



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

SHARLIANE DORNELLE D'ALMEIDA ARRUDA

**DINÂMICA DOS NUTRIENTES DURANTE O MÁXIMO TÉRMICO DO
PALEOCENO-EOCENO (PETM – PALEOCENE-EOCENE THERMAL MAXIMUM)**

Recife

2017

SHARLIANE DORNELLE D'ALMEIDA ARRUDA

**DINÂMICA DOS NUTRIENTES DURANTE O MÁXIMO TÉRMICO DO
PALEOCENO-EOCENO (PETM – PALEOCENE-EOCENE THERMAL MAXIMUM)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Geociências

Área de concentração: Geoquímica
Geofísica e Evolução Crustal.

Orientador: Profº. Dr. Haydon Peter Mort.

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

A779d Arruda, Sharliane Dornelle D'Almeida.

Dinâmica dos nutrientes durante o Máximo Térmico do Paleoceno-Eoceno (PETM - Paleocene-Eocene Thermal Maximum) / Sharliane Dornelle D'Almeida Arruda. – Recife, 2017.

132f., il., figs., gráfs., tab.

Orientador: Prof. Dr. Haydon Peter Mort.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2017.

Inclui Referências.

1. Geociências. 2. Máximo Termal Paleoceno-Eoceno. 3. Geoquímica de oceanos. 4. Fósforo. 5. Paleoceanografia. I. Mort, Haydon Peter (Orientador). II. Título.

SHARLIANE DORNELLE D'ALMEIDA ARRUDA

**DINÂMICA DOS NUTRIENTES DURANTE O MÁXIMO TÉRMICO DO
PALEOCENO-EOCENO (PETM – PALEOCENE-EOCENE THERMAL MAXIMUM)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Geociências.

Aprovada em: 26/01/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Haydon Peter Mort (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Roberto Lima Barcellos (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luigi Jovane (Examinador Externo)
Universidade de São Paulo

AGRADECIMENTOS

À Deus em primeiro lugar a quem principalmente nos momentos difíceis de minha vida nunca me abandonou, que me colocou pessoas incríveis que sempre estiveram comigo, aos meus pais que mesmo não estando em vida sei que me acompanharam em todos os momentos.

Ao grande amigo e orientador, Haydon Mort, me mostrou que a generosidade sensibilidade vai além de nossas fronteiras, um Britânico de uma inteligência moral emocional e profissional foi muito além de muitos que conheço, o que aprendi não há agradecimento que caiba em uma folha de papel, todas as formas de agradecimentos seriam mínimas diante desse ser humano tão especial para mim, a quem hoje eu me espelho ser uma profissional melhor a cada dia, e ao qual eu dedico a minha dissertação como forma de agradecimento.

Aos grandes amigos, professores, alunos e funcionários do NEG-LABISE que sempre me incentivaram no curso, em especial aos professores responsáveis pelo laboratório Valdez Pinto Ferreira e Prof Sial. pela dedicação a ciência a qual inspira muitos alunos pesquisadores etc, e que guardarei como referência em minha jornada acadêmica.

Aos Profs. Drs do departamento de Geologia da UFPE Sônia Agostinho, Valdir Manso, Lucila Esther, Madruga Filho, Edson Vicente, Almany dos Santos, e em especial aos professores Valdir Manso e Virgínio Henrique pela supervisão do estágio de Docência da disciplina de Geologia Marinha ministrada pelo prof Dr. Valdir do Amaral o qual tenho uma grande amizade respeito e admiração.

Aos companheiros do LEAq (Laboratório de Engenharia Ambiental e de qualidade) do departamento de Engenharia Química da UFPE pelo apoio no laboratório, pela realização da extração sequencial e contagem do fósforo e pelas novas amizades, em especial a prof. responsável pelo laboratório Valdinete e pela técnica Ana pela dedicação e transmissão dos conhecimentos, auxiliando em minhas análises.

Aos amigos e colegas do LGGM (laboratório de Geologia e Geofísica Marinha) UFPE, e do departamento de Engenharia de Minas: Natan, Fernando, Miguel, Sr. Luis, Vívian, Iracema, Indio Josélia e Cristiane, e tantos outros, pelo

companheirismo e auxílio ao longo do desenvolvimento deste trabalho e também na minha vida, ressaltando minha grande amiga Iracema (Cema) sem aquele café nenhuma dessas palavras não tomariam a forma que tomou em todas aquelas tardes sozinha no laboratório.

Aos amigos da SAR (Sociedade Astronômica de Recife) aos grandes amigos que fizeram dessa caminhada mais suave, o apoio a palavra que jamais irei esquecer Natália, Nilton, Ulisses, Gaby, Natan, em especial a Hingrid Arruda, Flávia Moraes, Bruna Borba e Michele Oliveira por escutar pacientemente meus desabafos sobre as dificuldades da vida e sempre me incentivar a superá-los.

A minha família, meu porto seguro, a meus cunhados Sérgio Lopes e Sérgio Antunes, a minha estrelinha mais linda Linna sobrinha e em especial às minhas irmãs Sheila Arruda e Shirley Arruda senti o apoio que meu coração há anos buscava e encontrou na paz de suas palavras, ligações e mensagens, aos nossos encontros o fortalecimento de nossa fé.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O Máximo Termal Paleoceno-Eoceno (PETM) registra um dos períodos de aquecimento global mais abrupto do Fanerozóico, fazendo com que a circulação oceânica e atmosférica causasse a extinção foraminífera bentônica. Este evento é caracterizado por um aumento rápido do nível de mar e principalmente por uma grande perturbação no ciclo do carbono, refletindo em uma grande excursão negativa em $\delta^{13}\text{C}$ dos depósitos carbonáticos marinhos. Os aumentos de temperatura impulsionaram o aumento da produtividade primária e dissolução através da acidificação dos oceanos. Apesar do ciclo do carbono ser a base de todos os outros ciclos biogeoquímicos como o nitrogênio e fósforo, não existe estudos sobre os impactos do evento sobre eles. O objetivo desta dissertação é avaliar tais impactos pela primeira vez. Esse trabalho utilizou amostras da Seção de Zumaia na Espanha, Europa. O afloramento possui camadas verticalizadas com alternância de margas e calcários margosos, e turbiditos intercalados em finas camadas, ricas em foraminíferos bentônicos, planctônicos e nanofósseis calcários. O trabalho foi realizado com carbonatos pulverizados. A fração fina pulverizada foi usada para a extração sequencial do fósforo que separou as fases inorgânicas e orgânicas, com intuito de entender quais foram os controles diagenéticos sobre esse nutriente limitante. O aumento da matéria orgânica (MO) e dissolução de carbonato impactou fortemente nas condições diagenéticas dos sedimentos marinhos. Estes, por sua vez, afetaram as taxas de degradação da MO e a abundância de oxigênio no fundo do mar. A disponibilidade de oxigênio é necessária para a formação de oxihidróxidos e minerais autigenicos, os quais aprisiona o fosfato derivado da MO. O decréscimo das concentrações de P inorgânico no início do evento indicam condições anóxicas que desligavam estas vias de soterramento de P. A falta de oxigênio com condições redutoras causou à dissolução do carbonato, liberando P, favorecendo a biodisponibilidade de fosfato (HPO_4^{2-}) na coluna de água. O aumento dessa concentração de HPO_4^{2-} biodisponível, forneceu nutrientes necessários para sustentar essa produtividade primária e a remoção do CO_2 atmosférico causando o fim do PETM.

Palavras-chave: Máximo Termal Paleoceno-Eoceno. Geoquímica de oceanos. Fósforo. Paleoceanografia.

ABSTRACT

The Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM), one of the most abrupt periods of global warming of the Phanerozoic, caused shifts in oceanic and atmospheric circulation and the extinction of the benthic foraminifera. This event is characterized by a rapid sea-level rise and a large perturbation in the carbon cycle. This is reflected by a large negative $\delta^{13}\text{C}$ excursion in marine carbonates. Temperature increases boosted the increase of primary productivity and dissolution through ocean acidification. Although the carbon cycle is the basis of all other biogeochemical cycles such as nitrogen and phosphorus, there are no studies on how the PETM impacted them. The objective of this dissertation is to evaluate these impacts for the first time, focusing on the phosphorus (P) cycle. This work used samples from the Zumaia Section in Spain, Europe. The outcrop has vertical layers with alternating marl and limestones, with turbidites interspersed in thin layers, rich in benthic foraminifera, planktonic and calcareous nanofossils. The work was carried out with pulverized carbonates. The samples were used for the sequential extraction of the phosphorus that separated the inorganic and organic phases, in order to understand the diagenetic controls on this nutrient, which is productivity limiting on geological timescales. The increase of organic matter (OM) and carbonate dissolution strongly affected the diagenetic conditions of the marine sediments. These, in turn, affected the degradation rates of OM and the abundance of oxygen in the seabed. The availability of oxygen is necessary for the formation of oxyhydroxides and authigenic minerals, which entrap the phosphate derived from OM. A fall in organic-P and carbonate content at the event's onset suggests that these P-burial routes were switched off, along with massive carbonate dissolution, releasing P from the sediment, increasing the bioavailability of phosphate (HPO_4^{2-}) in the water column. This provided the nutrients needed to sustain primary productivity and the removal of atmospheric CO_2 which eventually lead to an the end of PETM warming.

