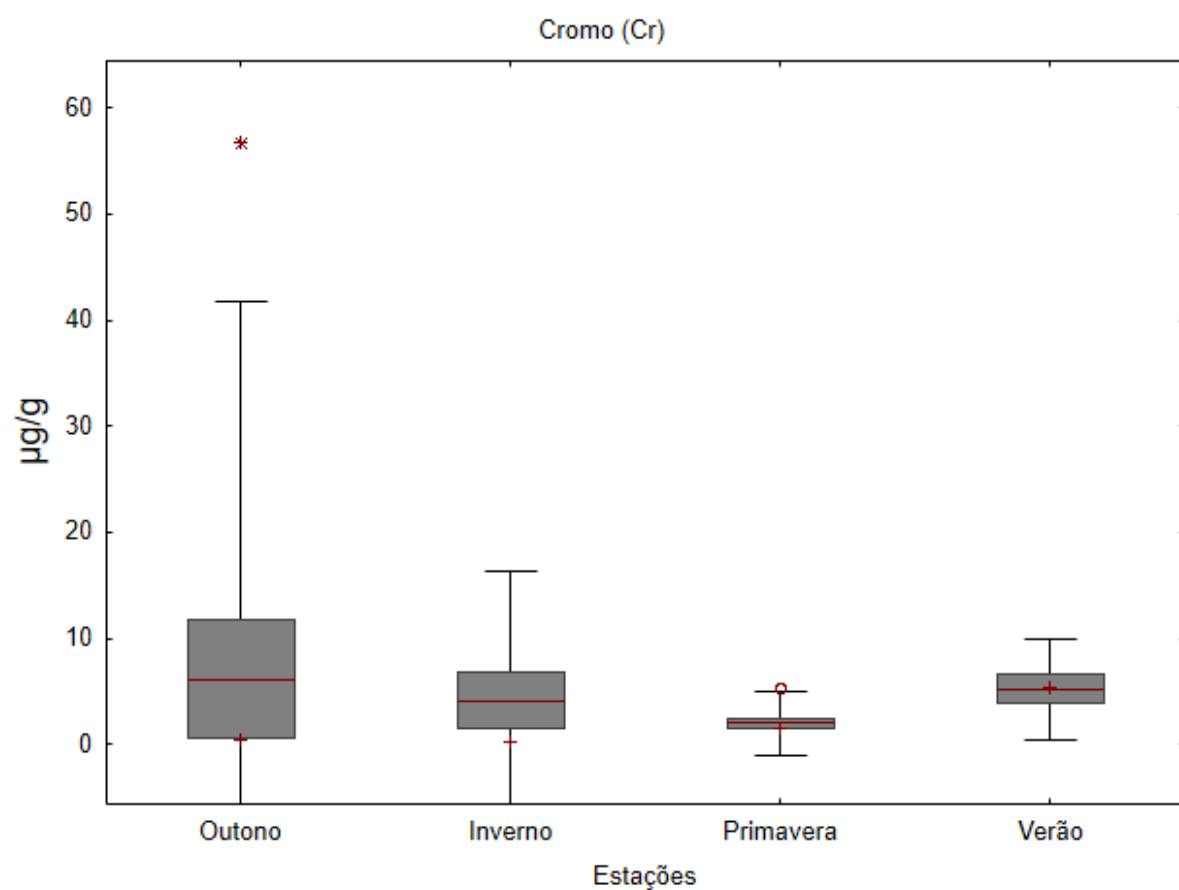
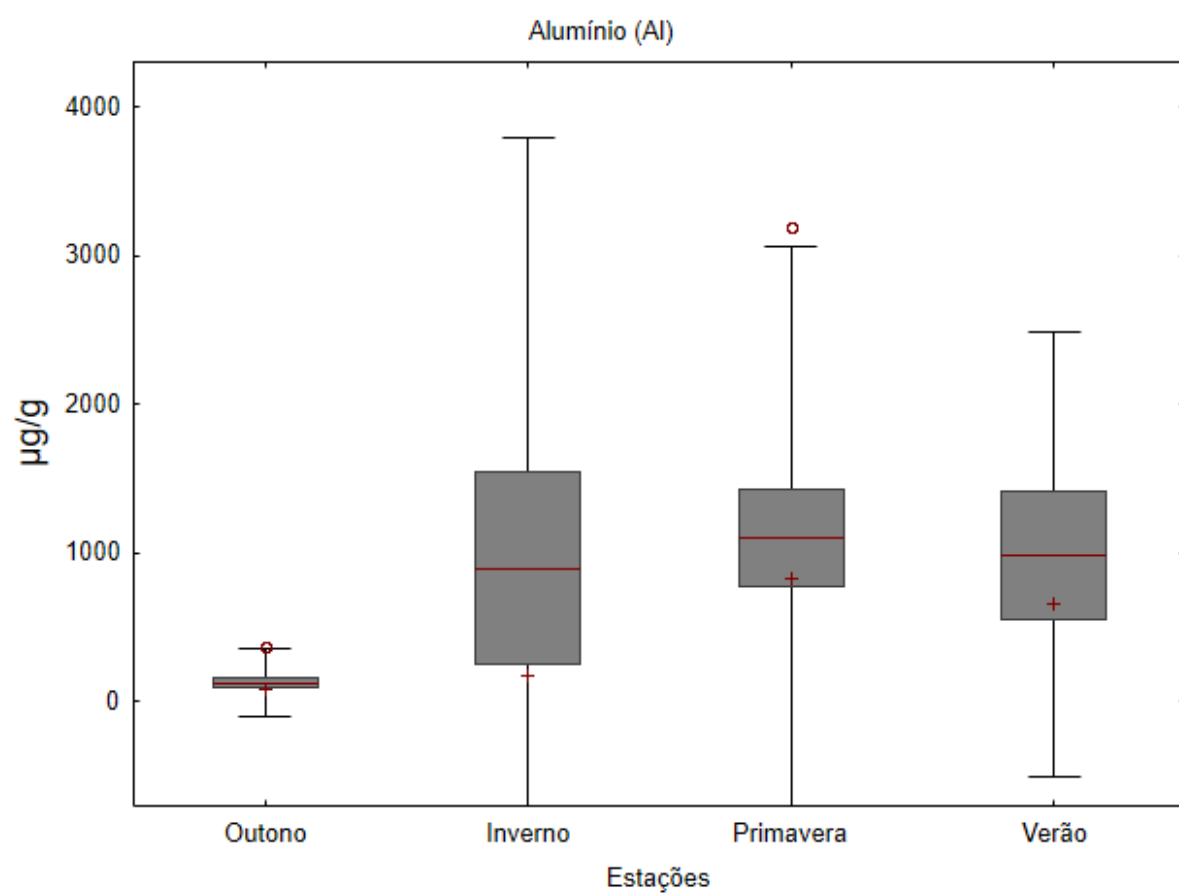
5.2.1 Estações do ano

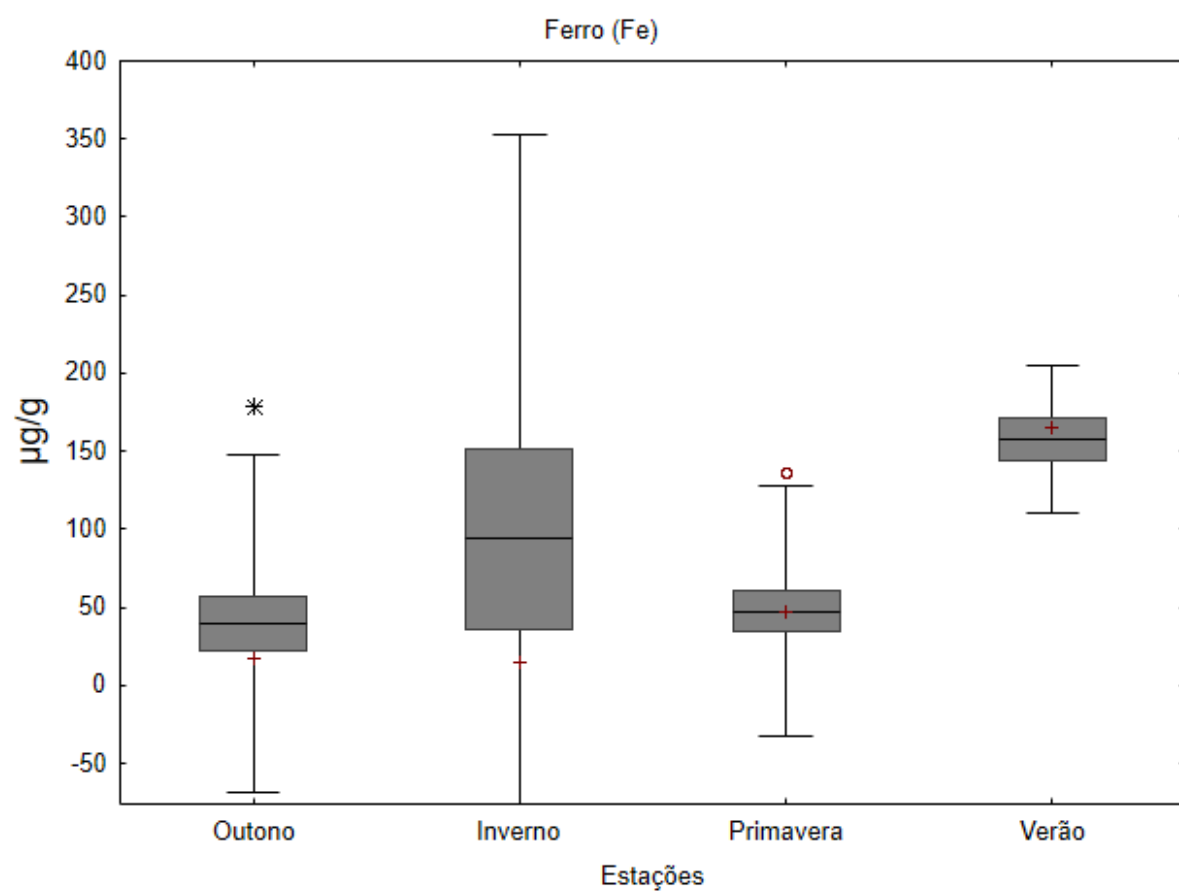
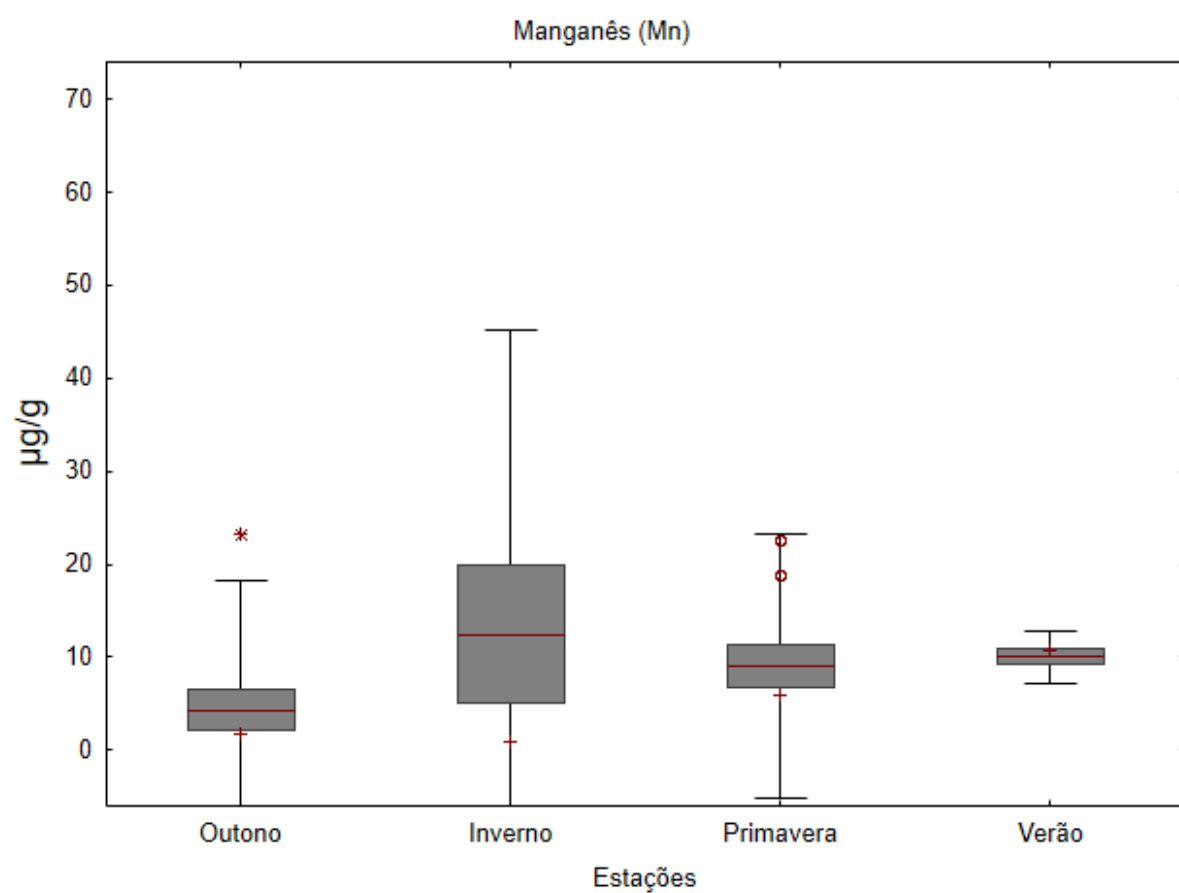
Os metais apresentaram concentrações médias variando entre 0,003 para o Níquel a 3435 µg/g para o Alumínio. O Al foi o metal com a maior concentração ao longo das estações climáticas seguido pelo Fe > Zn > Ti > Cu > As > Mn > Cr > Cd > Ni.

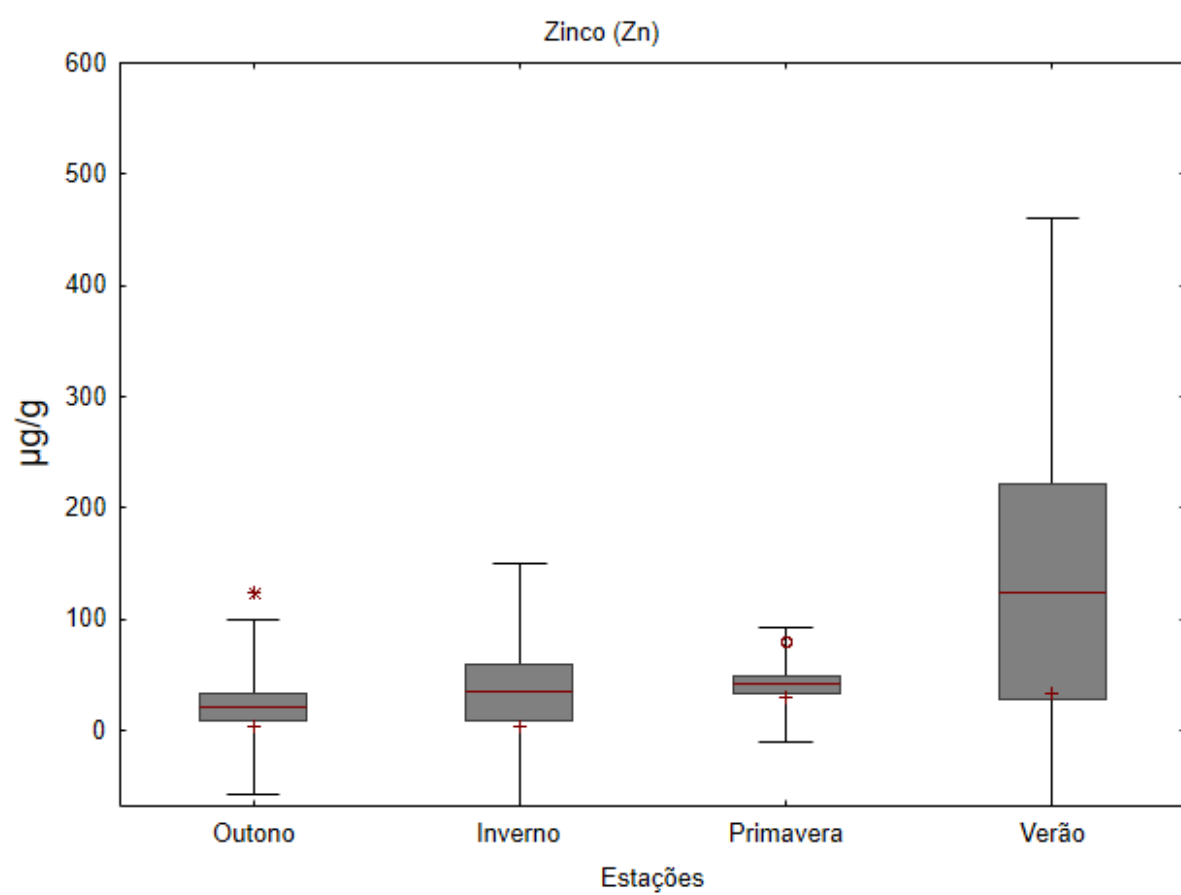
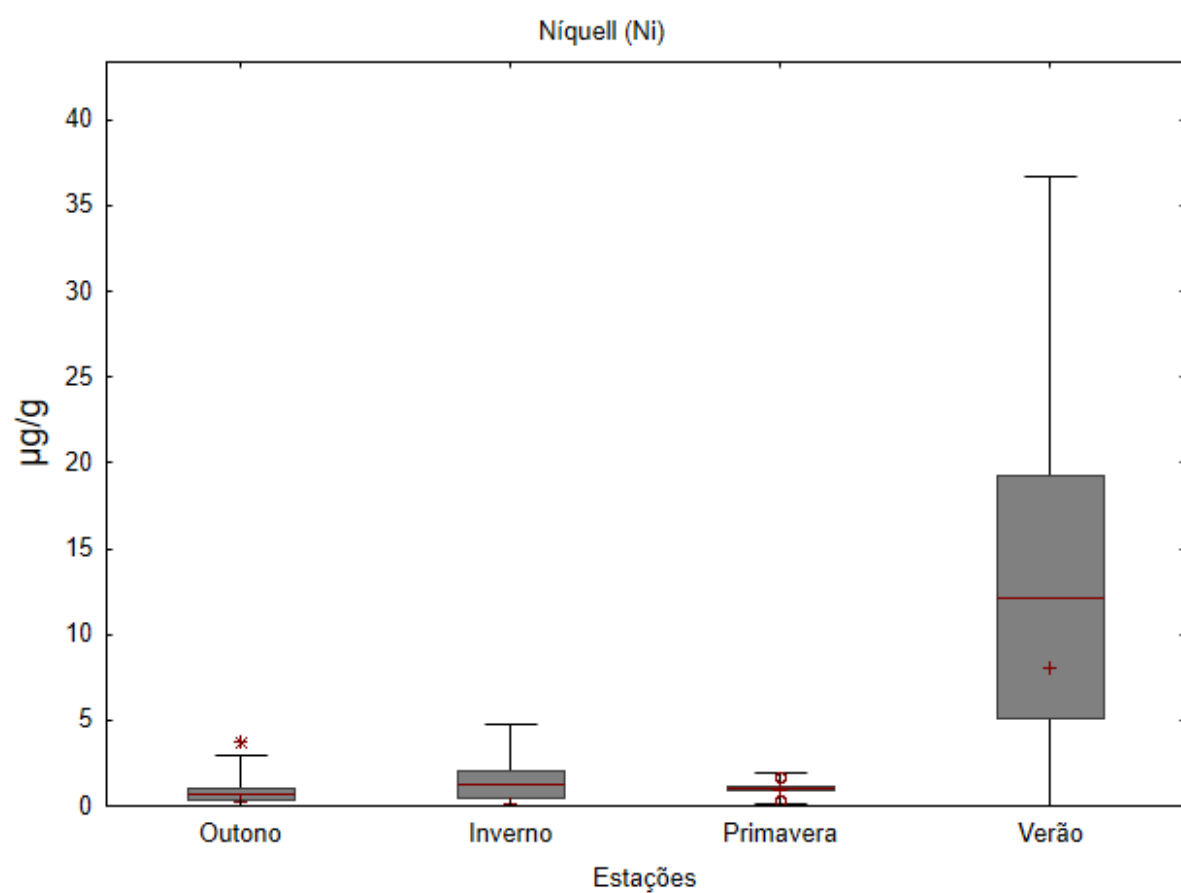
No Outono, mais precisamente nas campanhas de Março a Maio sobre um maior domínio da Água Costeira (Figura 2), os metais estiveram em menores concentrações em todas as malhas planctônicas em comparação a outras campanhas, exceto Cromo e Titânio em toda a comunidade planctônica, Cádmio ($0,09 \mu\text{g/g}$) e Cobre ($0,003 \mu\text{g/g}$) para o fitoplâncton e zooplâncton, respectivamente (Figura 5 e 6). Isto sugere a redução das fontes de metais advento de uma maior incidência de ventos de SO que impulsiona a subsidência de massas d'água "downwelling" comuns neste período. No outono, apenas um ponto de coleta apresentou predominância da ACAS e AT.