Keywords: Paleocene-Eocene Thermal Maximum. Ocean Geochemistry. Phosphorus. Paleooceanography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Ilustração simplificada do fracionamento isotópico para o ^{18}O ...	19
Figura 2 –	Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ na natureza. Valores em PDB.	22
Figura 3 –	Ciclo do fósforo dissolvido, mostrando reservatórios (em Tg P) e fluxos no balanço de massas P	26
Figura 4 –	Perfis de mar profundos característicos de fosfato dissolvido para as 3 bacias oceânicas	30
Figura 5 –	Processos importantes durante transformações diagenéticas; são ilustrados o início do fósforo em sedimentos marinhos	33
Figura 6 –	Diagrama esquemático dos ciclos de ferro e de fosfato acoplados durante o início da diagênese dos sedimentos marinhos.....	36
Figura 7 –	Localização geográfica da disseminação de fosforita e ocorrência CFA autigênico.....	38
Figura 8 –	Distribuição das espécies de ácido fosfórico, pH, e as constantes de dissociação, em (a) água pura; (B) de 0,68 M de NaCl; e (c) água do mar artificial de salinidade de 33 ppt.....	40
Figura 9 –	Mapa de Localização da Seção de Zumaia, Espanha , entre as cidades de Bilbao e San Sebastian	45
Figura 10 –	Unidades Morfoestruturais da Península Ibérica.....	46
Figura 11 –	Mapa mostrando as principais divisões estruturais dos Pirineus	48
Figura 12 –	Localização dos afloramentos mesozóicos no Norte de Espanha e a falha Pamplona (Cordilheira Cantábrica e Pirinéus).....	49
Figura 13 –	Esquemas das divisões da Bacia Basco-Cantábrica.....	54
Figura 14 –	Reconstrução paleogeográfica da área do Mar de Tétis a Leste da Península Ibérica durante o final do Triássico.....	56
Figura 15 –	(A) Localização geográfica da seção de Zumaia. (B) Paleoceno paleogeography da Bacia Pirenaica.....	62

Figura 16 –	Afloramento mostrando o limite do intervalo Paleoceno-Eoceno	63
Figura 17 –	Praia de Itzurun em Zumaia Espanha	64
Figura 18 –	Praia de Itzurun em Zumaia Espanha	64
Figura 19 –	(A) Mapa Paleogeográfico do Paleógeno da Europa Ocidental; (B) Mapa geológico da área e a localização da seção de Zumaia; (C) Mapa geológico do Cretáceo Superior nessa seção.....	66
Figura 20 –	(A) Esboço do afloramento, nas falésias da praia Itzurun. (B) esboço do segmento norte do intervalo Paleoceno/Eoceno. (C) segmento sul do limite do intervalo de P/ E.....	67
Figura 21 –	Representação esquemática do afloramento e localização da Seção de Zumaia, fotografias (A - C), mostrando aspectos diferentes da seção do Daniano.....	69
Figura 22 –	Fotografias panorâmicas da transição Daniano e Daniano-Selandiano em Zumaia.....	71
Figura 23 –	(A) Vista panorâmica da transição Daniano-selandiano; (B) esboço sintético do afloramento de transição Danian-Selandiano na praia Itzurun, (C) litologia da transição daniano-selandiano.....	73
Figura 24 –	LEAQ-Deq (Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade) Departamento de Engenharia Química da UFPE....	74
Figura 25 –	Amostras de carbonatos pulverizados, da seção de Zumaia Espanha	77
Figura 26 –	Balança de precisão e os tubos de centrifugação de plástico sendo pesados.....	77
Figura 27 –	Balança de precisão e os tubos de centrifugação de plástico sendo pesados	77
Figura 28 –	Tubos de centrifugação de plástico sendo agitados com a solução de HCl numa concentração de 1M na mesa giratória....	78
Figura 29 –	Filtros de 0,45µm e tubos com a solução contendo o P inorgânico filtrada após a agitação mecânica.....	78

Figura 30 –	Filtros de 0,45µm e tubos com a solução contendo o P inorgânico filtrada após a agitação mecânica.....	78
Figura 31 –	Cadinhos de porcelana na estufa 80°.....	79
Figura 32 –	Cadinhos de porcelana na estufa 80°.....	79
Figura 33 –	Cadinhos de porcelana na mufla (550°C) para a queima na matéria orgânica (extração da fase orgânica do P)	79
Figura 34 –	Cadinhos de porcelana na mufla (550°C) para a queima na matéria orgânica (extração da fase orgânica do P).....	79
Figura 35–	Solução de 1M de HCl com os sedimentos para extração da fase orgânica do P.....	80
Figura 36 –	Solução de 1M de HCl com os sedimentos para extração da fase orgânica do P.....	80
Figura 37 –	Solução de 1M de HCl com os sedimentos para extração da fase orgânica do P.....	80
Figura 38 –	Tubos com a solução filtrada com as respectivas fases do P separadas orgânica e inorgânica.....	81
Figura 39 –	Cubetas de polimetilmetacrilatos com Mixing para análise no espectrofotômetro de absorção.	81
Figura 40 –	Cubetas de polimetilmetacrilatos preenchidas para análise no espectrofotômetro de absorção.	81
Artigo 1 –	CONTROLES DIAGENÉTICOS DE FÓSFORO PRECIPITADO DURANTE O MÁXIMO TERMAL (PALEOCENO-EOCENO).....	83
Figura 1 –	(A) Localização geográfica da seção de Zumaia. (B) Paleogeografia da Bacia Pirenaica da seção de Zumaia.....	85
Figura 2 –	Limite Paleoceno / Eoceno, Daniano / Selandiano e (cretáceo – terciário) K/T da Seção Zumaia, praia de Itzurun -Espanha...	86
Figura 3 –	Sistema de falhas na seção zumaia e incompatibilidade observada através da falha F3	88

Figura 4 –	Esquema marcando o limite do Paleoceno-Eoceno, relacionando as concentrações de CaCO_3 , P orgânico e $\delta^{13}\text{C}$ com a extinção de foraminíferos bentônicos.....	93
Artigo 2 –	DIAGENETIC CONTROLS ON NUTRIENT AVAILABILITY DURING THE PALAEOCENE-EOCENE THERMAL MAXIMUM	102
Figura 1 –	Paleoenvironmental situation of the Zumaia Section, northern Spain during the Early Paleogene. Note, modern coastline is highlighted.....	104
Figura 2 –	Sedimentation rate variability in the Zumaia Section. Data based on microfossil biostratigraphy and processional cyclostratigraphy.....	105
Figura 3 –	$\delta^{13}\text{C}$ with carbonate, P-inorg and P-org mass accumulation rates (MARs). Results are plotted against time, in accordance with the temporal framework	106
Figura 4 –	P_{inorg} and carbonate accumulation rates across the CIE interval. Blue bar highlights the disparity between the response of carbonate and P_{inorg} (possibly $\text{Fe}_{\text{OX}}\text{-P}$) to reducing conditions	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	PALEOCENO-EOCENO, REGISTRO DE AQUECIMENTO GLOBAL (PETM).....	14
1.2	EXTINÇÃO FORAMINÍFERA.....	15
1.3	FRACIONAMENTO ISOTÓPICO.....	16
1.3.1	Isótopos de Oxigênio - $\delta^{18}\text{O}$	16
1.3.2	Isótopos Estáveis de Carbono – $\delta^{13}\text{C}$	20
1.3.2.1	Isótopos Estáveis de Carbono em Sedimentos Marinhos e suas Carapaças Carbonáticas.....	23
1.4	CICLO BIOGEOQUÍMICO DO FÓSFORO.....	23
1.4.1	Ciclo do Fósforo no Continente	26
1.4.2	Transporte de Fósforo Provenientes de Continentes para o Oceano.....	28
1.4.3	O Ciclo de Fósforo Marinho.....	29
1.4.4	Diagênese e Soterramento de Fósforo em Sedimentos Marinhos.....	32
1.4.5	O Fósforo na Coluna de Água Oceânica: Composição e Ciclo.....	39
1.4.6	O Tempo de Permanência de Fósforo no Oceano.....	41
2	OBJETIVOS.....	43
2.1	GERAL	43
2.2	ESPECÍFICOS	43
2.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	44
3	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	45
3.1	LOCALIZAÇÃO DA BACIA PIRENAICA EM ZUMAIA, ESPANHA	45
3.2	GEOLOGIA DA ÁREA.....	46
3.2.1	Geologia Regional.....	46

3.2.1.1	Registro Sedimentar Mesozóico Espanhol.....	48
3.2.1.1.1	<i>Cordilheira Pirenaica: Pirinéus.....</i>	49
3.2.1.1.2	<i>Cordilheira Pirenaica: Cantábrica.....</i>	54
3.2.2	Geologia Local.....	61
3.2.2.1	Seção Zumaia.....	64
4	METODOLOGIA.....	74
4.1	PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS.....	74
4.2	ANÁLISES GEOQUÍMICAS.....	75
4.2.1	Extração Sequencial de Fósforo (P).....	75
4.2.2	Análises Geoquímicas.....	82
5	ARTIGO 1 - CONTROLES DIAGENÉTICOS DE FÓSFORO PRECIPITADO DURANTE O MÁXIMO TERMAL (PALEOCENO- EOCENO).....	83
6	ARTIGO 2 - DIAGENETIC CONTROLS ON NUTRIENT AVAILABILITY DURING THE PALAEOCENE-EOCENE THERMAL MAXIMUM.....	102
7	CONCLUSÕES.....	119
	REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

O período do Paleoceno exibe uma mudança climáticas global bem marcada e o máximo Termal do Paleoceno-Eoceno (PETM), anteriormente chamado de Máximo Termal tardio Paleoceno - LPTM) foi caracterizado por mudanças climáticas severas. Este evento foi reconhecido mundialmente no início de 1990 e tem sido um foco paleoclimático de intensa atração desde então (Kennett e Stott, 1991; Koch *et al*, 1992; Röhl *et al*, 2010; Sluijs *et al*, 2006; Zachos *et al*, 1993), tal transição Paleoceno-Eoceno registra um dos períodos de aquecimento global mais abrupto do Phanerozoico, alterando repentinamente a circulação oceânica e atmosférica, provocando a extinção da maioria de foraminíferos bentônicos, e causando grandes mudanças sobre os mamíferos terrestres; essa brusca mudança do clima marcou o fim do Paleoceno e o começo do Eoceno, 55,8 Ma, com isso ocasionou diversas situações de desequilíbrio ambiental.

Este aumento de temperatura bem documentado foi registrado em um curto período de aquecimento global, causado por um profundo efeito estufa na atmosfera. Ocasionalmente uma mudança nas águas superficiais do Ártico para possíveis temperaturas médias no verão de 23 a 24°C e com aumento global de 5°C.