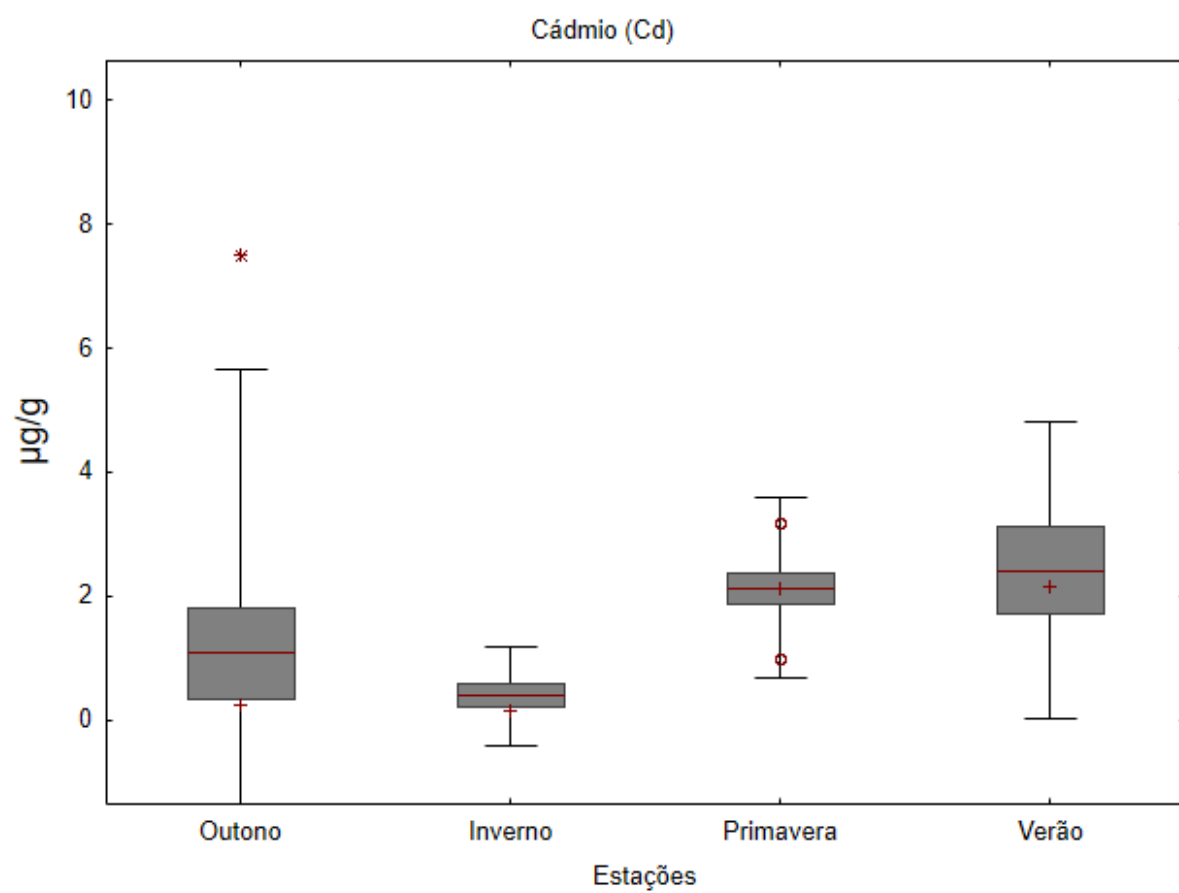
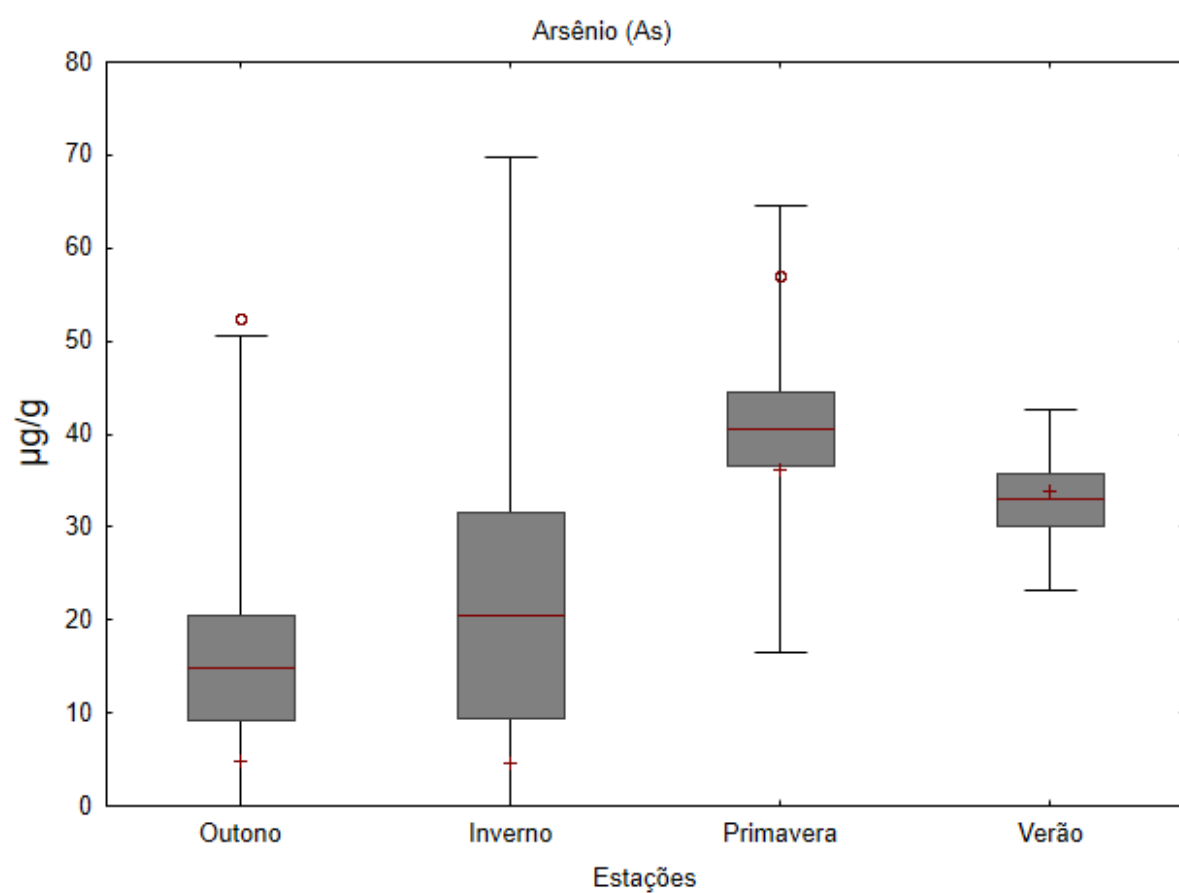
Durante o inverno, ocorreu uma ampla intrusão da ACAS em uma única campanha, e domínio da AT nas demais durante a mesma estação climática (Figura 2). Foram encontradas as maiores concentrações de metais no zooplâncton dentre as demais estações sazonais, exceto para o Cd ($2,4 \mu\text{g/g}$) em que os máximos foram encontrados na primavera-verão. Por outro lado, a ocorrência de ventos de SO e instabilidade na CB permitiu maior acesso da comunidade planctônica aos metais durante o inverno (Figura 5 e 6).

Nas estações de primavera-verão, há maior precipitação atmosférica e intensidade nos ventos do quadrante NE, isto torna a ressurgência mais intensa e frequente. Além disto, ocorre um maior aporte continental oriundo da Baía de Guanabara, e rio Paraíba do sul. Desta forma, as concentrações médias de metais como: Al ($1075,5 \mu\text{g/g}$), Cu ($41,52 \mu\text{g/g}$), As ($38,6 \mu\text{g/g}$), Ni ($3,8 \mu\text{g/g}$) atingiram seus máximos durante este período unicamente na malha fitoplânctônica, enquanto os metais Zinco (zooplâncton: $58 \mu\text{g/g}$; fitoplâncton: $62 \mu\text{g/g}$) e Cádmio (zooplâncton: $2,4 \mu\text{g/g}$; fitoplâncton: $2,2 \mu\text{g/g}$) (Figura 5 e 6).