1.1 PALEOCENO-EOCENO, REGISTRO DE AQUECIMENTO GLOBAL (PETM)

O PETM está ligado a uma grande excursão negativa de isótopo de carbono (CIE) na ordem de -4 ‰ em carbonato inorgânico, o que marcou um evento de extinção foraminífera bentônica (BEE) e dissolução de carbonato de cálcio (Thomas, 1990a; Kennett e Stott, 1991; Thomas e Shackleton, 1996; Thomas, 1998; Bains *et al*, 1999; Cramer *et al*, 2003; Zachos *et al*, 2005; McCarren *et al*, 2008). Em conjunto, estas linhas de evidência indicam que quantidades enormes de carbono empobrecido com ^{13}C foram rapidamente liberados no sistema atmosférico – oceânico (<10 kyr) (Dickens *et al*, 1995; Kurtz *et al*, 2003; Svensen *et al*, 2004; Higgins e Schrag, 2006; Storey *et al*, 2007; Panchuk *et al* 2008). há um consenso geral de que o pulso de intensa dissolução associado com o PETM foi alimentado por uma redução da concentração de íons de carbonato na água do mar (Dickens *et*

al., 1997). Esta resposta do tamponamento do pH com a entrada de ácido carbônico resultou em uma lisoclina (profundidade sob a qual a maior parte dos carbonatos dos sedimentos do solo oceânico se dissolve) de acentuada profundidade compensando a calcita CCD (*Carbonate Compensation Depth* ou *Calcite Compensation Depth* - profundidade de compensação dos carbonatos ou profundidade de compensação da calcita), evidenciado por um declínio em calcita sedimentar na base da maioria dos registros PETM do fundo do mar (Thomas e Shackleton, 1996; Bralower *et al*, 1997, 2002; Thomas *et al*, 1999; Katz *et al*, 1999; Zachos *et al*, 2004;. Colosimo *et al*, 2006).

A assinatura do PETM em mar profundo está registrada pela acentuada transição natural desse evento extremo (~170 kyr) (Röhl *et al.*, 2007). A curta duração das condições do PETM indicou a ocorrência de retroalimentação negativa dentro de ciclos biogeoquímicos, fazendo com que fosse aprisionando gases de efeito estufa, contendo assim o calor e neutralizando a acidificação dos oceanos. A dissolução de carbonato no fundo do mar provavelmente proporcionou de forma rápida, uma significativa redução de $p\text{CO}_2$ (pressão parcial de CO_2 gás carbônico), enquanto outros mecanismos de feedback, como aumento da produtividade biológica juntamente com a decomposição da matéria orgânica pode ter desempenhado sua função a longo prazo em relação ao aprisionamento do carbono. (Bains *et al.*, 2000; Beerling 2000; Stoll and Bains, 2003; Sluijs *et al.*, 2006).

A duração deste período de aquecimento ainda não é preciso em um intervalo específico, mas pode ter durado mais de 200.000 anos (Röhl *et al.*, 2010).

1.2 EXTINÇÃO FORAMINÍFERA

O PETM, registrado por uma grande excursão negativa global de isótopo carbono marca o limite de base Paleoceno-Eoceno (PE) (Dupuis *et al*, 2003;. Aubry *et al.*, 2007). Embora a causa final e gatilho da CIE estão em debate, a liberação térmica/barométrica de hidratos de metano ao longo das margens continentais é uma maneira plausível para injetar rapidamente grandes quantidades de carbono empobrecido com ^{13}C no sistema oceano-atmosfera (por exemplo, Dickens *et al.*, 1997; Dickens, 2011). Outras hipóteses incluem uma rápida liberação térmica de metano a partir de bacias vulcânicas, incêndios de turfeiras ou oxidação da matéria

orgânica em mares interiores e impacto de um cometa (Svensen et al, 2004, Kurtz et al, 2003; Higgins e Schrag, 2006) (Deconto et al. , 2012) (Kent et al, 2003; Wright e Schaller, 2013).

Este aquecimento abrupto foi acoplado com grandes mudanças na evolução da biosfera marinha, incluindo a extinção foraminífera em regiões de mar profundo, mas é preciso entender que essa grande extinção envolveu os foraminíferos bentônicos e plantônicos (Speijer et al, 2012.), e que também existia um volume considerável de dinoflagelados (Apectodinium) em lugares de médias e altas latitudes (Kelly et al., 1996, Bralower, 2002;. Gibbs et al, 2006a, 2006b;. Schneider et al, 2013), (Crouch et al, 2001;. Sluijs et al, 2007a), com esse evento houve uma reorganização das comunidades na plataforma carbonática em relação aos foraminíferos (Scheibner. et al., 2005; Scheibner e Speijer, 2008). Em comparação com a extinção foraminífera em alto-mar, o efeito evolutivo do PETM nas comunidades de foraminíferos bentônicos foi aparentemente menos graves em configurações das camadas de deposição sedimentar (Speijer et al., 1996), embora esses níveis de registro bentônico de comunidades foraminíferas ainda não foi amplamente documentado em todo o mundo.

1.3 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO

O fracionamento isotópico refere-se à flutuação nas razões de isótopos seja de carbono como oxigênio ou algum isótopo estável como resultado de processos bioquímicos naturais, em função da sua massa atômica.

1.3.1 Isótopos de Oxigênio - $\delta^{18}\text{O}$

O oxigênio é um elemento que ocorre na natureza predominantemente na forma do isótopo ^{16}O , de abundância natural 99,76%. Também existe em pequenas quantidades como ^{17}O (abundância 0,04%) e ^{18}O (abundância 0,2%). O hidrogênio existe naturalmente na forma de 1H e de 2H (ou deutério – D), de abundâncias 99,98% e 0,02%, respectivamente. As moléculas de água podem ser compostas por qualquer uma das nove combinações possíveis entre esses elementos, no entanto as moléculas de água compostas por mais de um isótopo pesado são raras e,

efetivamente, quatro combinações isotópicas são mais comuns (H_2^{18}O , HD^{16}O , H_2^{16}O , H_2^{17}O).

A quantidade do isótopo ^{18}O em uma amostra é definida como uma razão entre ^{16}O e ^{18}O , pois o valor absoluto deste último não tem significado prático. Como as diferenças de abundância dos isótopos em diferentes amostras são muito pequenas, a concentração isotópica é expressa, então, como uma proporção entre a razão medida na amostra e a razão medida em um padrão de referência internacional (SMOW - *Standard Mean Ocean Water*, ou mais atualmente, VSMOW – *Viena Standard Mean Ocean Water*), segundo a expressão:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{amostra}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}}$$

Onde $\delta^{18}\text{O}_{\text{amostra}}$ é a concentração isotópica de ^{18}O na amostra;

$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}}$ é a razão relativa entre ^{18}O e ^{16}O na amostra;

$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}$ é a razão relativa entre ^{18}O e ^{16}O no padrão internacional;

O resultado é apresentado em partes por mil (‰).

A composição isotópica das águas naturais abrange uma grande variação, em mais de 400‰ para o δD e 40‰ para $\delta^{18}\text{O}$ (Dansgaard, 1964). A composição média dos oceanos é aceita como o padrão de referência para os isótopos de oxigênio e hidrogênio, de modo que o SMOW = 0‰ por definição (Craig, 1961b).

A tendência é que águas de regiões mais frias sejam isotopicamente mais leves (depletadas) em relação a águas de regiões mais quentes. Quando o δD é mostrado em um gráfico em função do $\delta^{18}\text{O}$, a relação é linear em escala global. Essa relação é conhecida como a Linha Global da Água Meteorica (Global Meteoric Water Line – GMWL). A GMWL serve de referência para a comparação entre diferenças locais em uma mesma água e, assim, permite um estudo de proveniência para águas subterrâneas.

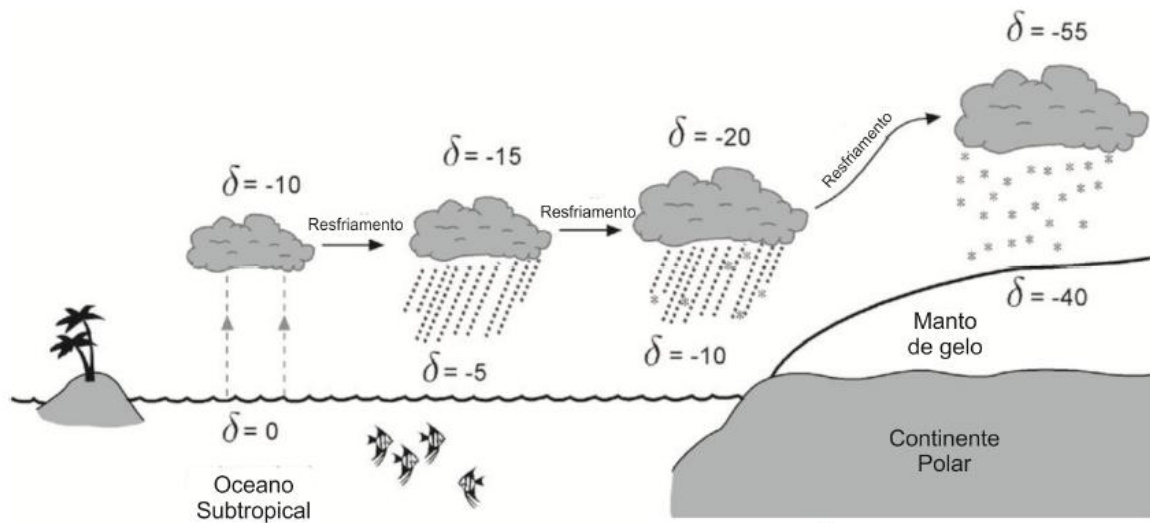
As moléculas de água com componentes isotópicos pesados (^{18}O , D) tendem a evaporar com mais dificuldade e condensar com mais facilidade do que as moléculas de água com componentes leves (^{16}O , ^1H) e, diferentemente dos seus equivalentes leves, os isótopos pesados fracionam isotopicamente em cada

mudança de estado físico. Na neve e no gelo, os processos de fracionamento ocorrem na passagem entre as fases líquido-vapor, e também entre as fases sólido-líquido e sólido-vapor (Moser & Stichler, 1980). Assim, a evaporação de determinado corpo hídrico resulta em vapor mais empobrecido em D e ^{18}O do que a água original, enquanto que esta permanece enriquecida nesses isótopos. A primeira condensação a partir de um vapor em equilíbrio com o oceano terá a mesma composição que este. Com subseqüentes condensações, o vapor perde preferencialmente os componentes pesados (Dansgaard, 1964). Um contínuo resfriamento de uma massa de ar gera, então, condensados com concentrações cada vez menores de HDO e H_2^{18}O , se comparado com a composição isotópica do líquido no início do processo.

A água evapora dos oceanos e, devido às correntes de ar, é transportada em direção aos polos. Ao longo desse trajeto o vapor d'água resfria e precipita, predominantemente acima dos próprios oceanos e na forma líquida. Outra parte do vapor é precipitado sobre os continentes, onde se converte em água de mananciais hídricos superficiais ou água subterrânea. O restante atinge as altas latitudes, onde precipita em forma de neve sobre os mantos de gelo da Groelândia e da Antártica.