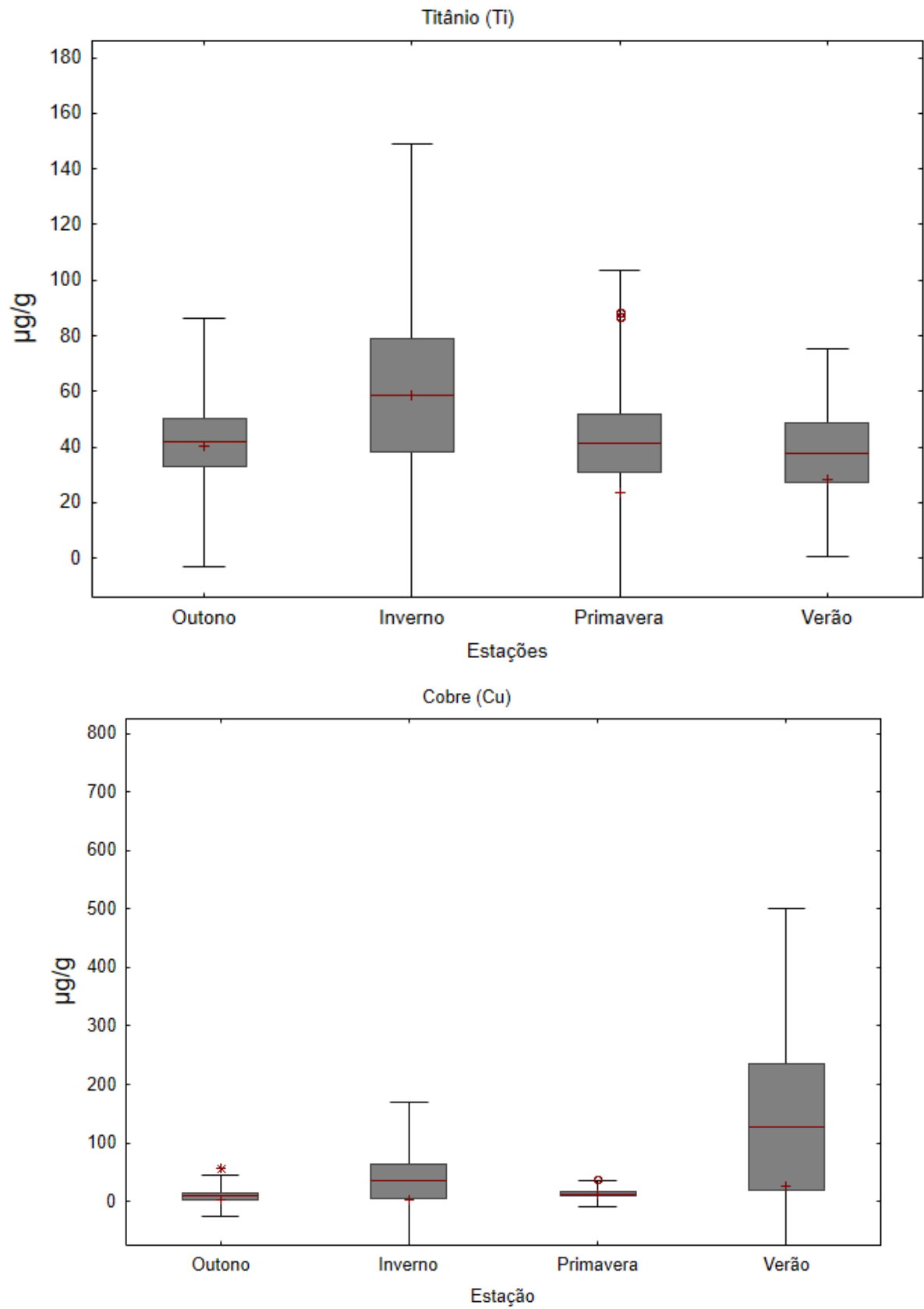
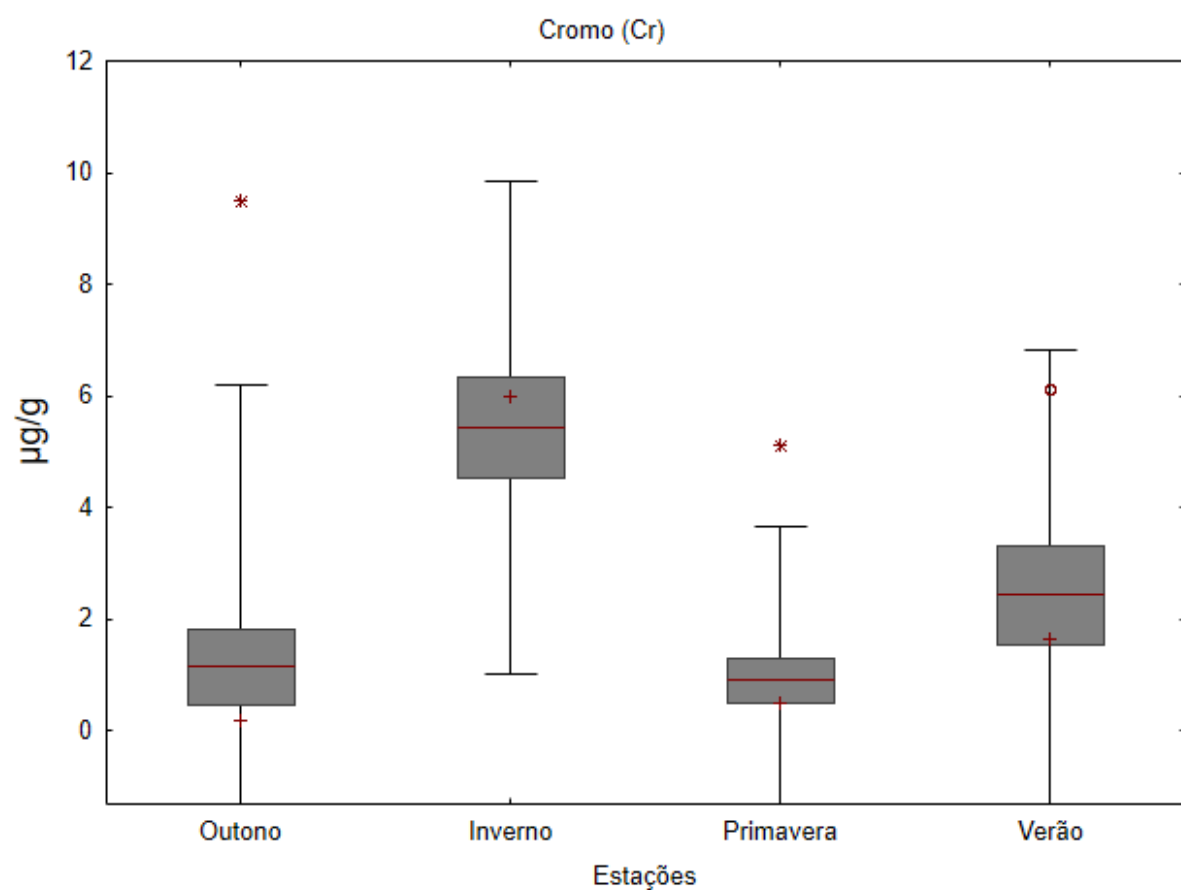
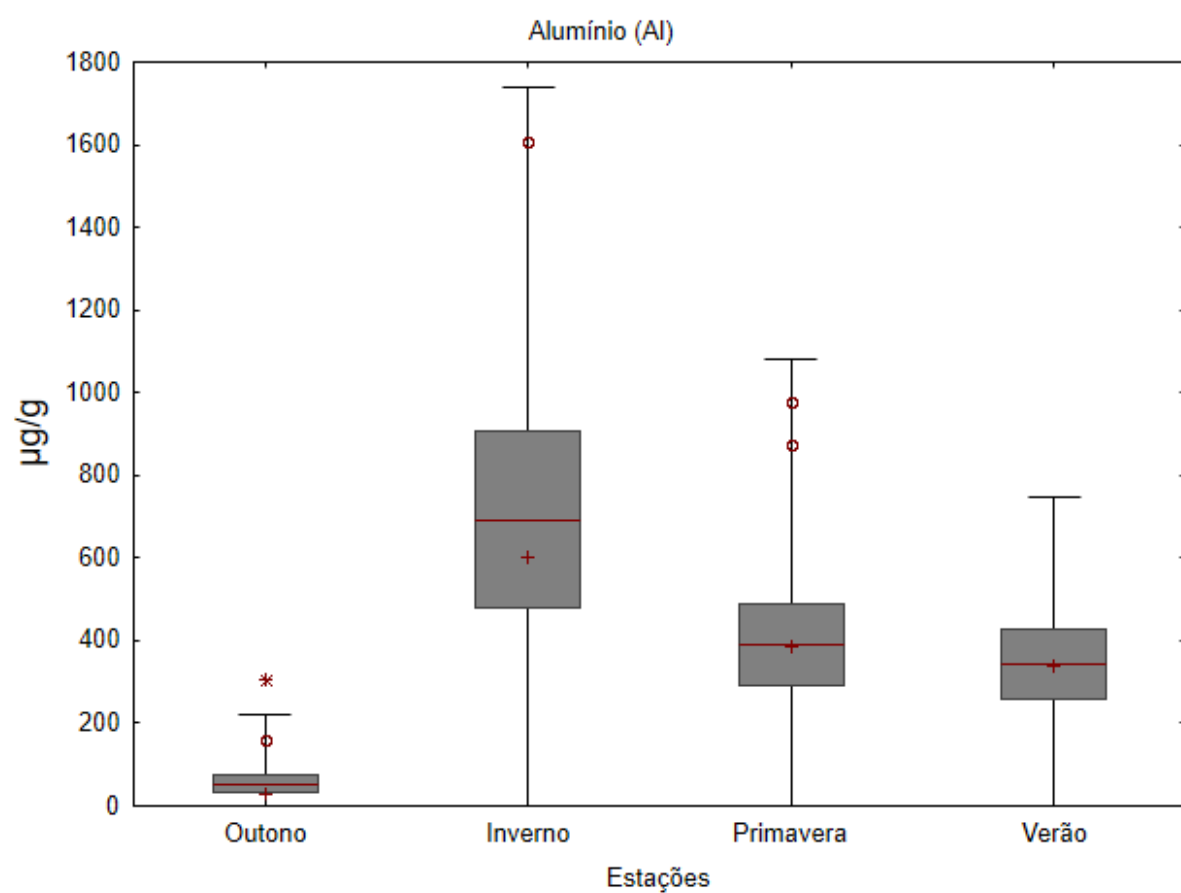
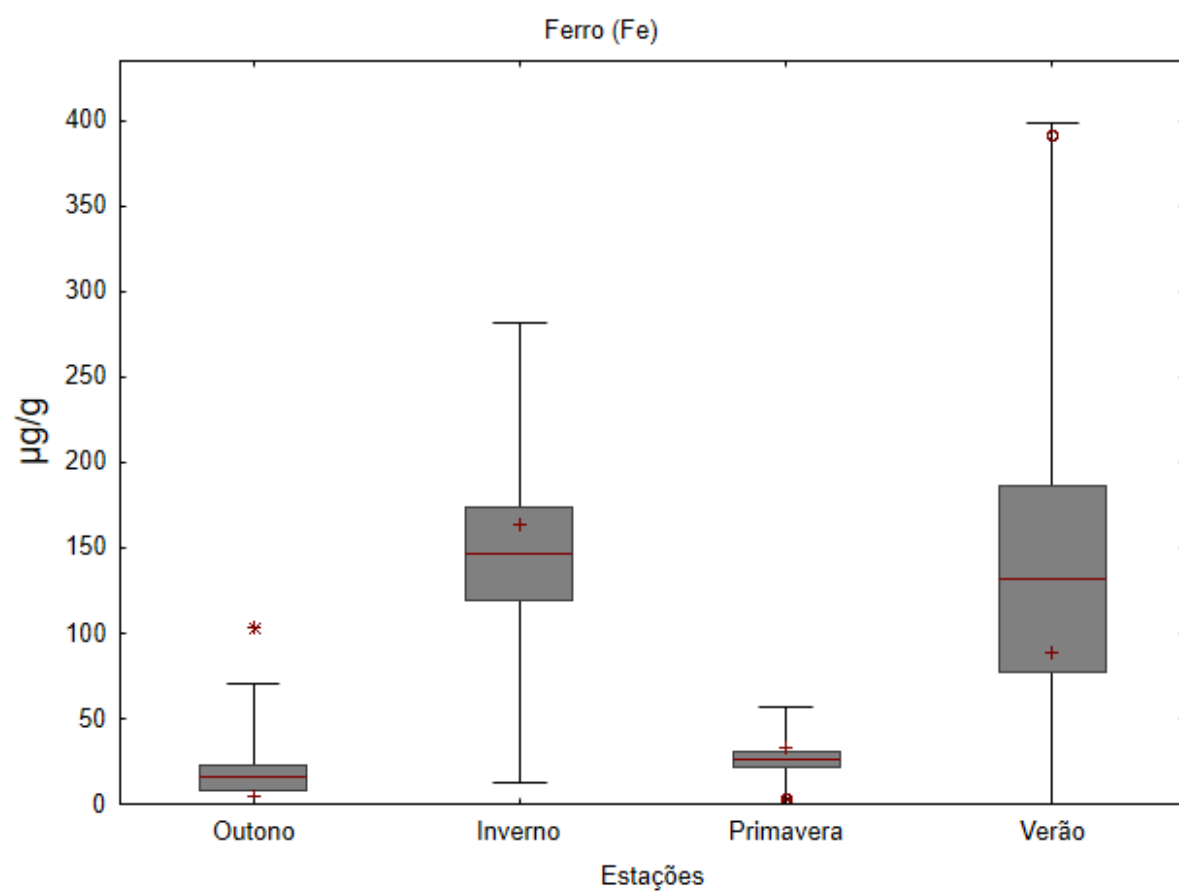
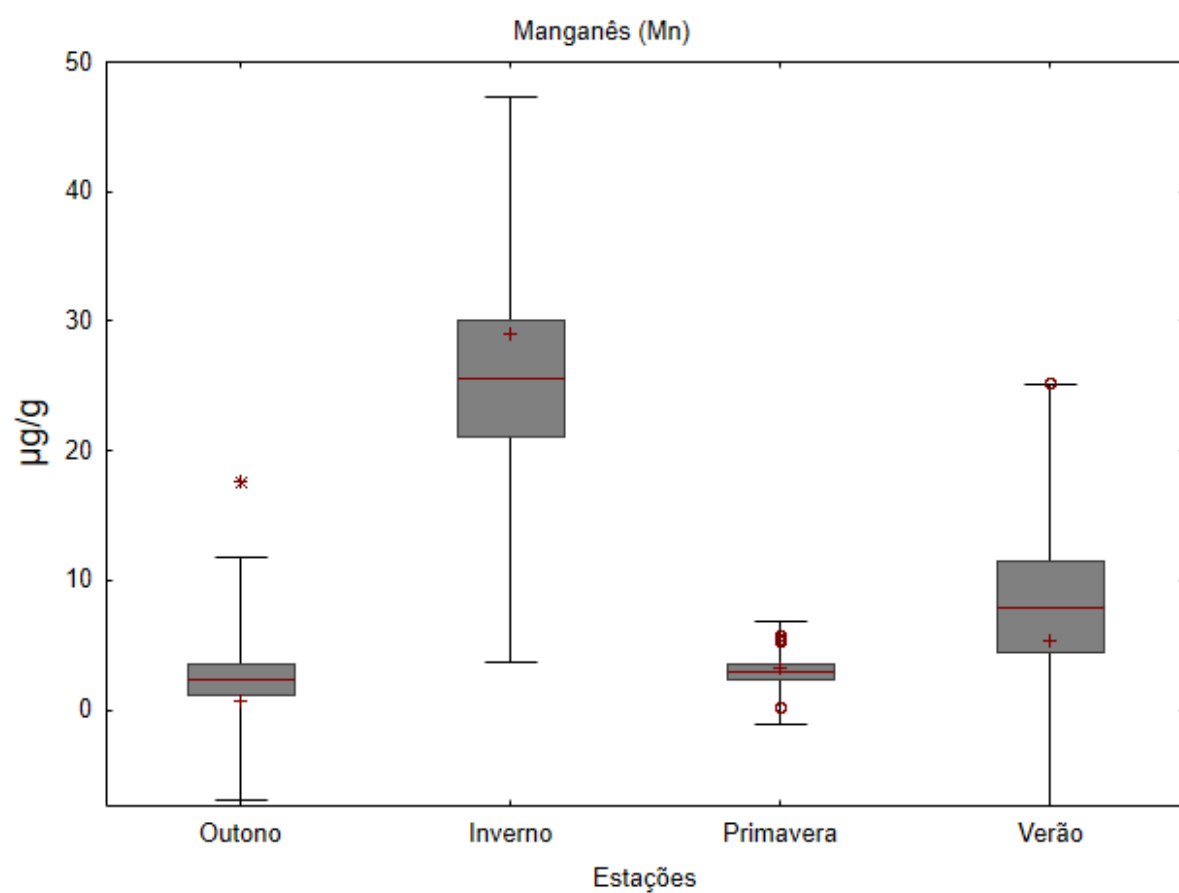
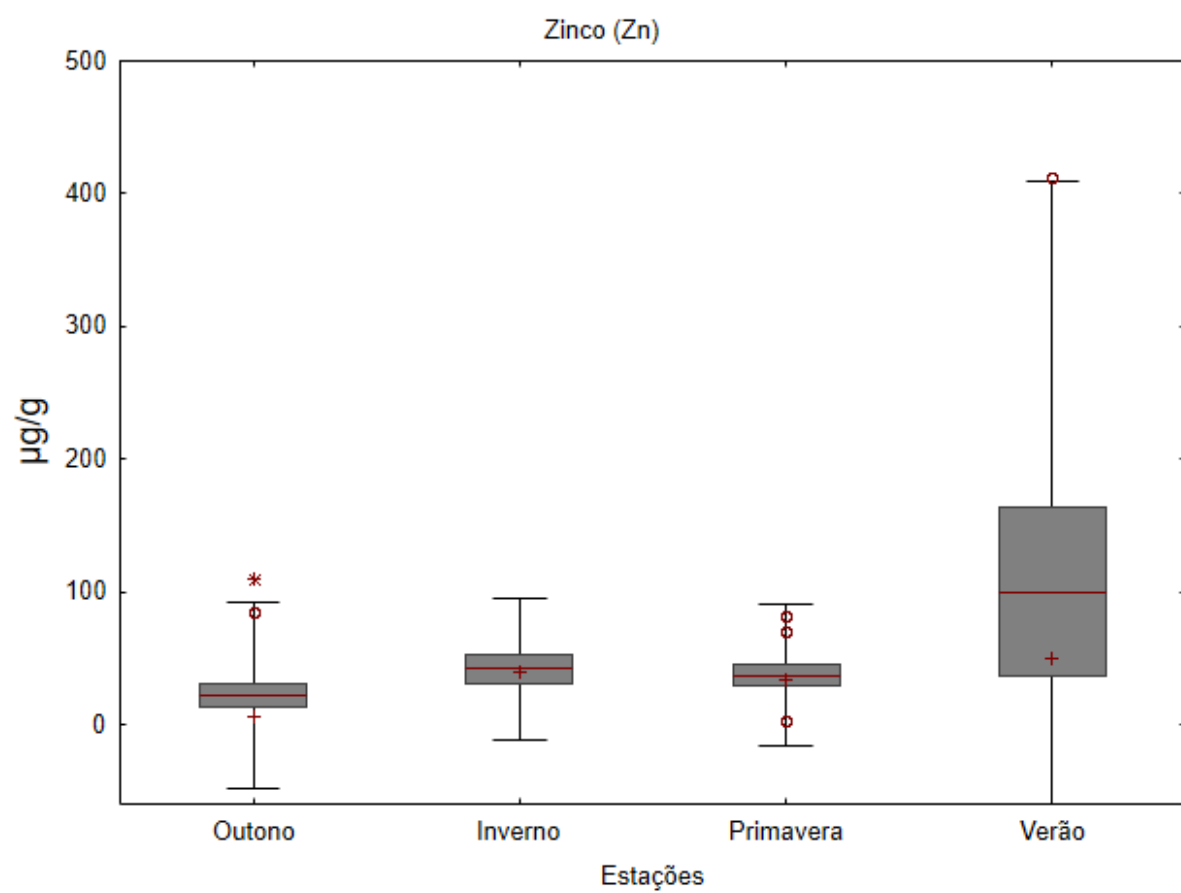
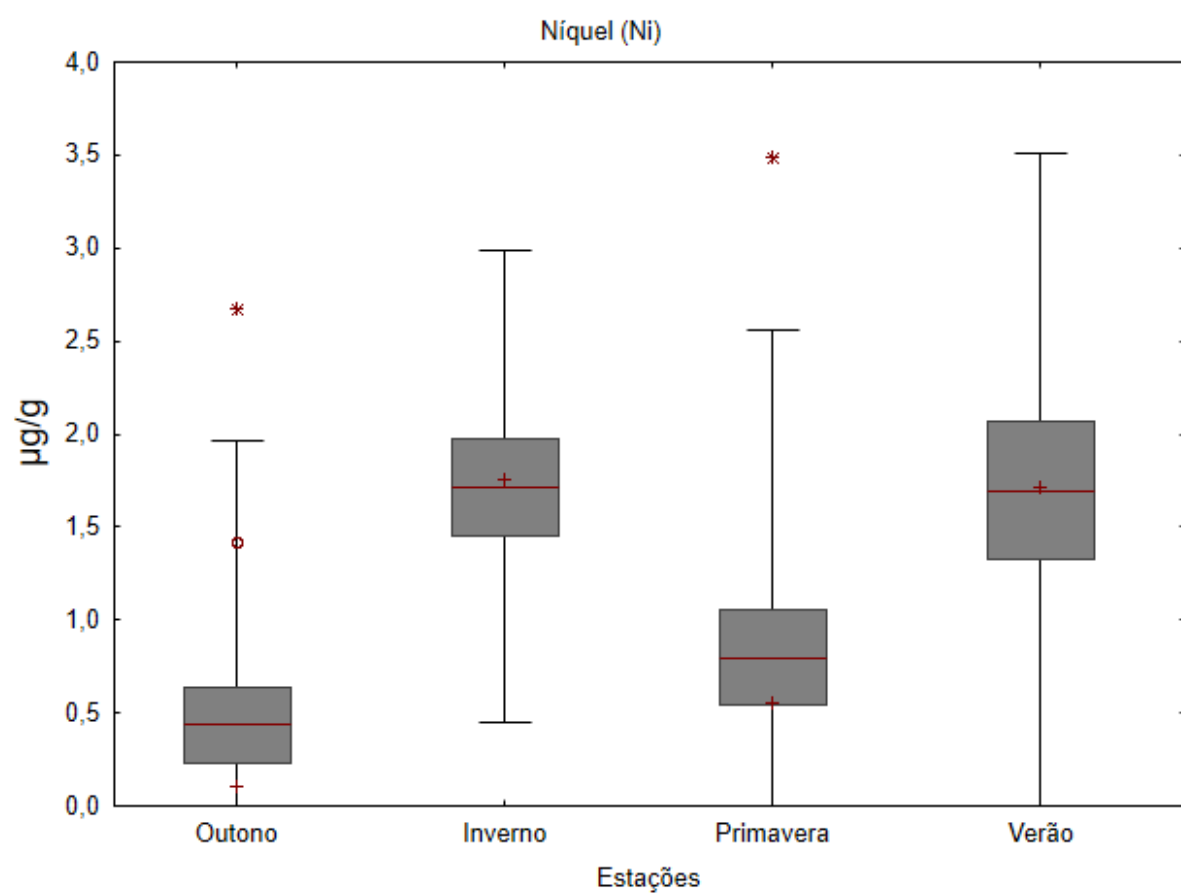
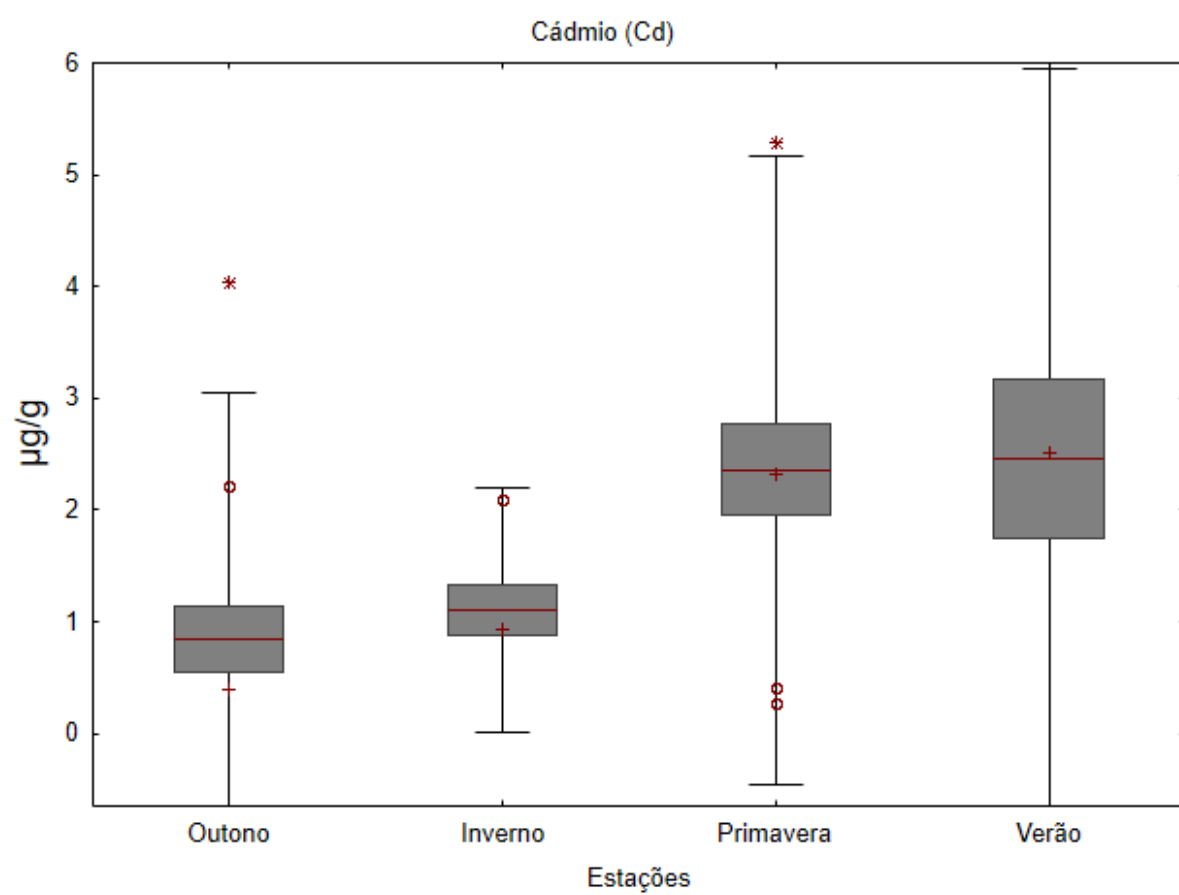
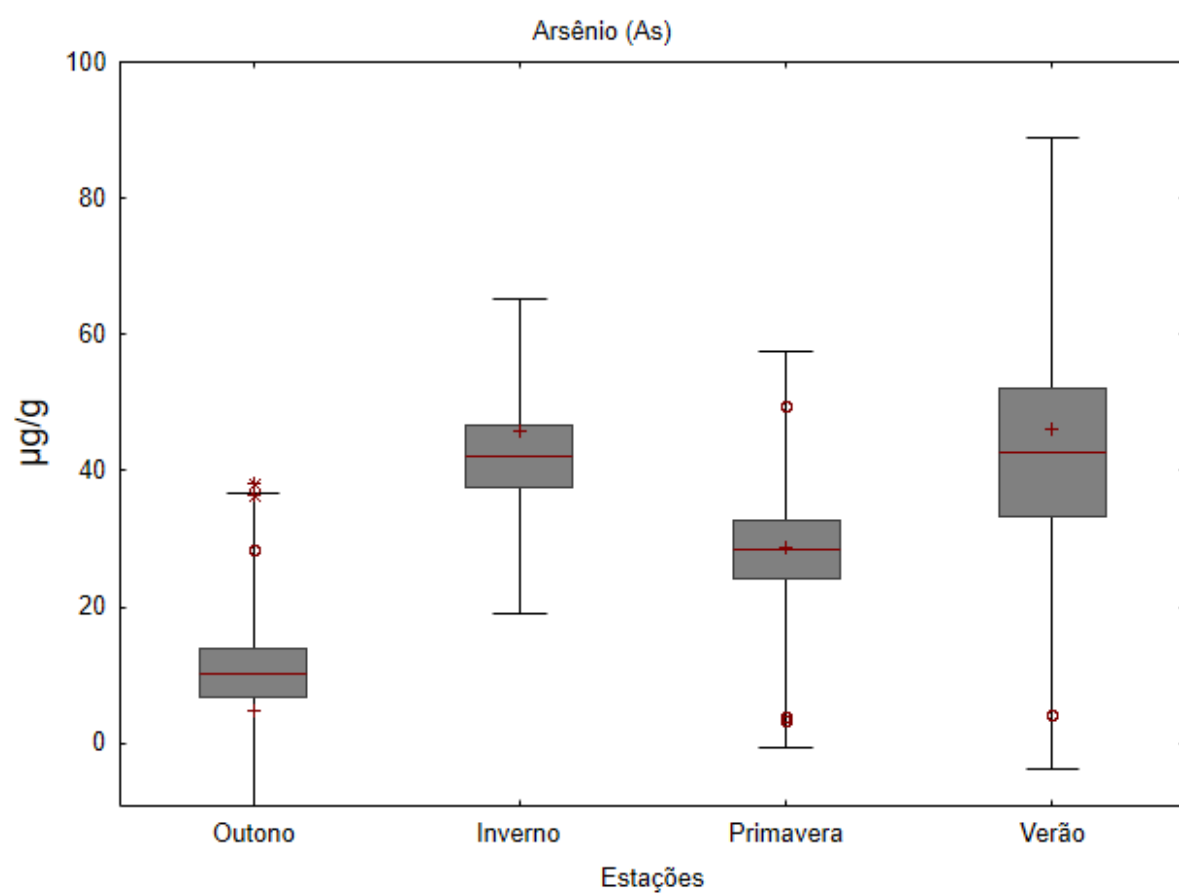


Figura 5 - Concentração média ($\mu\text{g/g}$) peso seco dos metais no fitoplâncton em cada estação climática









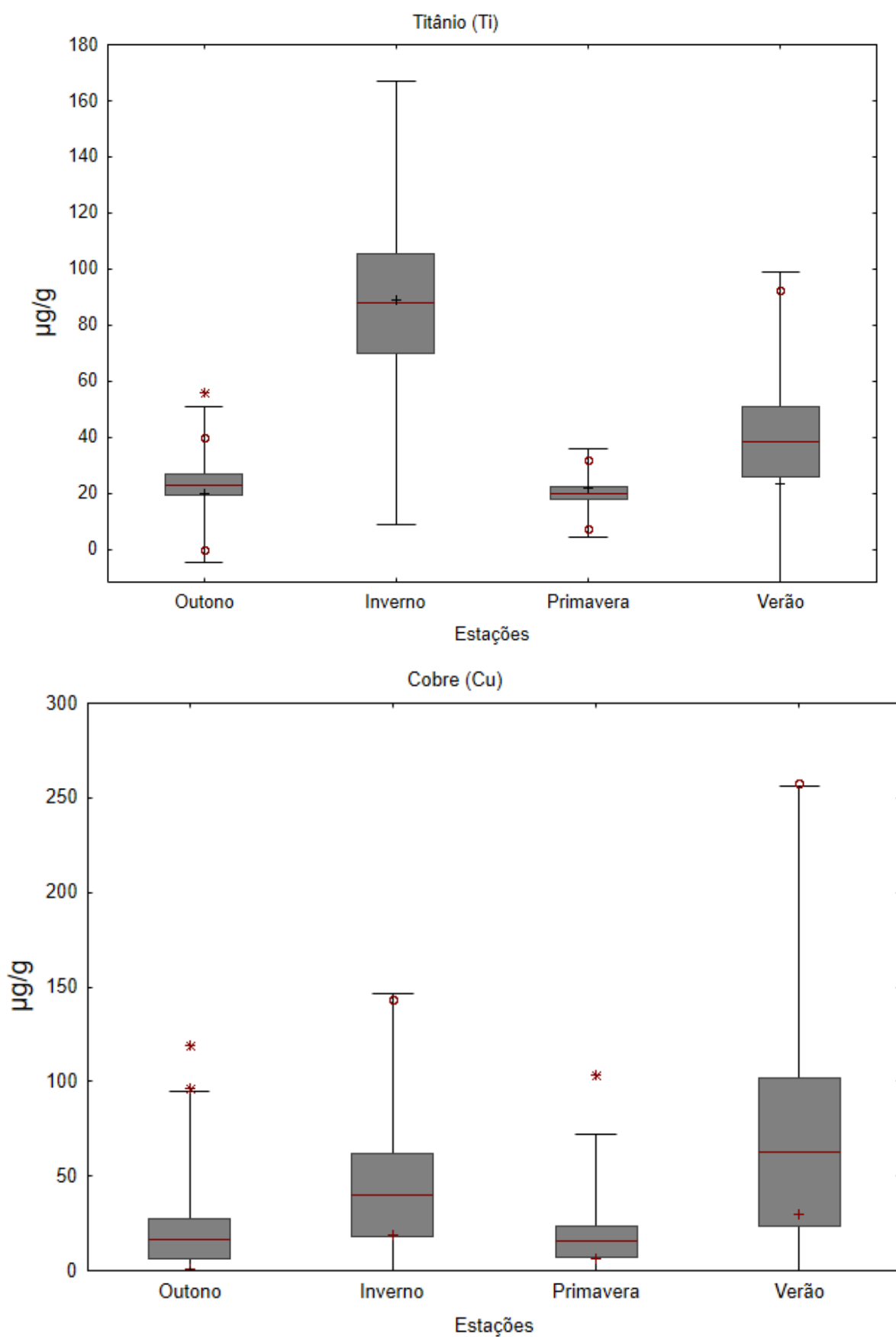


Figura 6 – Concentrações médias ($\mu\text{g/g}$) zooplâncton nos metais nas estações climáticas

5.3.2 Influência da Composição taxonômica da comunidade planctônica na distribuição de metais

5.3.2.1 Zooplâncton (> 300 e $> 150 \mu\text{m}$)

Na figura 7, a abundância relativa do zooplâncton ($> 300 \mu\text{m}$) permitiu observar uma variedade de espécies em relação a cada massas d'água dominante. A espécie *Penilla avirostris* foi amplamente abundante na presença da ACAS e AT durante o mês de Agosto e em uma única campanha de Setembro (Inverno-Primavera). Além disto, nas demais campanhas deste mês as espécies da ordem Dolliolida foram abundantes, e registrou as maiores densidades de organismos (Figura 8).

Durante o período de maior incidência do fenômeno da ressurgência (Primavera-verão), especificamente na campanha de Março sobre o domínio da ACAS, houve uma grande abundância de ovos de peixes e menor número de táxons registrados (Figura 7). Por outro lado, a abundância de espécies caracterizadas como “Outros” (Anexo A) durante as campanhas de Dezembro e uma única campanha de Março, indica uma grande hidrodinâmica sobre a representatividade da AT no SRCF.

Com relação as abundâncias do zooplâncton $> 150 \mu\text{m}$ (Figura 9), houve uma maior expressividade das espécies da família *Paracalanidae* em massas d'água como: AT (Abril), AC (Maio) e ACAS (Outubro), alcançando picos de densidade (6776 ind.m^3) nas campanhas de Maio (figura 10). Além disso, especificamente a espécie *Paracalanus parvus* esteve presente juntamente com as espécies da mesma família em termos de abundância. Os maiores percentuais de abundância da classe *Appendicularia* ocorreu durante o mês de Abril e Agosto sobre a presença da AC e ACAS, respectivamente.

A respeito das intrusões da ACAS, principalmente durante as campanhas de Agosto e Setembro, foi possível identificar uma ampla mistura de massas d'água inseridas em uma diversidade de táxons como: *Penilla avirostris*, *Dolliolida* e espécies da família dos *Paracalanidae*. Neste contexto, as campanhas alcançaram os maiores picos de densidade na malha de $150 \mu\text{m}$ ($> 12000 \text{ ind.m}^3$) (Figura 9 e 10). Esta ampla dinâmica de massas d'água refletiu na composição da abundância de espécies, haja vista que o grupo denominado como “Outros” (Anexo B) alcançou as maiores representatividade durante a campanha de dezembro (verão), e simultaneamente registrou os menores valores de densidade.

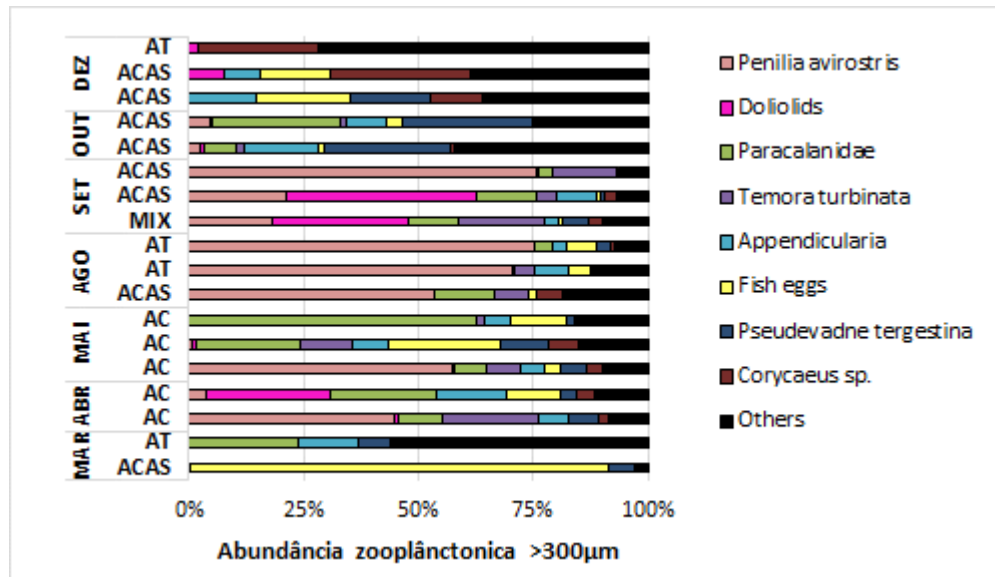


Figura 7 - Abundância relativa do zooplâncton (>300 µm) em relação as massas d'água durante as campanhas

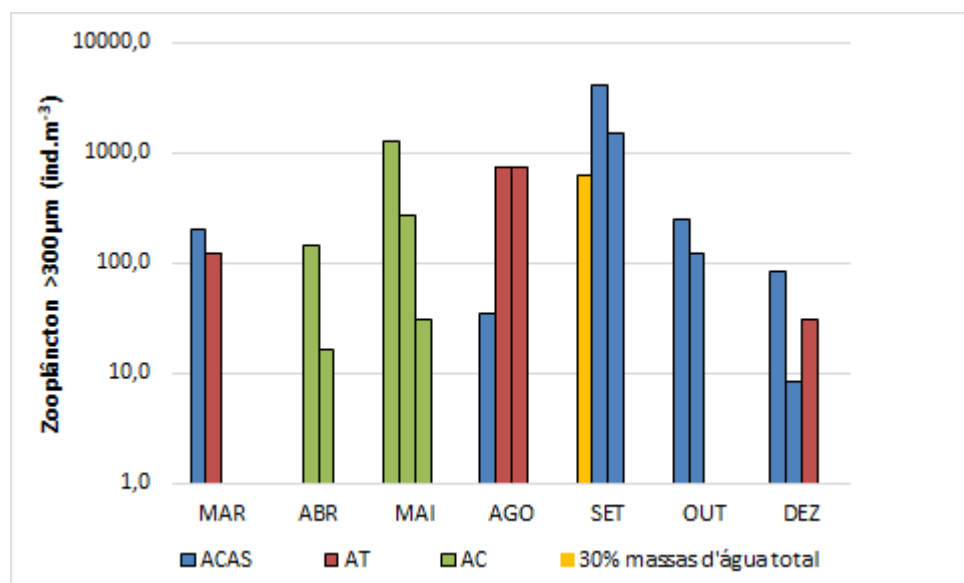


Figura 8 - Densidade zooplâncton >300 µm

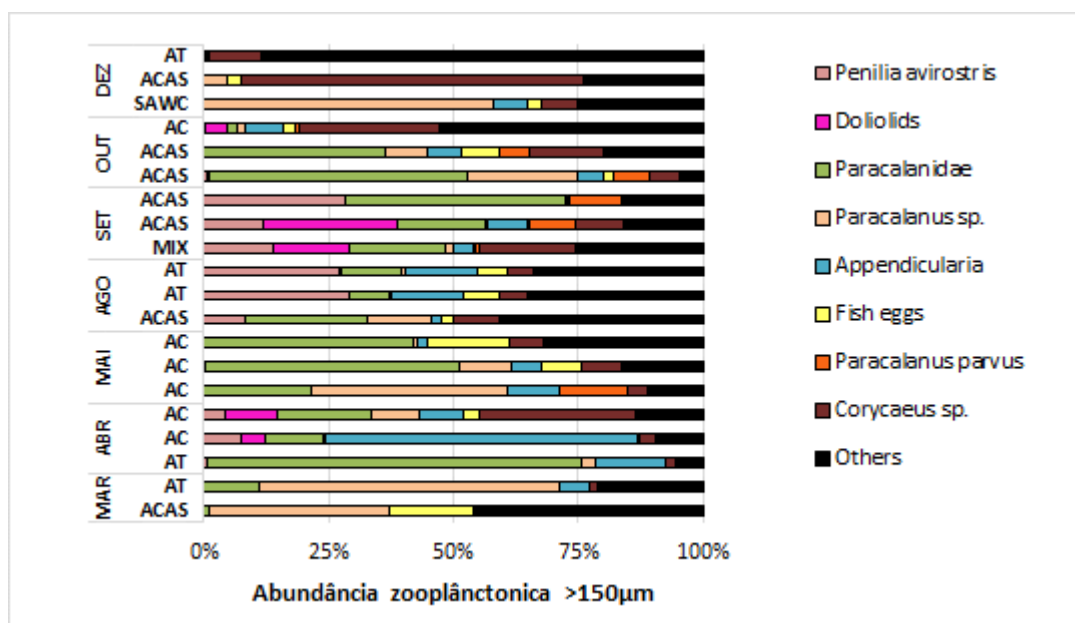


Figura 9 - Abundância relativa do zooplâncton (>150 µm) em relação as massas d'água durante as campanhas

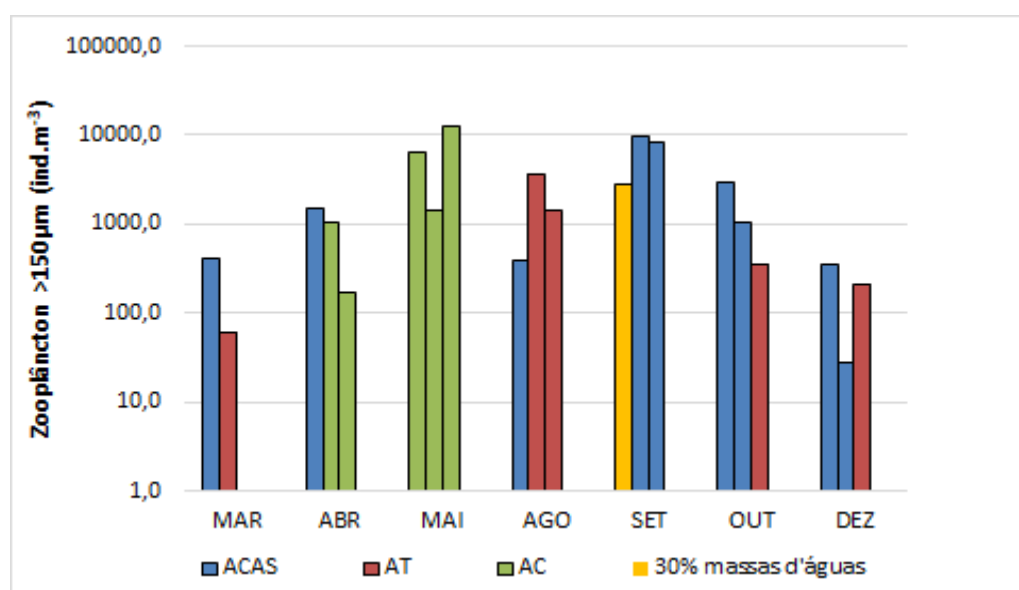


Figura 10-Densidade zooplâncton >150 µm

Para observar as relações com metais no zooplâncton em ambas as malhas (300 e 150 µm), a análise fatorial gerada obteve 4 autovetores (>1) representando 78% da variância total. As cargas fatoriais (*Loadings*) foram transformadas pela rotação *Varimax* e são apresentadas na Tabela 1 com seus respectivos metais. Dessa forma, na Tabela 2 indicativos aos scores foi acrescentada o táxon mais abundante de acordo com cada campanha e coleta, a fim de ilustrar qual espécie possui maior representatividade e contribuição no acúmulo de metais nos seus tecidos intra/extracelulares.