Com o avanço do vapor d'água oriundo dos oceanos sobre as regiões polares, a diminuição da temperatura faz com que as precipitações na costa antártica, por exemplo, sejam isotopicamente mais leves que as precipitações na linha do equador (razão $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ menor na costa antártica do que na linha do equador). Do mesmo modo, com a sucessiva redução de temperatura em direção ao centro do continente antártico, a razão de $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ decresce ainda mais, com a precipitação no Polo Sul geográfico sendo muitas vezes mais leve do que a precipitação na costa do continente antártico (Figura 1). O fracionamento isotópico da água na natureza é causado por diversos processos. Sob o ponto de vista hidrológico, a pressão de vapor superior do H_2^{16}O em comparação com as pressões de vapor de HDO e H_2^{18}O é destacada, pois este fator causa fracionamento em todos processos de condensação e também nos de evaporação da água na condição líquida (Dansgaard, 1964).

Figura 1- Ilustração simplificada do fracionamento isotópico para o ^{18}O .



Fonte: Cuffey e Paterson (2010), adaptado por Simões (2012).

O fracionamento isotópico é afetado por fatores globais como a temperatura como os valores de $\delta^{18}\text{O}$ refletem a temperatura, esses podem ser utilizados como um indicador de paleotemperaturas. Através desses dados é possível observar se mudanças climáticas ao longo dos ciclos glaciais e interglaciais; também fatores de distância da costa ou continentalidade, isto é depois de evaporar dos oceanos, a água (em forma de vapor na atmosfera) se movimenta, condensa e retorna à superfície em forma de chuva, com o avanço do vapor d'água continente adentro, esse processo de condensação e precipitação se repete diversas vezes, sendo que em cada precipitação há uma progressiva diminuição nas concentrações de isótopos pesados no vapor que persiste; Desse modo, a diminuição da razão isotópica se torna uma variável da distância da massa de ar em relação à costa dando origem ao efeito da continentalidade; outro fator é a latitude; a latitude é um fator de influência no fracionamento que está associado à temperatura. Quanto maior a latitude, menor a incidência de energia solar na superfície do planeta. Além disso, há uma maior reflexão dos raios solares nos pólos devido à refletividade do gelo. O resultado desses fatores é um gradiente de valores de $\delta^{18}\text{O}$ que variam com a latitude.

É importante também considerar os fatores locais como altitude e sazonalidade que está associado à temperatura, com o aumento da altitude há uma diminuição da temperatura, e consequentemente uma redução nos valores de $\delta^{18}\text{O}$,

a sazonalidade por exemplo, durante o verão, as temperaturas médias são mais elevadas do que durante o inverno, de modo que o $\delta^{18}\text{O}$ das precipitações também sofre modificação de uma estação para outra.

1.3.2 Isótopos Estáveis de Carbono – $\delta^{13}\text{C}$

Segundo Rodrigues e Fauth (2013), O carbono é um dos elementos mais abundantes na Terra. Possui número atômico 6 e massa atômica 12. Apresenta dois isótopos estáveis (^{12}C e ^{13}C) e quatro isótopos instáveis (^{10}C , ^{11}C , ^{14}C e ^{15}C). Os isótopos estáveis ocorrem nas seguintes proporções:

^{12}C : 98.89 % (6 prótons e 6 nêutrons)

^{13}C : 1.11 % (6 prótons e 7 nêutrons)

A vida não existiria sem a presença do carbono é essencial para a estruturação atômica da vida, com esse dados, é possível fazer modelos sobre o clima do planeta e permite a oxigenação da atmosfera. O ciclo biogeoquímico realiza a transferência de carbono entre a atmosfera, a biosfera terrestre, a hidrosfera e a litosfera, o que ocorre em diferentes velocidades de transformação.

O CO_2 atmosférico se dissolve com facilidade na água, formando o ácido carbônico (H_2CO_3). O ácido carbônico, por sua vez, ataca os silicatos constituintes das rochas produzindo íons bicarbonatos (HCO_3^-). Estes íons bicarbonatos dissolvidos na água de rios alcançam o mar, onde são assimilados pelos animais e formam sedimentos após a sua morte. O retorno do carbono à atmosfera ocorre por erupções vulcânicas, um processo de longa duração que depende dos mecanismos geológicos. Na superfície da Terra, o carbono é encontrado principalmente em reservatórios oxidados, como carbonatos sedimentares, CO_2 (dióxido de carbono) e HCO_3^- (íon bicarbonato); ou em reservatórios reduzidos, como matéria orgânica, combustível fóssil e C nativo (Armstrong & Brasier 2005).

Segundo Hoefs (2004) os principais reservatórios terrestres de carbono são: a matéria orgânica, os carbonatos sedimentares e o manto da Terra. Estes reservatórios possuem características isotópicas distintas devido à ocorrência de dois tipos de reações de fracionamento:

- As reações de trocas no equilíbrio isotópico dentro do sistema do carbono inorgânico (CO_2 atmosférico, bicarbonato dissolvido e carbonato sólido) levam

a um enriquecimento do ^{13}C em carbonatos (formando reservatórios de carbonatos sedimentares, oxidados).

- Efeitos isotópicos cinéticos durante a fotossíntese concentram o isótopo leve ^{12}C no material orgânico sintetizado (formando reservatórios de matéria orgânica, reduzidos).

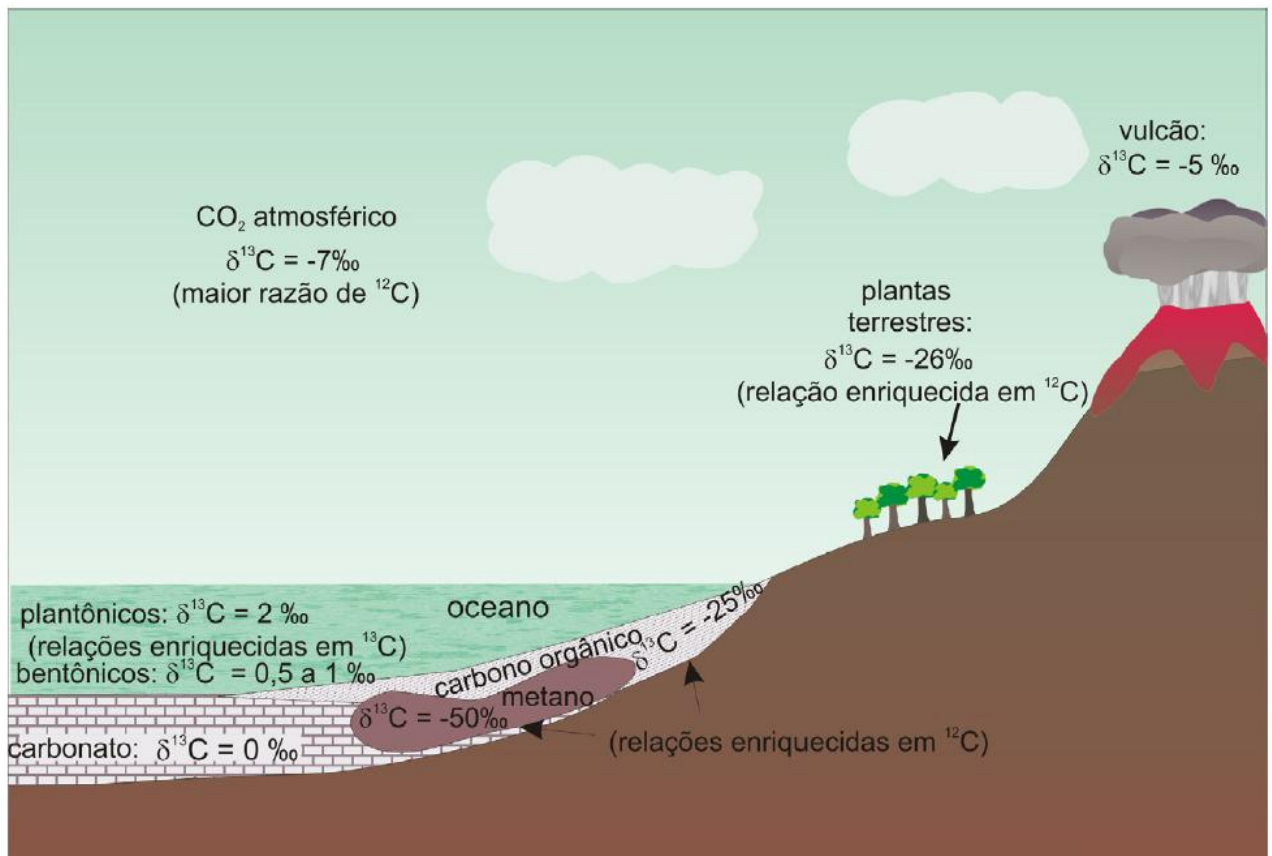
O carbono orgânico (^{12}C) é enriquecido pelo fracionamento do carbono e o carbono inorgânico (^{13}C). Em processos biológicos, quando o carbono inorgânico é usado para formar compostos orgânicos, o ^{12}C reage mais rapidamente do que ^{13}C , por ter a massa mais leve, e a matéria orgânica tende a se tornar enriquecida em ^{12}C . De acordo com Hoefs (2004) e Armstrong & Brasier (2005), os carbonatos marinhos são isotopicamente pesados e apresentam um valor médio de razão de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de 0 ‰ (variável entre 1 e 3 ‰); enquanto a matéria orgânica é isotopicamente leve com um valor médio de razão de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de -25 ‰ (entre -19 e -38 ‰). Conforme os autores citados, a matéria orgânica viva tem razão de $\delta^{13}\text{C}$ fortemente negativo (entre -8 e -30 ‰), porque os autotróficos utilizam o ^{12}C na fotossíntese. Os carbonatos não-marinhos possuem valores de razão de $\delta^{13}\text{C}$ entre 1 e -18 ‰ (Armstrong & Brasier 2005) (Figura 2).

O fracionamento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre o ar e a água é sensível às variações da temperatura (Wefer *et al.* 1999). Desta forma, baixas temperaturas resultam em grande fracionamento. Consequentemente, águas superficiais frias apresentam uma propensão para altos valores de $\delta^{13}\text{C}$, exceto em áreas de misturas com águas profundas (regiões de ressurgência e de altas latitudes). Segundo Rodrigues e Fauth (2013) a fotossíntese enriquece a superfície da água em ^{13}C quando comparada com águas subsuperficiais profundas e frias, pois utiliza o ^{12}C preferencialmente na formação da matéria orgânica. Os nutrientes que são estocados na zona fótica a partir da subsuperfície da água chegam junto com o excesso de ^{12}C , o qual é liberado da matéria orgânica com os nutrientes, caindo dentro da termoclina (zona de variação brusca de temperatura que ocorre abaixo da camada superficial da água oceanos e lagos, situados em baixas e médias latitudes).