O Fator 1 explicou 31,2% da variância total (Tabela 1), com destaque para os metais positivamente associados como Cr, Mn e Fe que estiveram em maior concentração nas amostras com abundância de *Penilla avirostris* e “Outros” nas campanhas de Maio (outono) e Agosto (inverno), respectivamente. Os metais negativamente associados como: Zn, As e Cd estiveram relacionados as espécies e grupos taxonômicos como *Paracalanidae*, *Penilla avirostris*, *Paracalanus sp*, Ovos de peixe e “Outros” durante as campanhas de Março e Outubro.

O Fator 2 explicou 23,5% da variância total, a associação das cargas fatoriais positivas foram representadas pelos metais Mn, As e Ti agregados aos táxons e/ou grupos dominantes como *Ovos de peixe*, *Outros*, *Penilla avirostris*, *Paracalanus sp* e *Paracalanidae* durante as campanhas de Março, Maio e Dezembro (Tabela 1 e 2). Por outro lado, as associações negativas estiveram representada pelo Cobre alcançando as maiores concentrações nas amostras com abundância dos taxon *Corycaeus sp*, *Outros*, e *Paracalanidae* presente nas campanhas de Maio e Dezembro durante as estações Outono e Verão, respectivamente (Tabela 1 e 2). Dessa maneira, isso reflete a elevada dinâmica de espécies atrelada a mudanças nas configurações sazonais da região.

O terceiro fator teve uma explicação de 13,17% da variância total, a carga fatorial positiva esteve representada unicamente pelo Cr e Ni, onde suas maiores concentrações foram encontradas nas amostras com abundância dos táxons *Paracalanidae* e *Pseudodanella tergestina* e no agrupamento “Outros” durante as campanhas de Maio e Outubro, respectivamente. Além disso, as associações negativas tiveram destaques apenas do Ferro, em que suas concentrações estiveram amplamente associadas aos grupos Ovos de peixe e “Outros” nos meses de Março e Outubro, respectivamente. Por fim, o fator 4 apresentou uma explicação de 10,9% da variância total, o Ferro foi o único que esteve positivamente associado e sendo mais representativo nas amostras com abundância dos táxons *Penilla avirostris*, *Paracalanus sp* e *Paracalanidae* presentes nas campanhas Março, Maio e Agosto. Em termos de associações negativas, apenas o Alumínio foi o mais representativo e esteve presente em termos de concentrações nas amostras com abundância dos táxons *Penilla avirostris* e *Paracalanidae* durante as campanhas de Março e Outubro. (Tabela 1 e 2)

Tabela 1 - Cargas Fatoriais (*Loadings*) – *Varimax*. Os valores negritos destacam as maiores correlações dos autovetores das variáveis (metais) analisadas.

Componentes Principais	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Variância Total	31,2%	23,15%	13,17%	10,9%
Al	0,03	-0,05	-0,16	-0,97
Cr	0,57	0,30	0,55	0,22
Mn	0,56	0,59	0,03	0,34
Fe	0,48	-0,03	-0,53	0,49
Ni	0,15	-0,18	0,87	0,13
Cu	0,11	-0,89	0,02	0,10
Zn	-0,74	-0,04	-0,12	0,11
As	-0,69	0,47	-0,12	-0,18
Cd	-0,86	0,34	0,03	-0,06
Ti	-0,16	0,85	-0,08	0,14

Tabela 2 - Escores fatoriais dos 4 fatores gerados. Zooplâncton - Táxon (300 e 150 µm) mais representativo em termos de abundância em cada campanha(coleta)

(continua)					
Campanha malha(coleta)	Táxon mais abundante	1	2	3	4
MAR 300(1)	<i>Ovos de peixe</i>	-1,80	1,36	-2,14	0,85
MAR 150(1)	<i>Outros</i>	-0,51	1,66	-0,50	-0,60
MAR 300(2)	<i>Penillia avirostris</i>	-1,53	2,49	0,47	-1,52
MAR 150(2)	<i>Paracalanus sp.</i>	-1,21	1,59	0,82	3,65
ABR 150 (2)	<i>Appendicularia</i>	-0,53	-0,55	-0,42	-0,36
ABR 150 (3)	<i>Corycaeus sp</i>	0,00	-0,06	-0,24	-0,01
MAI 300 (1)	<i>Penilia avirostris</i>	1,24	0,39	0,03	0,22
MAI 150(1)	<i>Paracalanus sp.</i>	0,55	-0,06	-0,61	0,28
MAI 300 (2)	<i>Ovos de peixe</i>	-0,04	-1,15	0,23	0,08
MAI 150(2)	<i>Paracalanidae</i>	0,90	-0,64	0,84	1,27
MAI 300 (3)	<i>Paracalanidae</i>	-0,24	1,51	1,33	0,02
MAI 150(3)	<i>Paracalanidae</i>	-0,94	-0,81	0,51	0,32
AGO 150 (1)	<i>Outros</i>	1,65	0,32	-0,05	-0,18

(conclusão)					
Campanha malha(coleta)	Táxon mais abundante	1	2	3	4
AGO 300 (2)	<i>Penilia avirostris</i>	1,03	-0,23	0,54	2,86
AGO 150 (2)	<i>Outros</i>	2,05	0,71	0,07	-0,49
AGO 300 (3)	<i>Penilia avirostris</i>	1,57	0,24	0,02	-0,48
AGO 150 (3)	<i>Outros</i>	1,18	-0,13	-0,35	-0,68
SET 300 (1)	<i>Doliolids</i>	-0,88	-0,61	-0,12	0,39
SET 150 (1)	<i>Outros</i>	-0,70	-0,65	-0,56	0,03
SET 300 (2)	<i>Doliolids</i>	-0,55	-0,28	-0,56	-0,27
SET 150 (2)	<i>Doliolids</i>	-0,18	-0,68	-0,19	-0,58
SET 300 (3)	<i>Penilia avirostris</i>	-0,39	-0,03	-0,79	-0,35
SET 150 (3)	<i>Paracalanidae</i>	-0,13	-0,30	-0,79	-0,46
OUT 300 (1)	<i>Outros</i>	-0,42	-0,16	-2,64	-0,37
OUT 150(1)	<i>Paracalanidae</i>	-1,32	-0,16	1,07	-1,09
<i>Pseudevadne</i>					
OUT 300 (2)	<i>tergestina</i>	0,51	-0,31	1,29	-0,87
OUT 150 (2)	<i>Paracalanidae</i>	-0,17	-0,46	-0,43	-0,78
OUT 150 (3)	<i>Outros</i>	-1,56	-0,66	3,20	-0,90
DEZ 300 (1)	<i>Outros</i>	1,62	2,39	0,34	-0,49
DEZ 150 (1)	<i>Paracalanus sp.</i>	0,82	-0,37	-0,23	0,14
DEZ 300 (2)	<i>Outros</i>	0,17	-0,78	-0,30	-0,11
DEZ 150 (2)	<i>Corycaeus sp.</i>	-0,10	-1,88	0,05	0,30

5.3.2.2 Fitoplâncton (> 20 µm)

O fitoplâncton encontrado no presente trabalho abrangeu 220 táxons sendo distribuídas nas classes *Cianophyceae*, *Bacillariophyceae*, *Coscinodisnophyceae*, *Chlorophyta*, *Dinophyceae*, Haptofita, Silicofagelado. Em relação a abundancia percentual de fitoplâncton (figura 11), a classe *Bacillariophyceae* foram mais abundantes durante toda a amostragem, foi usada a classificação usual com base na morfologia de suas frústulas silicosas abrangendo duas classificações diatomáceas cêntricas com simetria radial (*Diatom centrales*) e diatomáceas penadas (*Diatom pennales*) possuindo simetria bilateral.

As *Diatom pennales* foram mais abundantes durante o mês de Maio (Outono) sobre o domínio da AC. Por outro lado, a espécie *Diatom centrales* representou uma dominância em grande parte das estações como: Inverno (Agosto) predominaram durante a presença da AT, Primavera (Setembro e Outubro) na presença da AC e ACAS, e Verão (Dezembro) com a presença da AT e afloramento da ACAS devido ao fenômeno da ressurgência.

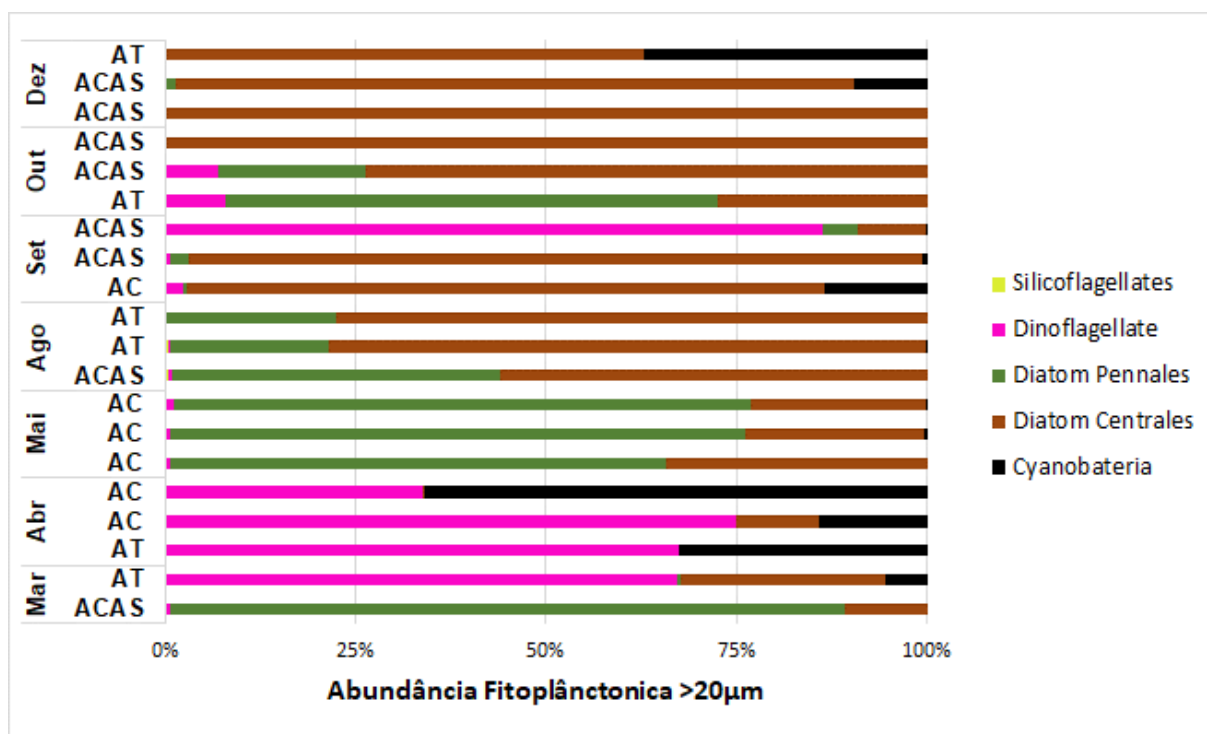


Figura 11 - Abundancia das espécies de fitoplâncton em relação a massas d'água durante amostragem.

Em termos de densidade fitoplânctônica, a figura 12 mostra os resultados das variações nos valores de densidade durante o estudo amostrado. Nela, é possível identificar a dominância de cada massa d'água diante dos meses de cada campanha. Dessa forma, vale ressaltar a presença da AC esteve sobre os picos de densidade durante a campanha de Maio (Outono) com a abundância da espécie *Diatom pennales*, enquanto os menores estiveram durante o mês de Abril (Outono) e Dinoflagelados atingindo as maiores abundâncias. Nesse contexto, é possível averiguar que há uma dinâmica e misturas de massas d'água com intrusões eventuais da ACAS gerando a ressurgência conforme observado nas estações de Inverno, Primavera e Verão, proporcionando oscilações nos valores de densidade fitoplânctônica com um maior domínio em termos de abundância dos Bacilariofitas especialmente a espécie *Diatom centrales*.

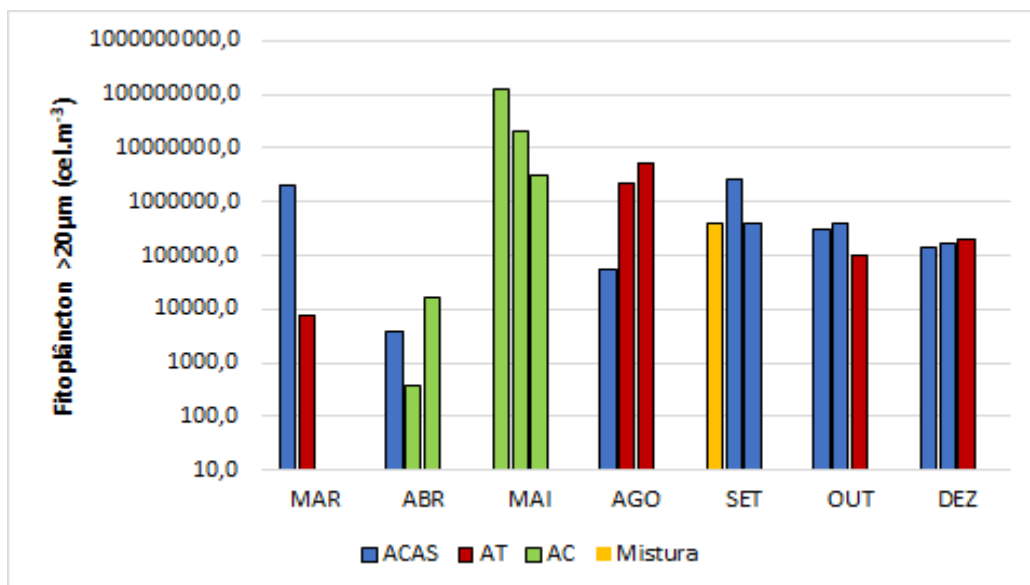


Figura 12 – Densidade (cel.m⁻³) fitoplâncton (> 20 µm)

A análise fatorial permitiu observar algumas similaridades com os metais presentes no tecido fitoplânctônico (20 µm). Nela, foi gerada 3 (>1) autovetores com uma explicação total de 74,65% através do método *Varimax* (Tabela 3). Além disso, na tabela 4 são apresentadas os escores fatoriais de cada fator gerado, assim como acrescido o taxón mais abundante presente na malha de 20 µm em cada campanha, com a finalidade de observar o maior acúmulo de metais nos mesmos.

O fator 1 explicou 36,05 % da variância total e apresentou associações positivas com os metais Mn e Ti estando presente com maior destaque nas amostras com abundância das espécies *Diatomacea penales* e *D.centrales* nas campanhas de Março (verão) e Agosto (inverno), respectivamente. Além disso, neste fator os metais Ni, Cu e Zn apresentaram elevadas cargas negativas e estiveram presentes em maiores concentrações nas amostras com predomínio de Dinoflagelados e na espécie *D.penales* durante os meses de Abril e Maio (Outono), respectivamente (Tabela 4). No mesmo período em que houve os maiores picos de densidade fitoplânctônica

O fator 2 conseguiu explicar 23,03% da variância total. O Níquel foi o único metal com cargas positivas, estando fortemente associado a abundância das espécies *D. penales* e *D.centrales* durante as campanhas de Maio (Outono) e Dezembro (verão). As cargas fatoriais negativas apresentaram com os metais Al, As e Cd e associados em maiores concentrações na abundância dos táxons *D.penales* e *D.centrales* nas campanhas de Maio e Agosto.

O Fator 3 apresentou uma explicação de 15,47% da variância total. Apenas associações negativas foram fortemente observadas por meio dos metais: Cr, Mn e Fe, estando em maiores concentrações nas amostras com abundância de *Diatomacea penales* durante a campanha de Maio em duas coletas estando sobre a estação do Outono.

Tabela 3 - Cargas Fatoriais (Loadings) para os metais no fitoplâncton – Varimax. Os valores em negritos destacam as correlações mais fortes (>0,5)

Componentes principais	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Al	0,10	-0,83	-0,05
Cr	0,19	0,32	-0,73
Mn	0,53	-0,32	-0,63
Fe	-0,10	0,08	-0,70
Ni	-0,61	0,56	-0,05
Cu	-0,87	0,32	0,08
Zn	-0,81	0,12	0,31
As	0,17	-0,91	0,09
Cd	0,04	-0,68	0,39
Ti	0,82	0,37	0,42

Tabela 4 – Escores dos 3 fatores do fitoplâncton (20µm)- Táxon mais abundante em termos de densidade por campanha

Campanha (Coleta)	Táxon	Fator 1	Fator 2	Fator 3
MAR (1)	Diatomácea penais	0,95	0,84	-0,14
MAR(2)	Dinoflagelado	0,58	0,66	0,08
ABR(1)	Dinoflagelado	-1,30	-0,38	1,84
MAI(1)	Diatomácea penais	0,34	0,20	-0,61
MAI(2)	Diatomácea penais	-1,84	-2,28	-2,43
MAI(3)	Diatomácea penais	0,55	1,55	-1,60
AGO(1)	Diatomácea centrais	0,00	0,80	-0,94
AGO (2)	Diatomácea centrais	0,63	0,33	0,48
AGO (3)	Diatomácea centrais	2,51	-1,60	-0,02
SET(1)	Diatomácea centrais	0,16	-0,42	0,35
SET(2)	Diatomácea centrais	0,13	-0,12	0,05
SET(3)	Dinoflagelado	0,17	-0,69	0,67
OUT(1)	Diatomácea penais	-0,14	-0,82	1,43
OUT(2)	Diatomácea centrais	-0,20	-0,33	0,31
OUT(3)	Diatomácea centrais	-0,77	-0,10	0,79
DEZ(1)	Diatomácea centrais	0,20	0,02	-0,25
DEZ(2)	Diatomácea centrais	-1,65	1,70	0,33
DEZ(3)	Diatomácea centrais	-0,32	0,62	-0,34

6 DISCUSSÃO

6.1 DINÂMICA DE MASSAS D'ÁGUA

A composição de massas d'água não apresentaram uma ampla homogeneidade e/ou dominância durante as campanhas, as amostras durante a campanha de Agosto ilustraram esse aspecto (Figura 1), conforme observado no estudo de Venancio *et al.* (2014). De acordo com Amor (2004), há extensas áreas sem o predomínio de nenhuma das três massas d'água em qualquer nível na plataforma de Cabo Frio e adjacentes. Além disso, durante o inverno os sinais médios de ressurgência costeira são significativamente menores, ainda que estejam associadas a frente frias durante essa estação climática, isso ocasiona uma inversão nas direções das correntes impulsionadas pela ação de ventos sul-sudeste mais recorrentes durante as passagens dessas massas de ar (Castro Filho *et al.* 2015).