De acordo com Rodrigues e Fauth (2013) os principais processos superficiais que explicam o fracionamento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos marinhos e lacustres são: 1) a produtividade da água superficial, que remove o ^{12}C resultando em um valor de $\delta^{13}\text{C}$ mais positivo; 2) a oxidação biológica devido à respiração da

matéria orgânica dentro d'água e sobre o assoalho oceânico, resultando no retorno do ^{12}C para a coluna d'água e um valor da razão $\delta^{13}\text{C}$ mais negativo; 3) a recirculação e mistura trazendo para a superfície o ^{13}C ; 4) os efeitos do micro habitat; 5) as jazidas de carbono formadas devido a elevação da produtividade primária, aumento de águas estagnadas e elevação das taxas de acumulação de sedimentos e que resultam no aumento do valor da razão $\delta^{13}\text{C}$ no sistema oceano-atmosfera; 6) o efeito vital, que é a influência dos efeitos metabólicos de muitas espécies sobre a precipitação do carbonato; e 7) a diagênese, pois alguns fluidos diagenéticos tendem a capturar o ^{12}C e assim tornam o valor da razão $\delta^{13}\text{C}$ suavemente mais negativa (Armstrong & Brasier 2005).

Figura 2- Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ na natureza. Valores em PDB.



Fonte: Rodrigues B.G., Fauth G. (2013).

1.3.2.1 Isótopos Estáveis de Carbono em Sedimentos Marinhos e suas Carapaças Carbonáticas

Em carbonatos marinhos e carapaças os valores das razões do $\delta^{13}\text{C}$ carbonáticas refletem uma combinação de produtividade oceânica, circulação do oceano e conteúdo relativo do carbono contido no carbonato, enquanto os valores das razões de $\delta^{13}\text{C}$ na matéria orgânica refletem a produtividade no oceano, o CO_2 na superfície da água e a proveniência continental do material (Maslin & Swann 2006).

Segundo Rodrigues e Fauth (2013), Os carbonatos de ambientes marinhos terão valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ mais positivos (ricos em ^{13}C) em períodos de alta produtividade orgânica e de temperaturas amenas. Nos episódios de transgressões marinhas e inundações de extensas plataformas carbonáticas, ocorrem as melhores condições de preservação da matéria orgânica (rica em ^{12}C) retida em camadas ou lentes de folhelhos entre carbonatos. Desta forma, durante períodos de anoxia são depositados folhelhos de ambientes marinhos com valores da razão de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativos. Este empobrecimento se deve à alta concentração de ^{12}C no ambiente.

E possível que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em carapaças carbonáticas sejam utilizados como rastreadores de paleocirculação de águas profundas, o que é feito com a comparação de amostras de diferentes locais, com a mesma paleoprofundidade, reconstruindo o caminho percorrido pelas águas. E que esses valores também permite identificar eventos anóxicos e hipóxicos de águas de fundo.

1.4 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO FÓSFORO

O fósforo é um nutriente essencial para todas as formas de vida. É um agente essencial nas reações bioquímicas fundamentais (Westheimer, 1987) envolvendo material genético (DNA, RNA) e transferência de energia (ATP), e fornece a estrutura dos organismos através das membranas (fosfolipídios) e osso (hidroxiapatita biomineral). organismos fotossintéticos utilizam fósforo, carbono e outros nutrientes dissolvidos sendo essenciais para construir os tecidos usando a energia do Sol e gerando produtividade biológica da qual depende da disponibilidade

de fósforo para estes organismos simples que constituem a base da cadeia alimentar em ambos os sistemas terrestres e aquáticos. Bieleski e Ferguson (1983), e Cembella *et al* (1984a, 1984b).

O fósforo está aprisionado nas rochas, solos e sedimentos, ele não está diretamente disponível para os organismos. A disponibilidade ocorre através de uma conversão de formas indisponíveis para ortofosfato dissolvido, através de reações geoquímicas e bioquímicas em vários estágios no ciclo de fósforo global; por conta das limitações de disponibilidade de P que geralmente é reciclado em graus diferentes nos ecossistemas, dependendo do clima, tipo de solo e nível desse ecossistema. A libertação de P a partir de dissolução de apatita é um controle principal sobre a produtividade do ecossistema (Cole *et al.*, 1977, Tiessen *et al.* 1984, Roberts *et al.*, 1985, Crews *et al.*, 1995, Vitousek *et al.*, 1997, Schlesinger *et al.* 1998), que por sua vez é crítica para saldos de carbono terrestres (por exemplo, Kump e Beco 1994, Adams, 1995). Além disso, o desgaste de P a partir do sistema terrestre e transporte por rios é a única fonte apreciável de P para os oceanos. Em escalas de tempo mais longas, este fornecimento de P também limita a quantidade total de produção primária no oceano.

O ciclo global do fósforo é representado por 4 processos : (i) levantamento tectônico e exposição de rochas que contém fósforo através de erosão; (ii) a erosão física e intemperismo químico de rochas produtoras de solos que vão fornecer fósforo dissolvido para os rios; (iii) o transporte fluvial de fósforo para lagos e para o oceano; e (iv) a sedimentação de fósforo associada à matéria orgânica (Figura 3) Este capítulo começa com uma breve visão geral dos vários componentes do ciclo global do fósforo. Estimativas da massa de reservatórios importantes de fósforo, taxas de transporte (fluxo) entre reservatórios, e tempos de permanência são dadas na Tabela 1. Como é evidente a partir das grandes incertezas associadas a essas estimativas de tamanho do reservatório e fluxo, muitos aspectos do fósforo mundial Seguindo a descrição, vários aspectos do ciclo do fósforo global será examinado com mais profundidade, incluindo uma discussão sobre as questões de investigação mais atuais, nunca antes estudadas.

Tabela 1 Fluxos entre os principais reservatórios de fósforo.

Tipo de fluxo	Concentração do fluxo (moles P x 10¹² yr⁻¹)
Rochas / sedimentos solos (erosão / desgaste,acumulação no solo)	0.645
Solos - rochas / sedimentos (soterramento profundo, litificação)	0.301–0.603
Solos - biota terrestre	2.03–6.45
Biota da terra – solos	2.03–6.45
Solo - superfície do oceano (Rio - fluxo de P total dissolvido)	0.032–0.058
Solo - superfície do oceano (Rio– fluxo de partículas de P)	0.59–0.65
Superfície do oceano - biota oceânica	19.35–35
Biota oceânica - superfície do oceano	19.35–35
Biota oceânica - mar profundo	1.13–1.35
Superfície do oceano - mar profundo (subsidência)	0.581
Em alto mar - superfície do oceano (ressurgência)	1.87
Superfície do oceano - terra (pesca)	0.01
P disponível - terra (solo)	0.39–0.45
Terra (solo) –atmosfera	0.14
Atmosfera - terra (solo)	0.1
Superfície do oceano – atmosfera	0.01
Atmosfera - superfície do oceano	0.02–0.05
Acumulação de sedimentos marinhos (total)	0.265–0.280
Sedimentos continentais de margem oceânica – soterrados	0.150–0.223
Sedimentos abissais (águas profundas) - soterrados	0.042–0.130
sedimentos costeiros - águas costeiras (remineralização, fluxo bentônico)	0.51–0.84
Sedimentos abissais - mar profundo (remineralização, fluxo bentônico)	0.41

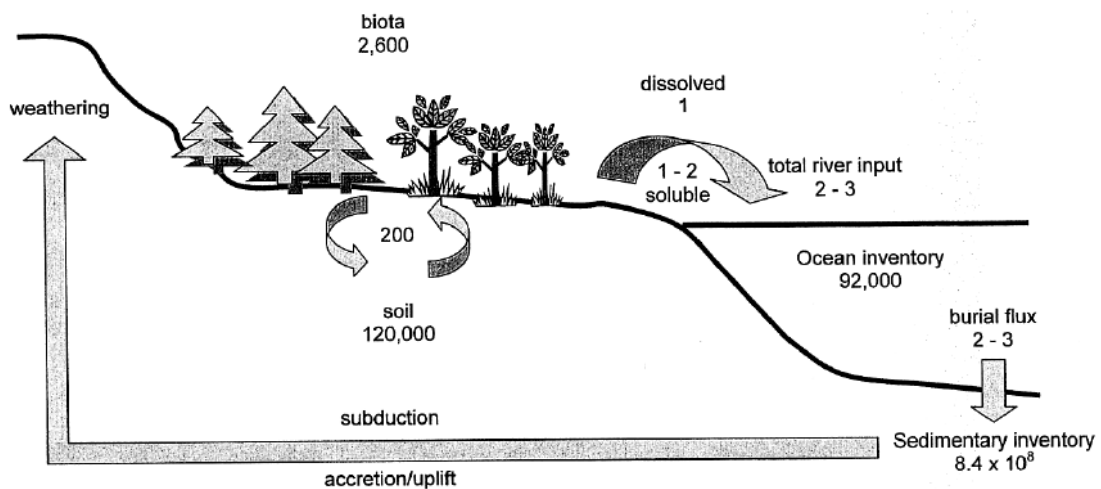
Fonte: modificado de Ruttenberg (2007)

Assim, entender os controles de intemperismo de rochas que dispõem de P, e o transporte para o oceano é importante para modelos de mudança climática global. É necessário entender os balanços de massa de P global, de acordo com a ciclagem desse nutriente e a profundidade quando esta sendo referido aos oceanos, incluindo a dinâmica dos ecossistemas e o desenvolvimento do solo, o controle de oxigênio, P em carbonatos, ciclagem deste P em margens continentais, e o papel que desempenha P no controle da produtividade primária no oceano em escalas de

tempo Cenozóicas, para com isso alimentar modelos e projeções de controles climáticos globais.

É importante entender que os minerais como a apatita, é fonte primária do P vindas através do intemperismo de rochas, variam muito na composição química e estrutural e pode formar em rochas ígneas, metamórficas, sedimentares e ambientes biogênicos. Todos os minerais de apatita contem altas concentrações de fosfato ligados por cátions de Ca^{2+} para formar uma estrutura hexagonal (McClellan e Lehr 1969, Hughes e Rakovan). Amplamente presente como mineral acessório em rochas ígneas e metamórficas ricas em cálcio. Também ocorre como um mineral detrítico ou diagénético em rochas sedimentares e é um componente essencial dos depósitos de fosforita, é um mineral acessório que aparece como cristais minúsculos euédricos associados com minerais ferromagnesianos.

Figura 3 - Ciclo do fósforo dissolvido, mostrando reservatórios (em Tg P) e fluxos (indicado por setas, em Tg P / ano) no balanço de massas e P.



Fonte: Gabriel M. Filippelli (2002).

1.4.1 O Ciclo do Fósforo no Continente

Em sistemas terrestres o fósforo se encontra armazenado em rochas, solos e organismos vivos (biomassa). Intemperismo de rocha continental é a principal fonte de fósforo para os solos do qual é absorvido pela vegetação continental; na atmosférica é relativamente sem importância.

Segundo Ruttenberg (2007) O fósforo ocorre nas rochas a partir do processo dissolução de minerais que contêm fósforo tais como apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$), reações químicas ocorrem devido à exposição desse mineral fazendo com que através da umidade naturalmente produzam ácidos derivados principalmente da atividade microbiana. Fosfato solubilizados durante a erosão, ficam disponíveis para absorção através de plantas terrestres, e é retornado para o solo através de sua degradação.

A solução de fosfato no solo é mantida em camadas mais inferiores (horizontes) como resultado da adsorção de P por vários constituintes no solo, do ferro e óxidos e hidróxidos de alumínio. Adsorção do P é considerado o processo mais importante de controle da biodisponibilidade desse nutriente no solo (Lajtha e Harrison, 1995). As plantas têm diferentes estratégias para a obtenção do P, apesar de baixas concentrações da solução do solo. Por exemplo, algumas plantas podem aumentar o volume da raiz e a área de superfície para otimizar o potencial de adsorção. Alternativamente, as raízes das plantas e / ou fungos associados podem produzir compostos quelantes que solubilizam ferro férrico, alumínio e fósforo ligado à cálcio, produzem também enzimas e / ou ácidos no entorno da raiz, para solubilizar fosfato (Lajtha e Harrison, 1995).

Em solos extremamente inférteis (por exemplo, nas florestas tropicais) a reciclagem do P é tão eficiente que o solo superficial contém praticamente nenhum fósforo; tudo é armazenado em biomassa (por exemplo, Vitousek *et al.*, 1997) e ocorrem muitas mudanças sistemáticas na forma do montante total e química de fósforo durante o desenvolvimento do solo. Nos estágios iniciais, fósforo está presente principalmente como minerais primários, como a apatita. Em solos de fase intermédia, o reservatório de apatita primária é diminuída, em fase menos solúvel, esta presente em minerais secundários e como P- orgânico que já começa a compor uma fração crescente de fósforo no solo. No final de desenvolvimento do solo, o fósforo é dividido principalmente entre os minerais refratários e P-orgânico-P.

1.4.2 Transporte de Fósforo provenientes de Continentes para o Oceano

Segundo Ruttenberg (2007) o fósforo na zona costeira é transferido do continente para o reservatório oceânico principalmente por rios e deriva de rochas e solos continentais retrabalhados. A deposição de aerossóis atmosféricos em um fluxo menor e o escoamento de águas subterrâneas para o oceano torna-se um fluxo potencialmente importante, mas pouco documentado.

O fósforo encontrado nessa zona costeira é o P-particulado (associado a partículas). A maioria das estimativas, mais de 90% dos fósforo entregue pelos rios para o oceano é quase totalmente particulado; fósforo dissolvido em rios ocorre em ambas as formas inorgânicas e orgânicas. Os dados escassos sobre P orgânico dissolvido sugerem que ele pode ser responsável por 50% ou mais dos dissolvidos na costa (Meybeck, 1982). A forma química de fósforo associado com partículas na costa é variável e depende da geologia da bacia de drenagem, a extensão de desgaste do substrato, e da natureza do próprio rio. Os dados disponíveis sugerem que, 20-40% de fósforo no material particulado em suspensão é orgânico; formas inorgânicas são principalmente oxihidróxidos de ferro e apatita (Lucotte e D'Anglejan, 1983; Lebo, 1991; Berner e Rao, 1994; Ruttenberg e Canfield, 1994). Hidr de alumínio e argilas também podem ser portadores significativos de fósforo (Lebo, 1991).

O caminho com que esse nutriente entra nos oceanos através dos rios é bem variável, fósforo dissolvido em estuários na interface continente-oceano normalmente exhibe comportamento não conservativo. Esses desvios podem gerar mistura de águas de diferentes composições que pode ocorrer, por vezes mudando sazonalmente dentro do mesmo estuário (Froelich *et al*, 1982; Fox *et al*, 1985, 1986, 1987). Remoção líquida de fósforo em estuários é tipicamente conduzida por floculação de complexos de ferro e absorção biológica (Sholkovitz *et al*, 1978; Fox., 1990).

A liberação líquida de P é devido a uma combinação de dissociação a partir de partículas de água doce que entrem em águas marinhas com alta resistência iônica e fluxo de fósforo diageneticamente mobilizados por sedimentos bentônicos (Chase e Sayles, 1980; Nixon, 1981; Nixon e Pilson, 1984; Fox *et al*, 1986; Berner e

Rao, 1994; Chambers et al, 1995; Conley et al, 1995). Estimativas precisas de fluxo de P biodisponível na costa para o oceano deve levar em conta, além de formas dissolvidas, a fração de P particulado que irá ser incorporado à solução ao entrar no oceano.

1.4.3 O Ciclo de Fósforo Marinho

Segundo Ruttenberg (2007) o Fósforo em sua forma mais simples, ortofosfato dissolvido, é ocupado por organismos fotossintéticos na base da cadeia alimentar marinha. O ciclo do fósforo marinho (P) está ligado ao carbono marinho (C) e o ciclo de nitrogênio (N) através da fixação desses elementos de forma fotossintética por parte das plantas marinhas microscópicas flutuantes, ou fitoplâncton, que formam a base da cadeia alimentar marinha. No trabalho de Alfred Redfield (1958; Redfield et al, 1963), foi reconhecido que o fitoplâncton marinho, em média, têm uma proporção de C: N: P em termos de concentração molar de 106C: 16N: 1P; Esta proporção pode variar devido a fatores como a disponibilidade de nutrientes e estado nutricional do fitoplâncton, mas a consistência relativa dessa relação é impressionante. Além disso, Redfield (1958, 1965) e Redfield *et al.* (1963) apontam para que a relação de C:N:P inorgânico dissolvido na água do mar (como HCO_3^- , NO_3^- , HPO_4^{2-}) é de 1.000: 15: 1, quando comparada com a média oceânica de fitoplâncton C: N: P, sugere que a limitação de fitoplâncton marinho está preparada em estreita colaboração entre N e P-limitação. Quando se esgota o fosfato, no entanto, os organismos podem utilizar formas mais complexas, convertendo-os em ortofosfato através de reações enzimáticas e microbiológicas; o mesmo é verdadeiro para o nitrogênio. Assim, o que a formulação simples, de Redfield é que essa relação e o papel dos nutrientes orgânicos dissolvidos é bem mais complexo em relação a produtividade biológica marinha. No oceano aberto mais fósforo associado a partículas biogênicas é reciclado dentro da coluna de água superficial.

A remoção eficiente de fosfato a partir de águas superficiais por fotossíntese combinada com acumulação em profundidade devido à respiração, resultam em produtividades biogênica oceânica clássica e perfil nutricional. A acumulação progressiva de fosfato derivados de respiração em profundidade ao longo da trajetória de circulação de águas profundas resulta em concentrações de fosfato

mais elevadas em águas profundas do Oceano Pacífico, do que no no Atlântico devido a ser a fonte originária dessas águas profundas. (Figura 4)

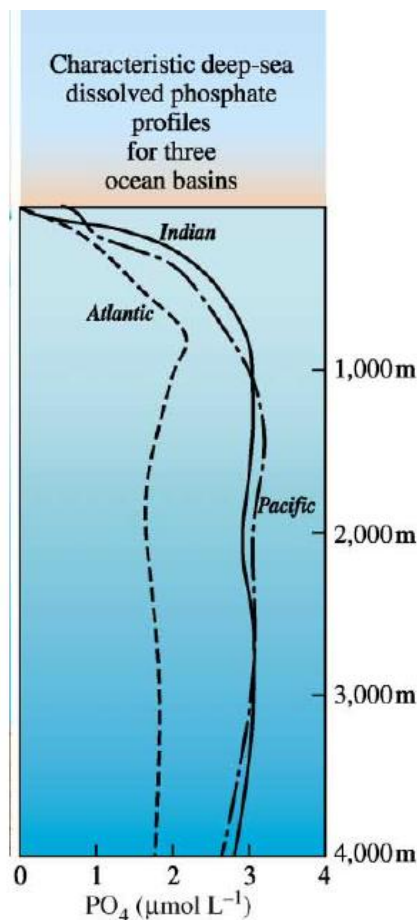


Figura 4 - Perfis de mar profundo, característicos de fosfato dissolvido para as 3 Bacias Oceânicas.

Fonte: Ruttenberg (2007).

O único meio de remoção de fósforo a partir dos oceanos é através dos sedimentos marinhos (Froelich *et al*, 1982;. Ruttenberg, 1993; Delaney, 1998). O fluxo de P na plataforma é maior que no talude onde a quantidade desse fluxo é menor e vai diminuindo para o fundo do mar, isso se dá por várias razões. As águas costeiras recebem mais nutrientes dos continentes vindo dos rios (incluindo P, N, Si, Fe), que estimulam altas taxas de produtividade primária em relação ao fundo do mar, e resulta em um fluxo maior de matéria orgânica para sedimentos da margem continental.

A matéria orgânica é um importante transportador primário de fósforo para sedimentos marinhos. Devido à coluna de água mais rasa em águas costeiras, O maior fluxo de P-orgânico marinho em sedimentos de margem é acompanhada por

um fluxo terrígeno com alta taxa de sedimentação de partículas de fósforo (orgânicos e inorgânicos), e superior em geral (Filippelli, 1997a, b). Esses fatores se combinam para aumentar a retenção de fósforo em sedimentos. Durante a alta do nível do mar o reservatório sedimentar de fósforo nas margens continentais se expande, aumentando a remoção de P, diminuindo assim o tempo de permanência de P oceânico (Ruttenberg, 1993). Plataforma terrígena que contém o P será dominada por sedimentos hemipelágicos e em regiões abissais por pelágicos, com distribuição de P distintas.