Desta forma, a Plataforma Continental de Cabo Frio trata-se de um sistema complexo e dinâmico com múltiplos fatores atuando simultaneamente na estruturação física da coluna d'água como: *runoff* continental, ressurgência costeira e impulsões por ventos. As instruções da ACAS neste estudo ocorreu principalmente durante o verão. De acordo com Campos (1995), a ressurgência costeira é mais evidente nesta estação, decorrente da ação integrada de ventos de NE e meandramento da CB, pois permite uma maior oportunidade à ocorrência do fenômeno.

Episódios de ressurgência também podem ocorrer durante as demais estações inclusive durante o inverno, ainda que a intensidade de ventos de NE seja menor (Ribeiro 2010). Neste contexto, a presença de frente frias é mais frequente e altera a direção dos ventos de NE para SO interrompendo o fenômeno da ressurgência. Essa ocorrência esteve evidente durante as campanhas de Agosto, onde um amplo domínio da ACAS sobre as demais massas d'água foi encontrado (Figura 1). Esta característica é proporcionada pelo aumento de ventos de NE neste período de final de inverno e atingindo o máximo nos meses de setembro e outubro (Elias 2009).

A variabilidade anual na intensidade da ressurgência em outras regiões como a da costa chilena (Rutllant & Montecino 2002), tem sido observada e possivelmente influenciada por eventos de *El niño/La niña* assim como em Cabo Frio (Coelho Souza *et al.* 2012). O trabalho de Silva (2016) utilizou dados de sensoriamento remoto e de satélites constatou-se que o ano de 2012 foi um período marcante de *La Niña* com grandes influencias na

intensidade da ressurgência em CF, visto que eventos cíclicos são frequentes e modulados por diferentes forçantes oceanográficas como os impulsos de vento.

6.2 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS

Os metais estiveram amplamente distribuídos nos organismos das diferentes malhas durante todas as campanhas realizadas (Figura 4). Isto demonstra que a disponibilidade desses metais no SRCF está sujeita a condições oceanográficas distintas, haja vista que as oscilações sazonais em termos de concentrações durante as campanhas constatarem a complexidade oceanográfica presente na própria plataforma continental (Silva 2016).

As elevadas concentrações dos metais foram encontradas durante o inverno, ressalta que a presença de frente frias promove mudanças no padrão de vento de NE para SO podem interromper o fenômeno da ressurgência (Ribeiro 2010). No entanto, essas mudanças podem promover impulsos de materiais terrígenos associados a ressuspensão dos sedimentos, transporte e disponibilidade de metais para a comunidade planctônica (Kütter *et al.* 2014).

As concentrações médias e composição dos metais foram superiores nas amostras de fitoplâncton em relação ao zooplâncton (Figura 5 e 6), isso reflete a necessidade biológica de cada grupo. Desta forma, o ciclo de metais traços biologicamente essenciais foi mediado por partículas biogênicas (Collier & Edmond 1984, Bruland *et al.* 1994). De acordo com Chester (2003), metais presentes no fitoplâncton atua como uma das portas de entradas nos ciclos biogeoquímicos marinhos.

Metais como Alumínio foi o elemento com maior concentração na comunidade planctônica no presente trabalho. Apesar de ser o elemento mais abundante da crosta terrestre (Taylor 1964) e estar presente no ambiente em cada célula e em cada organismo (Exley & Mold 2015), este metal não possui funções metabólicas essenciais aos organismos. A presença nos tecidos orgânicos deve-se a atuação como material particulado nos oceanos na forma de partículas adsorvidas à carapaças extracelulares (Bostrom *et al.* 1974, Hutchins *et al.* 1999, Monterroso *et al.* 2013). Por outro lado, alguns estudos demonstram que o Alumínio atua indiretamente no metabolismo fitoplânctônico, promovendo a redução de Ferro nas formas de Fe (III) para Fe (II) nas paredes extracelulares do fitoplâncton, pois o Alumínio apresenta-se em formas superoxidadas e isso permite uma catalização da redução do Ferro (Ruíperes *et al.* 2012, Zhou *et al.* 2018). Evidências demonstram que espécies de diatomáceas marinhas podem incorporar alumínio nas suas frústulas silicosas (Gehlen *et al.* 2002).

O transporte de metais para os oceanos pode ocorrer na forma de aerossóis, sendo a principal forma de deslocamento desses elementos para a superfície do oceano aberto (Liao *et al.* 2017). De acordo com Buck *et al.* (2019), a presença de metais como alumínio nas partículas de aerossóis possui maiores concentrações na zona de ressurgência peruana indicando fontes oriundas da crosta terrestre, semelhante ao encontrado no SRCF em relação aos demais metais.

O ferro foi o segundo metal mais abundante em termos de concentração no presente trabalho. A análise fatorial encontrou fortes associações em *Diatom pennales* durante as campanhas de Maio, isto demonstra seu papel em funções metabólicas específicas como fixação do Nitrogênio e Fósforo através da catalização de enzimas Nitrogenase e Alkaline Phosphatase, respectivamente (Lohan & Tagliabue 2018). Este metal pode atuar como co-fator de enzimas, isto permite a substituição de um elemento em relação a outro, a fim de realizar a mesma função metabólica, conforme afirma Morel & Price (2003).

As proximidades com os valores da crosta inferem que fontes litogênicas/antropogênicas são influentes para a comunidade planctônica (Figura 4), como afirma Ho *et al.* (2007). Além disso, agregados metálicos presentes no Zooplâncton (<300 µm), possivelmente estão associados a abundância da espécie herbívora *Penilla avirostris*, que alimenta-se desde dinoflagelados até diatomáceas (< 20 µm), e alguns casos detritívoros (Atienza *et al.* 2006).

As maiores associações entre escores e as cargas fatoriais foram encontradas durante a campanha de Maio em que houve os maiores picos de densidade para o zooplâncton e fitoplâncton simultaneamente (Figura 10 e 12). Tendo em vista o comportamento alimentar e disponibilidade de alimento para o acúmulo de ferro, isto sugere que há transferência de metais ao longo da cadeia trófica marinha presente no SRCF (Xu & Wang 2001). Em outras localidades como no Mar do Norte, maiores valores simultâneos de densidade fitoplâncton e zooplâncton (Figura 10 e 12) indica atribuições ao comportamento alimentar diante de herbivoria, como afirma Frangoulis & Hecq (2010).

O SRCF é abastecido por diferentes fontes simultâneas de ferro: Naturais e Antropogênicas. Neste contexto, a produtividade biológica pode ser influenciada pela deposição de aerossóis oriunda de poeira/solo, queima de combustíveis fósseis e sedimentos marinhos. Assim, o fitoplâncton com demandas metabólicas específicas para o ferro é beneficiado (Mahowald *et al.* 2011, 2018). Por outro lado, o trabalho de Cruz *et al.* (2018),

demonstrou que os sedimentos ricos em ferro na plataforma interna e média no SRCF advém do continente e plumas costeiras, isto permite a presença de formas reduzidas de ferro (Fe^{+2}). Desta forma, a comunidade planctônica possivelmente teve acesso ao ferro anteriormente a sua deposição sedimentar. Estudos desenvolvidos por Liao *et al.* (2017) no Mar das Filipinas, encontraram nas partículas de ferro presente em aerossóis com origem antropogênicas, contribuições significativas para comunidade planctônica, semelhante ao encontrado neste presente trabalho.

O manganês demonstrou comportamento similar a outros metais normalizado com razões acima da crosta (Figura 4). Este é um elemento um limitante a produtividade primária nos oceanos. Desta forma, foi possível inferir que fontes biogênicas/antropogênicas podem abastecer simultaneamente a comunidade. Este metal, esteve amplamente associado as espécies de *Diatom centrales* especificamente durante a campanha de Agosto e ressurgência da ACAS (Tabela 3 e 4), isto sinaliza demandas por funções metabólicas específicas como a participação na fotossíntese durante sua fase luminosa (Morel *et al.* 2020). Além disso, o manganês é essencial na quebra da molécula de água durante a sintetização de proteínas fotossintéticas (Lohan & Tagliabue 2018), e também atua na produção da enzima superóxido dismutase responsável pela remoção de radicais superóxidos subproduto da fotossíntese (Sunda 2012).

Em outras localidades, este metal teve fontes abiogênicas principalmente associadas a sua origem litogênica como encontrado por Kütter *et al.* (2014) na baía de Cabo Frio, visto que não há presença de rios sendo atribuído a transporte de material particulado atmosférico e/ou aerossóis. De acordo com o estudo desenvolvido por Sella *et al.* (2006), o Mn presente em partículas de aerossóis possui é litogênico nas proximidades de Cabo Frio. Outros autores como Ho *et al.* (2007) no Mar do Sul da China, atribuíram a fonte antropogênica à emissão de combustíveis fósseis.

O Zinco apresentou elevadas razões em relação a crosta terrestre (figura 4). De acordo com Ho *et al.* (2007), isto sugere fontes Biogênica/Antropogênica para a comunidade planctônica no SRCF. Além disso, possivelmente existe transferência trófica envolvendo herbivoria e predação de organismos menores, visto que as maiores razões foram encontradas nas malhas superiores com a presença da maior fração zooplanctônicas. A linearidade encontrada ($R^2 = 0,99$), demonstra que este metal esteve em concentrações intracelulares nesses organismos.

Este metal expressa funções metabólicas cruciais para a fisiologia celular de algas marinhas, principalmente das diatomáceas, sendo táxon mais abundante semelhante ao encontrado por Cardozo (2017). No zooplâncton marinho, mais precisamente moluscos e crustáceos, o Zn está presente como princípio ativo da proteína hemocianina, responsável pela troca gasosa (White & Rainbow 1985). De acordo com Morel & Price (2003) e Morel *et al.* (2020), o zinco desempenha um papel fundamental no fitoplâncton marinho catalisando metaloenzimas como a Anidrase Carbônica, responsável pela interconversão entre Bicarbonato (HCO_3^-) e Dióxido de Carbono (CO_2).

A afinidade e assimilação entre o zinco e o táxon *Diatom pennales* durante as campanhas de Maio, ficou evidente através dos escores e cargas fatoriais (Tabela 3 e 4). Neste contexto, possivelmente há transferência de Zn destas espécies para organismos maiores como o zooplâncton da família *Paracalanidae*, encontrado com fortes associações ao Zn durante a mesma campanha. Isto reflete a predação e competitividade por nutrientes e metais adsorvidos a superfície celular e intracelular do fitoplâncton (Ho *et al.* 2003, 2007). Além disso, esta associação com esses organismos indica que o zinco desempenha funções metabólicas essenciais como co-fator da enzima Alcaline Phosphatase (Lohan & Tagliabue 2018), e consequentemente o Zn e P podem co-limitar o crescimento fitoplânctônico, principalmente em regiões oligotróficas com presença de ressurgência, como afirma Sunda (2012).

A deficiência deste metal pode levar a substituição por Cádmio, com a finalidade de realizar a mesma função bioquímica (Morel *et al.* 2020), visto que, cultivos experimentais demonstraram que durante o empobrecimento das concentrações de Zn, apenas uma pequena fração dos organismos alcançaram seus máximos de crescimento sobre a presença de Cd na propulsão da enzima anidrase carbônica, pois este metal torna-se tóxico para os organismos (Lee *et al.* 1996, Sunda & Huntsman 1996).

O cádmio apresentou comportamento antagônico ao Zn de acordo com os escores e loadings fatoriais realizados neste estudo, principalmente durante as campanhas de Maio e Agosto. Razões acima da crosta infere em fontes biogênicas/antropogênicas deste metal (Figura 4), onde a própria cadeia trófica marinha atua como fonte desse metal para os tecidos das espécies planctônicas (Kütter *et al.* 2014).

As razões empregadas entre Cu:Al demonstraram que este metal esteve enriquecido em relação a crosta (Figura 4), isto implica fontes biogênica/antropogênica para a comunidade

planctônica (Ho *et al.* 2007). O cobre está incorporado a complexos orgânicos nos oceanos, isso limita a biodisponibilidade e concentrações na forma de Cu^{+2} na coluna d'água especificamente no SRCF (Chester 2003). Neste contexto, este metal atua como micronutriente para as espécies marinhas participando ativamente no transporte de elétrons dentro das células do fitoplâncton, e auxilia na produção das enzimas proteicas como citocromo oxidase (Silva & Williams 1991), hemocianina (White & Rainbow 1985) e plastocianina que substitui o ferro no transporte de elétrons durante a fotossíntese em diatomáceas marinhas (Peers & Price 2006).

As diatomáceas centrais do presente trabalho estiveram fortemente associadas com o Cobre (Tabela 3 e 4), isto sugere a sua atuação no metabolismo das espécies na plataforma de Cabo Frio. Por exemplo, o seu papel na catalisação da fotossíntese e da enzima Nitrito Reductase (Lohan & Tagliabue 2018). No entanto, metais como Cobre ainda que tenha finalidade metabólica, podem ser tóxicos a organismos fitoplânctonico, isso pode limitar o seu crescimento.

Diante disso, a comunidade planctônica no SRCF possivelmente apresenta um elevado gasto energético na respiração acelerada ao seu metabolismo. O ambiente de alta hidrodinâmica com gradientes de temperatura é crucial para o aumento da hemocianina, visto que mudanças de temperaturas podem promover maiores concentrações de Cobre oriundo das diferentes fontes simultâneas acoplado em um ambiente oligotrófico. O experimento desenvolvido por Sunda & Huntsman (1996), corrobora com este acontecimento, uma vez que baixas concentrações de Mn^{+2} e elevadas interações com íons de Cu^{+2} podem reduzir o crescimento do fitoplâncton marinho. Por outro lado, o trabalho desenvolvido por Diniz *et al.* (2003), no SRCF demonstra que a taxa de fotossíntese através do cobre na presença da ACAS diante de baixas capacidade de complexação desse metal foram reduzidas. Além disso, outros metais como o ferro dada a proximidade com a baía de Guanabara, podem ter atuado como uma importante fonte deste metal limitante para o crescimento fitoplânctonico nesta região.

O Cromo apresentou razões acima da média da crosta, isso implica em fontes biogênicas/antropogênica (Figura 4). Nesse contexto, espécies zooplânctônicas (300 e 150 μm) apresentaram maiores razões indicando seu acúmulo intracelular ($R^2 = 0,96$) especificamente nas campanhas de Março e Agosto (Figura 3 e 4). Ainda não há comprovações acerca da finalidade metabólica do Cromo. Entretanto, de acordo com Wang *et al.* (2001) este metal demonstrou estar inversamente dependente das concentrações de Si no ambiente para as espécies de algas verdes (*Chlorella autotrophica*) e duas espécies de

diatomáceas (*Thalassiosira pseudomana* e *Skeletonema costatum*), haja vista que o acúmulo de cromo sobre a forma de Cr^{+6} apresentou ser intrinsecamente dependente de macronutrientes como: P, N e Si, e da relação das espécies com os metais.

Metais que atuam como micronutrientes como: Fe, Mn, Cu e Ni desempenham funções metabólicas essenciais para o fitoplâncton marinho, mais precisamente na assimilação de macronutrientes (N, P e Si) (Morel & Price 2003, Turekian 2010). Neste contexto, a razão de Ni:Al do presente trabalho encontra-se acima da razão da crosta, onde fontes biogênicas/antropogênicas atuam como provedores desse elemento para as espécies planctônicas no SRCF (Ho *et al.* 2007). De acordo com Morel & Price (1991), este metal possui apenas uma única função atuando como metal ativo na produção da enzima urease, responsável pela hidrólise da uréia para amônio, conseqüentemente, é essencial na obtenção destas formas orgânicas do Nitrogênio.

A análise fatorial demonstrou associações entre o escores fatorais relativos ao níquel com as espécies de diatomáceas encontradas no presente trabalho, isto reitera a participação do Ni no metabolismo do fitoplâncton marinho. Além disso, este metal atua como catalisador da enzima superóxido dismutase, no qual atua no combate a antioxidantes dentro das células em cianobactérias como as do gênero *Tricodesmus* encontrada no presente trabalho e nas coletas de Cardozo (2017) na mesma região (Sunda 2012).

O perfil do Arsênio normalizado demonstrou razões superiores a crosta, isto demonstra que fontes biogênicas/antropogênicas atuam simultaneamente na assimilação desse metal na cadeia trófica marinha (Ho *et al.* 2007). Dada a similaridade bioquímica do fósforo e As, a absorção fitoplânctônica do arseniato (As^{+5}) induz a efeitos tóxicos devido a substituição no ciclo do adenotriphosphato (ATP). Por outro lado, algumas espécies desenvolveram estratégias diferentes para amenizar os efeitos tóxicos do arseniato, reduzindo-o para arsenito (As^{+3}) e metilação em monometil e dimetilarsenico, sendo subprodutos menos prejudiciais e mais fáceis de excretar, isso evita efeitos mais nocivos ao metabolismo fitoplânctônico (Lehninger 1975, Wurl *et al.* 2013).

Fontes de As estão envolvidas entre naturais e antropogênicas, a razão empregada entre o As:Al x P:Al demonstra que fontes biogênicas como a remineralização da matéria orgânica podem permitir o acesso desse metal para a comunidade planctônica, isto ficou visível após realizar a análise fatorial, visto que fortes associações de Arsênio esteve presente e adsorvidos as amostras com abundância de *Diatom penales* durante a campanha de Maio.