Embora ambos são dominados por Ca-P autigenicos (P_{autig} e na maioria das vezes apatita autigenica), este reservatório compreende uma fração maior de fósforo total dos sedimentos pelágicos. O fósforo remanescente em sedimentos hemipelágicos é repartido entre ferro férrico ligado a P (P_{fe} , principalmente oxihidróxidos), apatita detrital (P_{detr}) e P – orgânico (P_{org}); em sedimentos pelágicos apatita detrital não é importante, a maioria provavelmente devido ao transporte limitado deste mineral pesado. Certos ambientes costeiros caracterizados por quebras bruscas na costa a produtividade biológica assim como a ressurgência é de aporte terrígeno, e são enriquecidas em apatita autigenica; estes são os depósitos de fosforita primária.

Um processo único a contribuir para o reservatório sedimentar pelágico de Fe-P é a remoção através da adsorção do fosfato em oxihidróxidos férricos na dorsal meso oceânica (MOR) sistemas hidrotérmicos (por exemplo, Trigo *et al.*, 1996). Mobilização sedimentar de fósforo dissolvido pela atividade microbiana durante a diagenese que favorece o acúmulo de fosfato em águas capilares, promovendo o fluxo de fosfato (bentônico) para águas de fundo ou incorporação em minerais autigênicos secundários. O fluxo bentônico combinado a partir de sedimentos costeiros e abissais é estimado para ultrapassar o fluxo de P total que vem dos rios para o oceano.

A reprecipitação de fósforo através da diagênese é mobilizado em fases secundárias, o que aumenta significativamente a eficiência do soterramento de fósforo, impedindo retorno do fosfato para a coluna de água. Ambos os processos impactam o ciclo marinho do fósforo, afetando o potencial de produtividade primária das águas superficiais.

1.4.4 Diagênese e Soterramento de Fósforo em Sedimentos Marinhos

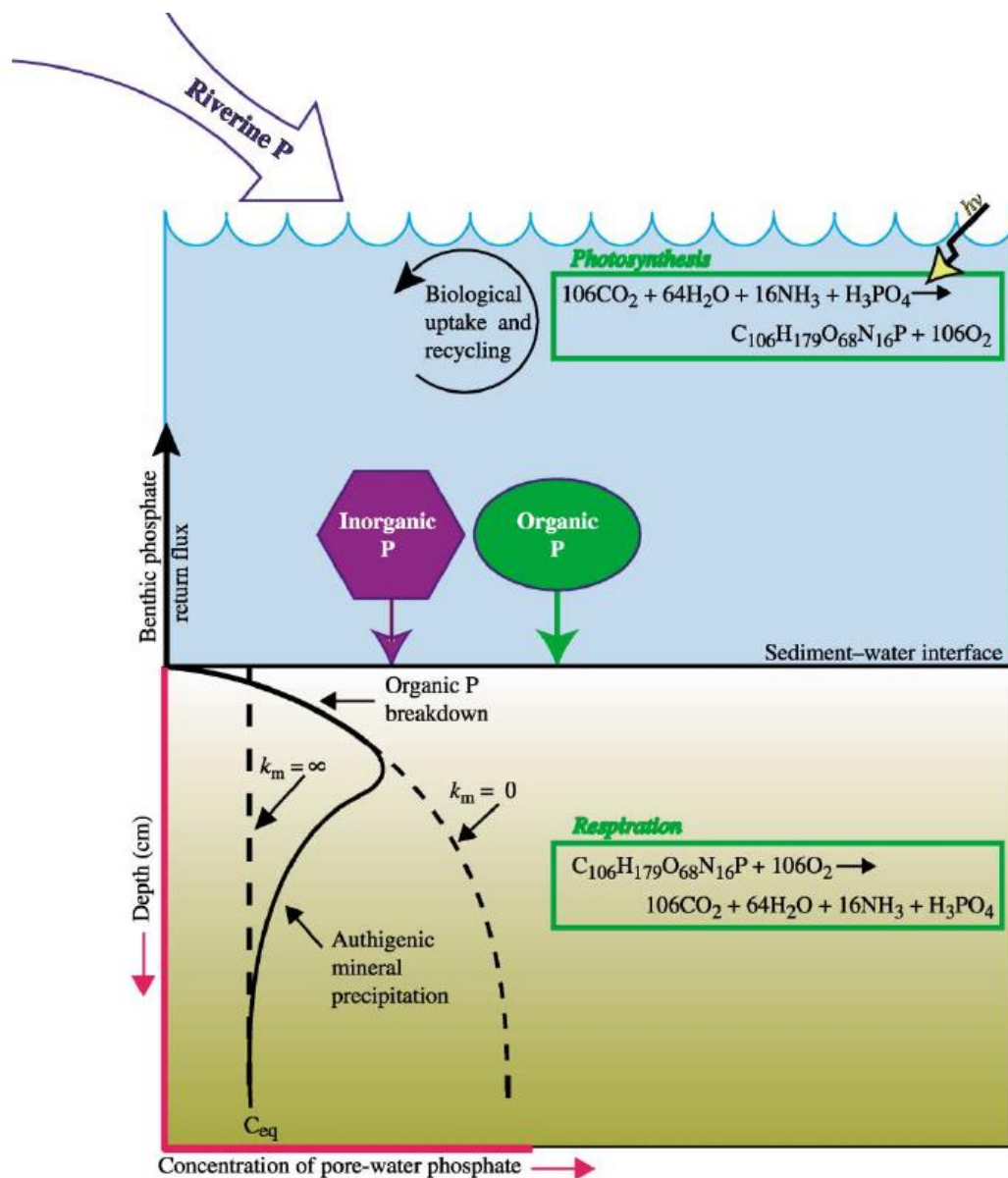
É importante entender que as fontes de fósforo particulado para o fundo do mar incluem material detrítico inorgânico e orgânico transportados pelos rios para o oceano, material biogênico produzido na coluna de água marinha que se deposita no fundo do mar, e poeira atmosférica composta de material particulado que é arrastada para o fundo do mar. Uma vez na interface sedimento-água, as fases de fósfororefratários, tais como apatitas detríticas e outros minerais cristalinos refratários contendo P, são simplesmente soterrados; as partículas que são reativas no ambiente diagenético estão sujeitos a uma série de processos bioquímicos que afetam a extensão em que eles são retidos no sedimento, e a forma em que eles são, em última análise soterrados, tornando-se parte da camada sedimentar.

Estes processos incluem a repartição microbiana de fósforo orgânico e produção de fósforo inorgânico e orgânico dissolvidos, onde a captação de fosfato ocorre por meio de adsorção, e durante a formação de minerais de fosfato secundárias (os chamados minerais autigênicos, porque eles formam no lugar) ocorre através da absorção de fosfato durante a chegada de fluxo bentônico de fósforo dissolvido a partir de sedimentos de águas de fundo (Figura 5). Segundo Ruttenberg 2007.

O fósforo é um nutriente essencial, processos que controlam a extensão da retenção de P contra o lançamento de P em sedimentos são importantes reguladores da ciclagem biológica e, portanto, pode com isso afetar o funcionamento do ciclo global do carbono. Este efeito pode manifestar-se em prazos curtos, onde as fases de partículas reativas que libera o fósforo após a deposição voltando para a coluna de água onde se encontra disponível para a absorção biológica. Em prazos mais longos geológicos, a forma final em que o fósforo será encontrado e vai definir a susceptibilidade ao intemperismo, uma vez que é elevado o regime de intemperismo, e, portanto, estará sendo processado e biodisponível para o próximo ciclo tectônico. Estas ligações entre diagênese precoce de fósforo, produtividade biológica no oceano global, e o ciclo global do carbono, têm sido a motivação para muitos trabalhos recentes sobre a biogeoquímica de fósforo nos oceanos. Fósforo orgânico (P_{org}) é o principal vetor da entrega de fósforo para sedimentos marinhos, e constitui uma fração importante (25-30%) do total de fósforo depositado em

sedimentos marinhos (Froelich *et al*, 1982; Ruttenberg, 1993; Colman e Holanda, 2000). Apesar de sua importância para o total de fósforo sedimentar marinho.

Figura 5 - Processos importantes durante transformações diagenéticas no início do ciclo do fósforo em sedimentos marinhos; as fontes de fósforo para a interface sedimento-água incluem fósforo aloctones vindas de rio sendo esse fósforo inorgânicos e orgânicos, e autóctones sendo fósforo biogénico formados através da fotossíntese.



Fonte: Ruttenberg (2007).

Uma vez entregue à interface sedimento-água, fósforo orgânico está sujeito à desagregação. através da respiração microbiana, um processo muitas vezes chamado "mineralização" porque ele transforma matéria orgânica em material inorgânicos, constituintes "minerais", tais como fosfato, nitrato, e dióxido de carbono

(fósforo orgânico dissolvido, nitrogênio e carbono, também são produtos de respiração, embora estes produtos não são mostrados).

Uma equação representante para a respiração aeróbica é dado como um exemplo figura 17. Todas as reações de respiração resultam numa acumulação de fosfato e outros componentes de águas capilares encontradas nos poros nos sedimentos, Berner (1980). Outra importante fonte de fosfato nesses poros onde se encontra água, que não está representada neste desenho esquemático, é a liberação de fosfato dissolvido de oxihidróxidos de Fe quando estas fases são enterrados em zonas subóxicas e anóxicas no sedimento. Uma vez liberada nessas águas, o fosfato pode escapar dos sedimentos através de transporte e voltar a ficar em suspensão, ou entrar em fluxos bentônicos. Um processo importante para a retenção de fosfato nos poros dentro de sedimentos é a formação de minerais autigenicos secundários. (Laarkamp, 2000).

O principal desafio analítico no que se refere aos reservatórios de P é que apenas uma pequena fração de fósforo orgânico sedimentar podem ser separados em compostos de fósforo orgânicos individuais para a identificação e análise; o volume do reservatório (na maioria dos casos mais de 90%) está intimamente associada com a alta massa molecular (HMW) de matéria orgânica em massa (Laarkamp, 2000), e é inacessível para a maioria das metodologias de análise existentes.