Neste mês, houve o maior *Bloom* em termos de densidade fitoplânctonica, constatando a competição intraespecífica na cadeia trófica marinha presente na plataforma diante de condições oligotróficas. Além disso, o rio Paraíba do Sul nas proximidades da plataforma de CF pode ser uma importante fonte natural de As (Campos *et al.* 2017). De acordo com Mirlean *et al.* (2011 e 2012), a plataforma continental no sudeste brasileiro possui sedimentos ricos em Arsênio oriundo da porção continental exposta formada durante a Formação Barreiras, atuando como uma das principais fontes deste metal para o ambiente marinho. Por meio da relação com algas calcáreas marinhas, onde o As possivelmente adentra na cadeia trófica marinha no SRCF.

Em outras localidades como a Baía de Sepetiba, Kütter *et al.* (2021) encontrou grandes concentrações de As em espécies de peixes inferindo o contato com esse metal como fonte através da cadeia trófica do ambiente estudado. Além disso, fontes antropogênicas associados a emissões industriais e áreas urbanizadas como o município de Cabo Frio também podem atuar como uma importante fonte desse metal (Savage *et al.* 2019). Dessa forma, fontes antropogênicas são fundamentais na inserção de As na cadeia trófica marinha do SRCF, isto ficou evidente dada as razões acima da crosta em que fontes biogênicas/antropogênicas atuam simultaneamente (Figura 4), como afirma Ho *et al.* (2007).

A razão entre Ti:Al apresentaram proximidades com a crosta. Desta forma, podemos sugerir que há representação de fontes simultâneas (Antropogênicas e litogênicas) para a comunidade planctônica (Ho *et al.* 2003, 2007), as razões apresentaram significativamente elevadas em relação aos outros metais do presente trabalho (Figura 4).

Na literatura, há poucas informações acerca da finalidade metabólica do Titânio, pois esse elemento apresenta-se na forma de óxidos principalmente em dióxido de Titânio (TiO_2) em frações de nanopartículas. Experimentos conduzido por Matsuo & Makita (2001), demonstraram que as partículas de TiO_2 em combinação com radiação UV (365 nm) sofreram reações fotocatalíticas afetando o tecido celular, e ocasionando a fatalidade de alguns indivíduos das espécies *Artemia salina* e *Chatonella antiqua*. Além disso, o trabalho de Di Benedetto *et al.* (2021) encontrou elevadas concentrações de TiO_2 em camarões rosa (*Penaeus brasiliensis* e *P. paulensis*) na Baía de Sepetiba possivelmente oriundas do parque industrial siderúrgico nas proximidades. Por outro lado, na baía de Guanabara o trabalho de Cordeiro *et al.* (2021), encontrou um pequeno aumento na concentração de Ti nos últimos 70 anos decorrente da industrialização e urbanização. No presente trabalho, as razões de Ti:Al apresentaram linearidade, isto implica em acúmulo intracelular ($R^2 = 0,99$) nos organismos. A

presença deste metal nos tecidos celulares pode tratar-se de deposição atmosférica oriunda de emissões antropogênicas, isso implica em grandes contribuições por fontes naturais e/ou litogênicas como: minerais em suspensão na forma de aerossóis (Liao *et al.* 2017, Mahonald *et al.* 2018).

6.3 FONTES DE METAIS

Os metais encontrados no presente trabalho possuem origem principalmente litológica distribuídos ao longo da crosta continental brasileira. A composição das rochas presente em Cabo Frio tem a sua constituição por rochas máficas de origem plutônicas oriundos de intrusões vulcânicas como: Nefenila sienito, Fonólito e Traquito (Bennio *et al.* 2002). De acordo com Schmitt *et al.* (2012), essas rochas em Cabo Frio possuem como minerais acessórios óxidos de ferro (Fe_2O_3), Titanita e Ilmenita em sua composição possui metal Ti. Além disso, Motoki *et al.* (2013) afirma mais especificamente na Ilha de Cabo Frio, nas proximidades da plataforma, há uma maior presença de Nefenila sienito, rocha plutônica de composição félsica (Feldspato e Quartzto) com menores teores de Fe e Mg. A composição mineralógica desta rocha pode tornar a mesma como provedora destes elementos e dentre outros para a plataforma continental e conseqüentemente a comunidade planctônica presente na cadeia trófica marinha associada ao fenômeno da ressurgência.

O trabalho de Viana (2003), rochas metamórficas do grupo Gnaisses como hornblenda-biotita gnaiss e biotita-gnaiss presentes sobre o domínio de CF, possuem em sua composição geoquímica compostos como óxidos de alumínio (Al_2O_3), Óxido de Manganês (MnO), óxido de Titânio (TiO) e em menores concentrações os elementos Zn, Cu e Cr.

Em relação ao As, as rochas na formação do Grupo Barreiras presente em quase toda a plataforma sudeste brasileira, podem ser uma importante fonte deste metal para a plataforma de forma geral, visto que Arenitos quartzosos cimentados por hidróxidos de ferro possuem concentrações superiores a 300 $\mu\text{g/g}$ de As (Mirlean *et al.* 2011, 2012). De forma geral, a plataforma de Cabo Frio possivelmente recebe aporte de metais oriundos do rio Paraíba do Sul e Baía de Guanabara atrelado a oscilações climáticas diárias e sazonais.

No presente trabalho, as alterações no aporte metálico possivelmente são impulsionadas pela precipitação acumulada (5 dias antes a data da coleta) (Figura 13),

principalmente durante o mês de Agosto, no qual refletiu as maiores concentrações e razões M:Al, e consequentemente acesso desses metais oriundos da crosta continental na forma de minerais (Silva 2016).

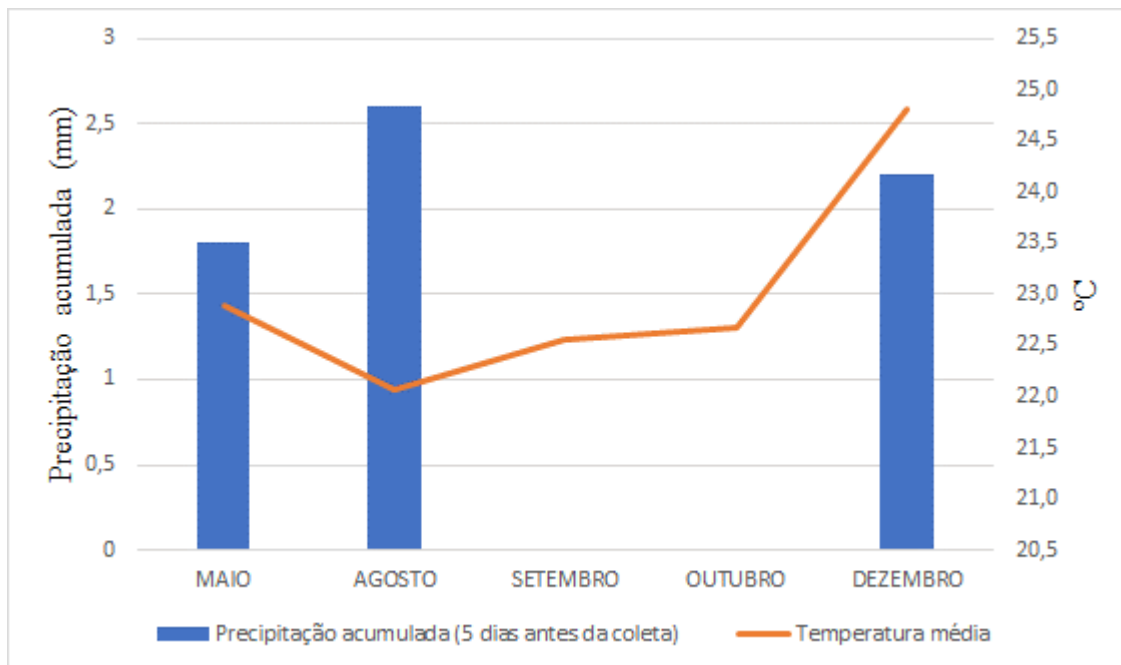


Figura 13- Climograma com valores de precipitação acumulada (mm) até 5 dias antes da coleta. As campanhas de Março e Abril não houve registros da estação metereológica de Arraial do Cab - RJ. Fonte: (INMET 2012).

As concentrações dos metais no plâncton do presente trabalho demonstram que ao estarem incorporados no tecido celular, conforme observado nas razões M:Al (Figura 4), diferentes formas de transportes podem ser atuantes, sobre a forma de pelotas fecais e neve marinha. Neste contexto, estes agregados de partículas atrelado ao mecanismo da bomba biológica transporta metais incorporados a matéria orgânica na forma de Carbono Orgânico Particulado (COP) para zonas mais profundas da plataforma de Cabo Frio (Buessler *et al.* 2007, Ávila 2017). Além disso, o trabalho de Díaz *et al.* (2012) e Sanders *et al.* (2012) evidencia a contribuição de Carbono Orgânico Total (COT) atrelado a MO nos sedimentos na plataforma interna de CF, isto permitiu inferir que as fontes de MO na plataforma continental de CF é principalmente marinha nos últimos 8000 anos cal AP.

Os metais analisados no presente trabalho atrelado ao transporte da bomba biológica, evidenciaram essa contribuição da zona eufótica, especialmente intermediada pela comunidade planctônica para os sedimentos marinhos da plataforma. Neste contexto, o trabalho de Moreira *et al.* (2018), encontrou fortes correlações positivas acerca dos metais: Cr, Cu e Ni em relação aos minerais de pirita e matéria orgânica na plataforma interna de CF.

Assim, é possível inferir que a comunidade planctônica analisada no presente trabalho desempenha um papel crucial no transporte desses respectivos metais através do mecanismo da bomba biológica diante das características hidrodinâmicas e geoquímicas da região.

7 CONCLUSÃO

Nossos resultados demonstraram que metais Cr, Mn, As, Cd, Cu, Ni e Zn apresentaram fontes biogênicas/antropogênicas, enquanto os metais Fe e Ti provém de fontes litogênicas para a comunidade planctônica. Os grupos taxonômicos mais abundantes e representativos foram *Penilla avirostris* e diatomáceas, influenciando a distribuição dos metais principalmente durante as campanhas de Agosto, onde *loadings* e escores fatoriais tiveram fortes associações no zooplâncton e fitoplâncton. A razão P:Al *versus* metal:Al para os metais Cr, Zn, Fe, Ni, As e Ti apresentaram linearidade, isso indica sua participação ativa no metabolismo celular, e assimilação intracelular. Sendo assim, a composição geoquímica das rochas atuou conjuntamente com influência antrópica como uma importante fonte de metais para a comunidade planctônica de Cabo Frio. Neste contexto, o mecanismo da bomba biológica foi influenciado diretamente pelas condições oligotróficas e episódios de ressurgência da plataforma, isto permitiu o acesso e disponibilidade dos metais para a comunidade, de modo que o transporte de metais para os sedimentos da plataforma foi influenciado pelo mecanismo. Este estudo poderá servir como linha de base para pesquisas futuras acerca dos metais na comunidade planctônica no SRCF.

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 Spring 2010 and Summer 2012. *An. Acad. Bras. Cienc.* **86** (2): 601-619
- Amor C. C. 2004. *Intrusões da água Central do Atlântico Sul sobre a Plataforma Continental situada entre a ilha de São Sebastião (SP) e o Cabo São Tomé (RJ)*. PhD Theses, Universidade de São Paulo, São Paulo, 273p.
- Atienza D., Saiz E., Calbert A. 2006. Feeding ecology of the marine cladoceran *Penilla avirostris*: natural diet, prey selectivity and daily ration. *Marine Ecology Progress Series.* **315**: 211-220.
- Avila M. F. B. 2013. *Fluxo de carbono do zooplâncton e pelotas fecais coletadas com armadilhas de sedimentação no sistema de ressurgência de Cabo Frio (RJ)*. MS Dissertation . Universidade Federal Fluminense, Niterói, 83p.
- Belém A. L.,Castelao R. M., Albuquerque A. L. S. 2013. Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. *Geophysical Research Letters.* (7): 1362-1366.
- Bennio L. Brotzu P., Gomes C. B., D'Antonio M., Lustrino M., Melluso L., Morbidelli L., Ruberti E. 2002. Petrological, geochemical and Sr-Nd isotopic features of alkaline rocks from the Arraial do Cabo Frio peninsula (Southeastern Brazil). *Per. Mineral.*, **72**(2): 137-158.
- Boostrom K. Joensuu O. Brohm I. 1974. Plankton: Its chemical composition and its significance as a source of pelagic sediments. *Chem. Geol.*, **14**: 255-271.
- Boltovskoy Demetrio. (ed). 1981. Atlas del zooplankton del atlantico Sudocidental y métodos de trabajo com el zooplancton marino. Mar del Plata, Instituto Nacional del investigación y Desarrollo Pesquero, 936 p.
- Buck C. S., Islas-Aguilar A., Marsay C., Kadko D., Landing W M. 2019. Trace elements concentrations, elemental ratios, and the enrichment factors observed in aerosol samples collected during the US GEOTRACES eastern Pacific Ocean Transect (GP16). *Chemical Geology.*, **511**: 212-224, Jan.
- Buessler K.O., Antia A. N., Chen M., Fowler S. W., Gardner W. D., Gustafsson O., Harada K., Michaels A. F., Van der Loft M. R., Sarin M., Steinberg D. K., Trull T. 2007. An Assessment of the use of sediment traps for estimating upper ocean particle fluxes. *Journal of Marine Research*, **65**: 345-416.

Brutland K. W., Donut J. R., Hutchins D. A. 1991. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in ocean waters. *Limon Oceanogr.*, **36**:1555- 1577.

Campos E. J. D., Gonçalves J. E., Ikeda Y. 2013. Water mass characteristics and geostrophic circulation in the South Brazil Bight: summer of 1991. *Journal of Geophysical Research.*, **100**: 18537-18550.

Carbonel C. A. A. H. 2003. Modelling of upwelling-downwelling cycles caused by variable wind in a very sensitive coastal system. *Continental Shelf Research.*, **23** (16): 1559-1578.

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.

Campos R. C., Araújo R. O., Godoy J. M. O., Wagener A. R., Hauser-Davis R. A. 2017. Elementos traços em águas subsuperficiais da bacia de campos. In: Wagener A. L. R. & Carreira R. S. (ed). *Química ambiental: caracterização regional da bacia de campos, Atlântico Sudeste*. Rio de Janeiro, Elsevier, p. 125-155

Castro B. M., Lorenzetti J. A., Silveira I. C. A., Miranda L. B. 2006. Estrutura termohalina e circulação na Regão entre Cabo Frio (RJ) e o Chuí (RS). In: Rossi-Wongtschowski C. L. D. B & Madureira L. S. *O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude continental na região Sudeste-Sul do Brasil*. São Paulo, EdUsp, p.11-120,

Castro Filho B. M., Pereira A. F., Caroli A.de, Foloni Neto H., Paschoal G. C. A., Silveira I. C. A., Amor C. C. 2015. Correntes e massas d'água na Plataforma Continental. In: Martins R. R., Grossmann-Matheson G. S. (ed.). *Meteorologia e oceanografia*. Rio de Janeiro, Elsevier, p. 189-252.

Castelao M. R. & Barth J. A. 2006. Upwelling around Cabo Frio Brazil: the importance of Wind stress Curl. *Geophysical Research Letters.*, **33** (3) feb. <https://doi.org/10.1029/2005GL025182>

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.

Chevrollier L-A., Koski M., Sondengaard J., Trapp S., Aheto D. W., Darpaah G., Nielsen T. G. 2022. *Marine Pollution Bulletin*. **179**: 113662.

Coelho-Souza S. A., López M.S., Guimarães J. R. D., Coutinho R., Candella R. N. 2012. Biophysical interactions in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography.*, **60**(3): 353-365.

Collier R. & Edmond J. 1984. The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Progr. Oceanogr.* , **13**: 113-119.

Collen J. 1996. Phytoplankton bloom dynamics in a coastal ecosystems: a review with some general lessons from sustained investigation of San Francisco Bay California. *Reviews of Geophysics.*, **34**: 127-168.

Cordeiro R. C., Monteiro F. F., Santelli R. E., Moreira L. S., Figueiredo A. C., Bidone E. C., Pereira R. S., Anjos L. C., Meniconi M. F. G. 2021. Environmental anthropic variabilities at Guanabara bay (Brazil): a comparative perspective of metal depositions in different time scales during last 5,500 yrs. *Chemosphere*, **267**. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128895>. Acessado em 22.06.2022.

Chester R. (ed). 2003. *Marine geochemistry*. Liverpool, Department of Earth Sciences of University of Liverpool, 506p.

Cruz A. P. S., Barbosa C. F., Ayres-Neto A., Munayco P., Scorzelli R. B., Amorim N. S., Albuquerque A. L. S., Seoane J. C. S. 2018. Geochemistry and magnetic sediment distribution at the western boundary upwelling system of southeast Atlantic. *Continental Shelf Research*, **153**: 64-77.

Cupp E. E. 1943. (ed.). *Marine plankton diatoms of the west coast of North America*. Los Angeles, University California, 237 p.

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: Petrobras. Lagamar. *Projeto "Ressurgência"*. Rio de Janeiro, IG/UFRJ, 32p.

Díaz R. A., Moreira M., Mendoza U., Machado W., Böttcher M. E., Santos H., Belém A., Capilla R., Escher P., Albuquerque A. L. 2012. *Geology*, **40**(10): 879-882.

Di Benedetto A. P. M., Pestana I. A., Oliveira B. C. V., Rezende C. E., Carvalho C. 2021. Titanium in commercial shrimp from anthropized tropical bays and estimated quantities of TiO₂. *Ibero American Journal of Environmental Sciences*, **12** (10): 144-156.

Diniz A. G., Hamacher C., Wagener A. L. R., Rodriguez-Gonzalez E. 2003. Is Copper an inhibiting factor for primary production in the upwelling waters of Cabo Frio?, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14**(5): 815-821.

Edler L. & Elbrätcher M. 2010. The Utermöhl method for quantitative phytoplankton analysis (Chapter 2) In: Karlson B., Cusack C., Bresnann E. (ed.). *Microscopic and molecular methods for quantitative phytoplankton analyses*. Paris, United Nations Educational Scientific and Cultural Organization (UNESCO). p. 13-20.

Exley C. & Mold M. J. 2015. The binding transport and fate of aluminum in biological cells. *Journal of trace elements in Medicine and Biology*, **30**: 90-95.

Elias L. M. C. 2009. *Variabilidade da ressurgência de Cabo Frio-RJ*. MS Dissertation. Instituto Alberto Luiz Coimbra, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 110 p.

Franchito S. H., Oda T. O., Rao V. B., Kayano M. T. 2008. Interaction between coastal upwelling and local winds at Cabo Frio, Brazil: an observation study. *Journal Applied Meteorology Climatology*, **47** (6): 1590-1598.

Frangoulis C. & Hecq J-H. 2010. Comparison of mesozooplankton faecal pellet characteristics from the southern North Sea and the Mediterranean Sea during spring bloom conditions. In: Gislason A. & Gorsky G. (ed.). *Proceedings of the "Joint ICES/CIESM Workshop to Compare Zooplankton Ecology and Methodologies between the Mediterranean*

and the North Atlantic (WKZEM)". Copenhagen, Dinamarca. ICES Cooperative Research Report No. 300. 91 p.

Gehlen M., Beck L., Calas G., Flank AM., Van Bennekorn AJ., Van Beusekom J. E. E. 2002. Unraveling the atomic structure of biogenic silica: evidence of the structural association of Al and Si diatom frustules. *Geochim Cosmochim Acta*. **66**: 1601-1609.

Geotraces: sampling and Sample-handling Protocols for Geotraces Cruises. 2010. Disponível em: <https://www.geotraces.org/methods-cookbook/>. Acesso em 09 Ago. 2022.

Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. 1983. *Methods of seawater analysis weinheim*, Verlag Chemie.

González-Rodríguez 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.

González-Dávila M. 1995. The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. *Marine Chemistry*. **48**: 215-236.

Hasle G. R. & Syvertsen E. E. 1997. Marine diatoms. In: Tomas C. R. (ed.). *Identifying marine diatoms and dinoflagellate*. San Diego, San Diego Academic Press, p. 5-385.

Ho T-H., Wen L-S., You C-F., Lee D-C. 2007. The trace metal composition of size fractionated plankton in the South China Sea: Biotic versus abiotic sources. *Limnol. Oceanogr.*, **52** (5): 1776-1788.

Hutchins D. A., Wang W. X., Schmidt M. A., Fisher N. S., 1999. Dual-Labeling techniques for trace metal biogeochemical investigations in aquatic plankton communities. *Aquat. Microb. Ecol.*, **19**: 129- 138.

Komarék J. 2013. (ed.). Süßwasserflora von Mitteleuropa, Bd. 19/3: cyanoprokaryota: 3 Teil/ 3rd part: Heterocytous Genera. Berlin, Heidelberg, Springer Spektrum, 1131 p.

Kütter V. T. 2011. *Biogeoquímica de metais na cadeia trófica pelágica da área de ressurgência de Cabo Frio, sudeste do Brasil*. PhD Theses, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 195p.

Kutter V. T., Montes-Bayón M., Sella S. M., Medel-Sanz A., Silva-Filho E. V. 2014. Vanadium-binding protein in marine plankton from Tropical South Atlantic Ocean. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **25**(6): 116-1123.

Kütter V. T., Moreira V. A., Kütter M. T., Silva-Filho E. V., Marques E. D., Garnier J., Bidone E. D. 2021. Metal bioavailability and distribution in the fish Community in a tropical estuary, Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **35**(1): 17-38.

Knoppers B., Moreira P. F. 1990. Matéria em suspensão e a sucessão do fitoplâncton na Lagoa de Guarapina, RJ. *Acta Limnológica Brasiliensis*. **3**: 291-317.

Li S-X., Liu F. J., Zuo Y. G., Huang H. G. 2013. Effects of nitrate addition and iron speciation on trace elements transfer in coastal food webs under phosphate and iron enrichment. *Chemosphere*, **91** (11): 1486-1494.

Liao W-S., Yang S-C., Ho T-H. 2017. Trace metal composition of size fractionated plankton in the western Philippine Sea: The impact of anthropogenic aerosol deposition. *Limnology and Oceanography*, **62** (5): 2243-2259.

Lee J. G., Ahner B. A., Morel F. M. M. 1996. Export of cadmium and phytochelatin by the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Environm. Sci. Technol.*, **30**: 1814-1821.

Lessa D. V., Venancio I. M., Santos T. P., Belém A. L., Turcq B. J., Sifeddine A., Albuquerque A. L. S. 2016. Holocene Oscillations of Southwest Atlantic shelf circulation based on a planktonic foraminifera from a upwelling system (off Cabo Frio, Southeastern Brazil). *Holocene*, **26** (8): 1175-1187.

Lehninger A. L. (ed). 1975. *Biochemistry: the molecular basis of cell structure and function*. [S.l.], Worth Publishers, 1104 p.

Lohan M. C. & Tagliabue A. 2018. Oceanic micronutrients: trace metals that are essentials for marine life. *Elements*, **14** (6): 385-390.

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.

Mahowald N., Ward D. S., Kloster S. Flanner M. G., Heald C. L., Heavens N. G., Hess P. G., Lamarque J-F., Chuang P. Y. 2011. Aerosol impacts on climate and biogeochemistry. *Annual Review of Environment and Resources*, **36**: 45-74.

Mahowald N., Hamilton D. S., Katherine R. M., Mackey., Moore J. K., Baker A. R., Scanza R. A., Zhang Y. 2018. Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganism. *Nature communications*, **9**: 2614. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04970-7>. Acessado em: 18.11.2021.

Mantoura R. F. C., Martin J. M., Wollast R. 1991. Ocean Margin changes in global change *Limnology and Oceanography*, **37** (6): 1341-1342.

Matsuo S., Anraku Y., Yamada S., Honko T., Wakita H. 2001. Effects of Photocatalytic reactions on marine phytoplankton: Titanium dioxide powder as catalyst on the body surface. *Journal of Environmental Science and health, Part A*, **36**(7): 1419-1425. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/ESE-100104889>. Acessado em: 18.11 2021.

Mendoza U., Ayres Neto A., Abuchacra R. C., Barbosa C. F., Figueredo Jr A. G., Gomes M. C., Belem A. L., Capilla R., Albuquerque A. L. S. 2014. Geoacoustic character, sedimentology and chronology of a cross-shelf Holocene sediment deposit off Cabo Frio, Brazil (southeast Atlantic Ocean). *Geo-Marine Letters*, **39**: 297-314.

Mirlean N., Baisch P., Travassos M. P., Nassar C. 2011. Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. *Geo-Marine Letters*, **31**:65-73.

Mirlean N. Medeanic S., Garcia F. A., Travassos M.P., Baisch P. 2012. Arsenic enrichment in shelf of the Brazilian subtropics. *Continental Shelf Research*, **35**: 129-136.

Monterroso P., Abreu S. N., Pereira E., Vale C., Duarte A. C. 2003. Estimation of Cu, Cd and Hg, transported by plankton from a contaminated area (Ria de Aveiro). *Acta Oecol.*, **24**: S351- S357.

Morel F. M. M. & Price N. M. 2003. The biogeochemical cycles trace metals in the oceans. *Science*, **300**: 944 - 947.

Morel F. M. M., Lahm P. J., Saito M. A. 2020. Trace Metals Substitution in Marine Phytoplankton. *Annu. Rev. Earth. Planet.*, **48**: 19.1 – 19.27.

Moreira M., Díaz R., Santos H., Mendoza U., Böttcher M. E., Capilla R., Albuquerque A. L., Machado W. 2018. Sedimentary trace elements sinks in a tropical upwelling system. *Journal of Soils and Sediments.*, **18**(1): 287-296.

Motoki A., Araujo A. L., Sichel S. E., Geraldles M. C., Jourdan F., Motoki K. F., Silva S. 2013 Nepheline Syenite Magma Differentiation with continental Crustal Assimilation for the Cabo Frio Island Intrusive Complex, State of Rio de Janeiro, Brazil. *Geociências*, **32**:(2): 192-218.

Peers G. & Price N. M. 2006. Cooper-Cointaing playstocyanin used for electron transport by and oceanic diatom. *Nature*, **441**: 341-344.

Peragallo H. & Peragallo M. (ed.). 1897-1908. *Diatomés marines de France et des Districts Maritimes Voisins*. Paris, M. J. Temperé, 481 p.

Piola A. R., Campos E. J. D., Moller O. O., Charo M., Martínez C. 2000. Subtropical shelf front off eastern South America. *Journal Geophysical Research.*, **105**: 6565- 6578.

Piola A. R. Palma E.D., Bianchi A.A., Castro B.M., Dottori M., Guerrero R.A., Marrari M., Matano R.P., Möller Jr O.O., Saraceno M. 2018. Physical oceanography of the SW Atlantic shelf: a review. In: Hoffmeyer M., Sabatini M., Brandini F., Calliari D., Santinelli N. (eds) *Plankton ecology of the Southwestern Atlantic*. [S.l, s.n], p.37-56.

Postel L., Fock H., Hagen W. 2000. Biomass and abundance. In: Harris R. P., Wiebe P. H., Lenz J., Skjodahl H. R., Huntley M. (ed.). *ICES Zooplankton methodology manual* Academics Press. San Diego, California, p. 83-192.

Price N. M. & Morel F. M. M. 1991. Colimitation of phytoplankton growth by nickel and nitrogen. *Limnology and Oceanographic*, **36**: 1071-1077.

Round F. E., Crawford R. M., Mann D. G. (ed.) 1990. The diatoms: biology and morphology of the Genera. Cambridge, Cambridge Univ Press, 747p.

Rudnick R. L & Gao S. 2003. Composition of the continental crust. In: Turekian K. K. & Holland H. D. (ed). *Treatise on geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p.1-64.

Rudnick R. L. & Gao S. 2003. Composition of the Continental Crust. In: Holland D & Turekian K. K. *Treatise on geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p 1-64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>.

Rutllant J. & Montecino V. 2002. Multiscale upwelling forcing cycles and biological response off north-central Chile. *Rev. Chil. Hist. Nat.*, **75**: 217-231.

- 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.
- Savage L., Carey M., Williams P. N., Meharg A. A. 2019. Maritime deposition of organic and inorganic arsenic. *Environmental Science and Technology*, **53**: 7288-7295.
- Scheren P. A. G. M. & Ibe A. C. 2002. Environmental pollution in the Gulf of Guinea: a regional approach. *Large Marine Ecosystems*, **11**: 299-320.
- Sella S. M., Neves A. F., Moreira J. C., Silva-Filho E. V. 2006. Biogenic vanadium in a total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. *Atmospheric Environment*, **40**: 6181-6191.
- Silva J. J. R. F. da & Williams R. J. P. (ed). 1991. *The biological chemistry of the elements*. Oxford, Clarendon Press, 561p.
- 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*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 125 p.
- 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 grow in the Brazil Current system off Southeast Brazil due to baroclinic instability?. *Dynamical Atmosphere Oceans*, **45**: 187-207.
- Schmitt R. da Silva., Heilbron M., Tupinambá M., Almeida J. C. H., Silva L. G. E., Valeriano C., Duarte B., Valladares C., Nogueira J. R., Ragatky C. D., Geraldies M., Valente S., Pascutti A. H. F. G., Silva T. M., Stanton N., Góes N. F. B., Moraes J. M., Guerra J. V., Mello C. L., Morais R. M. O., Tezner W., Trouw R., Ramos A. S., Medeiros S. R., Mendes J. C., Moraes J. M., Vaz G. S., Corval A., Paulo V. G., Viana S., Mello R. P., Palermo N., Guimarães P. V., Silva F. L., Skrepnek C. C., Mansur K. L., Barroso S., Cerqueda M. A. 2012. *Geologia e recursos das Folhas rio das Ostras e Cabo Frio*. Belo Horizonte, BH, Serviço Geológico do Brasil, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. 1 mapa. Escala 1:100000.
- Sournia A. 1967. Le genre *Ceratium* (Péridinien planctonique) dans le canal de Mozambique. Contribution à une révision mondiale. *Vie et Mierlu Ser. A.*, **18**: 375-499.
- Sournia A. 1968. Diatomés planctoniques du canal Mozambique et de l'île Maurice. *Memorie O.R.S.T.R.O.M.* **3**.
- Steidinger K. A. & Tangen K. 1997. Dinoflagellates. In: Tomas C. R. (ed.). *Identifying marine diatoms and dinoflagellates*. San Diego, San Diego Academic, p. 387-598.
- Sunda W. G. 1990. Trace metals interactions with Marine Phytoplankton. *Biol. Oceanogr.*, **6**(5-6): 411-442.
- Sunda W. & Huntsman S. A. 1996. Antagonism between cadmium and zinc toxicity and manganese limitation in a coastal diatom. *Limnology and Oceanography*, **41** (3): 373-387.

Sunda W. 2012. Feedback interactions between trace metals and phytoplankton in the ocean. *Frontiers in Microbiology*, **3**: 1-22.

Sunyé P. S. & Servain J. 1998. Effects of seasonal variability in meteorology and oceanography on the Brazilian sardine shelf. *Fisheries Oceanography*, **7** (2): 89-100. Disponível em: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2419.1998.00055.x>. Acesso em: 29 Out. 2020.

Taylor S. R. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **28** (8): 1273-1284. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2). Acesso em: 18 Set 2021.

Tenembauer D. R. 2006. (ed.). *Dinoflagelados e tintinídeos da região central da zona econômica exclusiva brasileira: guia de identificação*. Rio de Janeiro, Museu Nacional. 288 p.

Thronsen J. 1997. The planktonic marine flagellates. In: Tomas C. R. (ed.). *Identifying marine diatoms and dinoflagellates*. San Diego, San Diego Academic, p 591-715.

Turekian K. K. (ed.). 2010. *Marine chemistry and geochemistry*. London, Academic Press, 631 p.

Turner J. T. 2002. Zooplankton fecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. *Aquatic Microbial Ecology*, **27**: 57-102.

Turner J. T. 2015. Zooplankton fecal pellets, marine snow, phytodetritus and the oceans's biological pump. *Progress in Oceanography*, **130**: 205-248.

Valentin J. L. & Coutinho R. 1990. Modelling maximum chlorophyll in the Cabo Frio (Brazil) upwelling: a preliminary approach. *Ecological Modelling*, Amsterdam, **52**: 103-113.

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

Valentin J. L. 2001. The Cabo Frio Upwelling System. In: Seeliger U. & Kjerfve B. *Coastal marine of ecosystem Latin America*. Berlin, Springer, p. 97-105.

Venancio I. M., Belem A. L., Santos T. H. R. dos, 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.

Viana S. M. 2003. *Petrografia e geoquímica dos ortognaisses do complexo região dos Lagos, Aruama – Cabo Frio (RJ)*. MS Dissertation, Instituto de Ciências da Terra, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 75 p.

Xu Y. & Wang W. 2001. Influence of metal concentration in phytoplankton and seawater on metal assimilation and elimination in marine copepods. *Environ. Toxicol, Chem.*, **20**(5): 1067-1077.

Zhou L., Tan Y., Huang L., Fortin. C., Campbell P. G. C. 2018. Aluminum effects on marine phytoplankton for a revised iron hypothesis (Iron-Aluminum Hypothesis). *Biogeochemistry*, **139** (2): 123-137.

Wang W. & Dei R. C. H. 2001. Influences of phosphate and silicate on Cr (VI) and Se (IV) accumulation in marine phytoplakton. *Aquatic Tox.*, **52**: 39-47.

Wood E. J. F. (ed.). 1968. *Dinoflagellates of the caribbean sean and adjacent areas*. Florida, University of Miami Press, 143 p.

Wurl O., Zimmer L., Cutter G. A. 2013. Arsenic and phosphorus biogeochemistry in the ocean: arsenic as proxies for P-limitation. *Limnology and Oceanography*, **58**(2): 729-740.

White S. L. & Rainbow P. S. 1985. On the metabolic requirements for Copper and Zinc in Molluscs and Crustaceans. *Marine Environmental Research.*, **16**: 215-219.

APÊNDICE A – Representação dos grupos taxonômicos descritos como *Outros* nas malhas de 300 µm. A marcação em “X” indica a presença durante a campanha referida.

Táxon	Mar	Mar	ABR	MAI	AGO	SET	OUT	DEZ	DEZ
<i>Siphonophora</i>				X	X	X	X		X
Atromedusae		X	X		X	X	X		
Leptomedusae						X	X		
Leriode sp.						X	X		
Pteropoda				X	X	X	X		
Poliquetae					X				
Copepoda									
Nauplio sem identificação					X	X	X		
Acartia sp.		X	X	X	X	X	X		
Candacia sp.		X							
Clausocalanus sp.					X	X	X	X	
Coryacaeus sp.			X	X	X	X	X	X	X
Macrosetella gracillis						X	X		
Oithona hebes						X	X		
Oithona plumifera		X							
Oithona similis		X			X				
Oithona sp.					X				
Oncea media				X					
Oncaea sp.						X	X		
Oncaea venusta		X		X	X	X	X		

Paracalanidae	X	X	X	X	X	X	X		
Paracalanus parvus						X	X		
Paracalanus sp.	X	X	X	X		X	X	X	X
Pseudocuma sp.		X							
Temora stylifera							X	X	X
Temora turbinata			X	X	X	X	X		
Cladocera									
Pseudevadne tergestina	X	X	X	X	X	X	X	X	
Penillia avirostris			X	X	X	X	X		
Mysideo				X	X				
Cumacea				X					
Decapoda									
Caridea				X	X	X	X		
Brachyura sp.			X		X				
Paguridae sp.						X			
Euphasiidae	X	X			X	X	X		
Equinodermata		X							
Chaetognatha	X	X		X	X	X	X	X	
Doliolida			X	X		X	X		X
Salpa					X	X	X		X
Appendicularia		X	X	X	X	X	X	X	X
Ictioplankton									
Ovos de Peixe	X		X	X	X	X	X	X	X
Alevinos		X	X	X		X	X		

APÊNDICE B- Representação dos grupos taxonômicos descritos como *Outros* na malha de 150 µm. A marcação em “X” indica a presença na campanha referida

Táxon	MA R		ABR			MAI			AGO			SET			OUT			DEZ		
Oithona similis					X			X	X											
Temora turbinata			X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Temora stylifera			X			X	X	X		X	X	X	X	X	X					
Tintinideo		X				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			
Oithona sp.	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X		X	X		
Nauplio não identificado										X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cladocera	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X			
Clausocalanus sp.		X						X	X	X	X	X	X	X						
Cirripedia sp.			X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X						
Acartia sp.			X	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X			
Chaetognata	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
Euphasiacea	X	X	X			X	X		X	X	X	X			X	X	X			
Pteropoda			X		X		X	X		X	X	X			X					
Anthomedusae			X	X	X			X		X	X	X	X	X	X					
Pseudevadne tergestina																		X	X	X
Salpa				X	X							X			X					X
Oithona hebes										X	X	X	X	X			X			
Poliqueta			X			X	X			X	X		X							
Siphonofora												X	X	X					X	X
Oncaea venusta			X				X	X	X			X						X		