Uma das perguntas mais intrigantes e persistentes, relativas aos reservatórios de P orgânico é o seguinte: Tendo em vista que a última fonte de fósforo orgânico para sedimentos marinhos é os bioquímicos fósforo contidos dentro dos tecidos de plantas e animais, e que estes compostos bioquímicos são compostos que fornecem alta energia que, presumivelmente acaba com a morte do organismo, como é que quantidades significativas de fósforo orgânico persistem em grandes profundidades, estando soterrados? (Filippelli e Delaney, 1996; Delaney e Anderson, 1997; Tamburini *et al*, 2003; Ingall *et al.*, 1993) .

Qual o mecanismo pelo qual estes compostos são preservadas? Persistência de fósforo orgânico em sedimentos marinhos em grandes profundidades, alguns registros geológicos explica em um número de maneiras, incluindo, (i) a preservação preferencial de compostos de fósforo orgânicos inerentemente refratários tais como fosfatos de inositol (Froelich *et al*, 1982; Ingall e Van Cappellen, 1990; Suzumura e

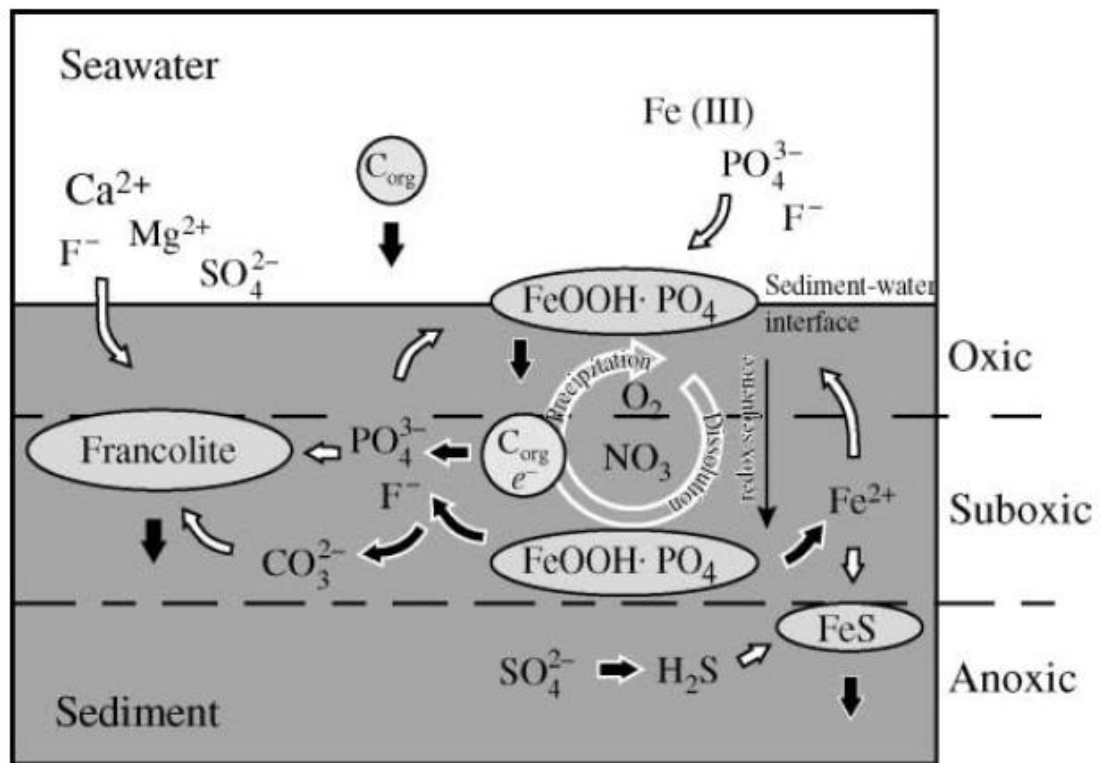
Kamatani, 1995), e (ii) presença de biomassa bacteriana ou compostos derivados (Froelich *et al*, 1982;. Ingall e Van Cappellen, 1990; Ruttnerberg e Goni, 1997a).

Menos frequentemente, os estudos têm sido realizados para quantificar um pequeno número de compostos (e.g., ATP, DNA, fosfolípidos) dentro de sedimentos marinhos (crave *et al*, 1986;. Harvey *et al*, 1986;. White *et al*, 1979), Suzumura e Kamatani (1995) prosseguiu um estudo sobre o destino de fosfatos de inositol nos sedimentos, outra classe específica de compostos que podem ser isolados e quantificados, com diferente objetivo de avaliar se estes compostos P_{org} terrestres pode ser refratário no ambiente marinho . Seus resultados sugerem que estes compostos são em menor quantidade do P_{org} total em sedimentos marinhos, e que eles são vulneráveis à degradação microbiana durante o início destes depósitos, eles têm duas características principais: alta matéria orgânica marinha (e, portanto, P_{org}) fluxo de sedimento detritico baixo. Encontram-se nas margens orientais dos oceanos, onde ocorre a ressurgência de águas profundas ricas em nutrientes e que sustenta uma comunidade biológica altamente produtível nas águas de superfície, que por sua vez fornece uma rica fonte de matéria orgânica, e, assim, organicamente fósforo ligado, a sedimentos subjacentes.

Esses dois fatores predispõem os sedimentos para a formação e concentração do CFA (carbonato autigenico de fluorapatita) aos elevados níveis necessários para a formação de um depósito de fosforita (Baturin, 1983; de Cook e McElhinny, 1979; Bentor, 1980; Kolodny, 1981; Burnett *et al*, 1983;. Fo'Ilmi, 1995)

Segundo Ruttnerberg (2007) Um esquema da ciclagem acoplada de ferro e fósforo, e a ligação proposta para CFA durante o início de diagênese, mostra a sequência de eventos e a sua distribuição relativa às diferentes zonas redox dentro de um sedimento (Figura 6). O flúor é também eliminado formado oxihidróxidos de ferro (Ruttnerberg e Canfield, 1988), e, assim, o ciclo redox do ferro em sedimentos atua como um mecanismo de concentração para estes substituintes de CFA que, quando sai da água após a redução do substrato oxi-hidróxido de ferro em profundidade, fornecer um pico de fosfato e fluoreto, que podem ser instrumentais para desencadear a formação de CFA (Heggie *et al*, 1990;. Ruttnerberg e Berner, 1993;. Jarvis *et al*, 1994; Reimers *et al*, 1996;. Slomp *et al*, 1996a).

Figura 6 - Diagrama esquemático dos ciclos de ferro e de fosfato acoplados durante o início da diagênese dos sedimentos marinhos. Os círculos ovais cinzentos claros representam fases sólidas, setas pretas são fluxos de fase sólida. setas negras indicam Whiteoutlined reacções, as setas brancas são as vias de difusão de oxido e hidróxido de Fe (FeOOH) onde precipitou na coluna de água, e na interfase da água o fosfato (PO_4^{3-}) e um pouco de fluoreto de (F^-) a partir da água do mar.



Fonte: Ruttenger (2007).

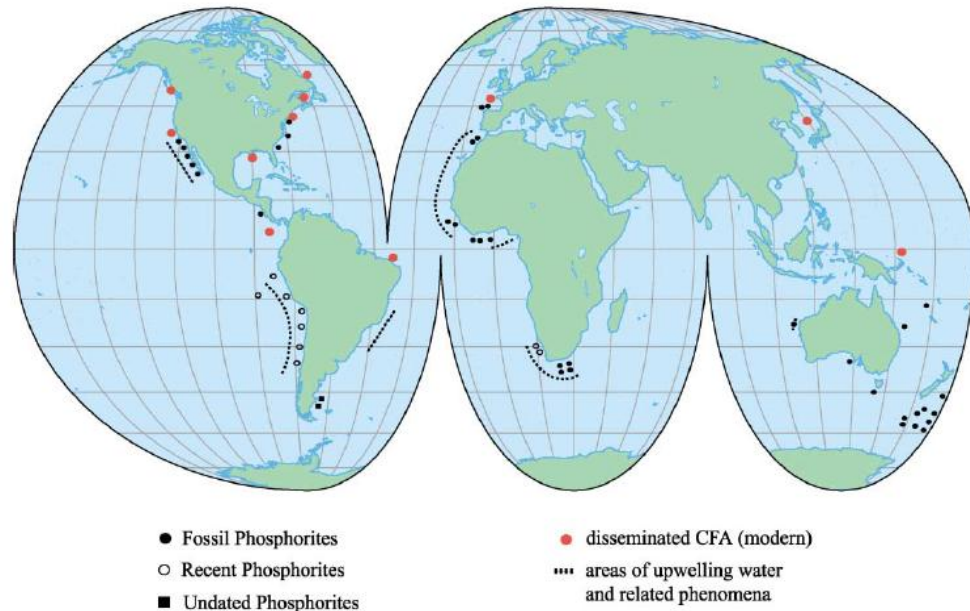
Durante essa mistura e soterramento químico a respiração microbiana de matéria orgânica utiliza uma sequência de receptores de elétrons por ordem decrescente de vantagem termodinâmica. O oxigênio é utilizado em primeiro lugar, seguido de nitrato e nitrito, manganês, hidróxidos de Fe, e sulfato. O fosfato é liberado para as águas através da decomposição da matéria orgânica, redução da dissolução de FeOOH liberando Fe^{2+} , PO_4^{3-} , e F^- , resultando em aumento das concentrações destes íons em águas do mar; fosfato em excesso difunde-se para a interface água - sedimento, onde são reabsorvidos pelo FeOOH . ferro ferroso (Fe^{2+}) difunde-se ambas para baixo, para ser precipitadas com sulfeto FeS na zona anóxica dos sedimentos, e para cima para ser re-oxidado na zona oxidas, onde é re-precipitado como FeOOH . O ciclo redox do Fe fornece um meio eficaz de aprisionamento dos fosfato nos sedimentos, e pode promover a precipitação de CFA (Jarvis *et al.*, 1994).

A formação do CFA autigênico é um fenômeno generalizado nos oceanos (Figura 7). Como mencionado anteriormente, na maioria das áreas das margens continentais e em ambientes pelágicos, detecção de CFA autigênico contra uma grande carga de sedimentos detríticos não pode ser realizado por meio de análise mineralógica direta por DRX ou SEM, os métodos convencionais utilizados para a sua detecção e quantificação, em depósitos de fosforita (Schuffert *et al*, 1990;. Schuffert *et al*, 1994;. Baturin, 2000). Esses estudos durante a década de 1990 que documentaram CFA em sedimentos nos depósitos de fosforita usando o método SEDEX (Ruttenberg, 1992), um método de extração sequencial desenhado expressamente para quantificar CFA e distinguir as fontes sendo detritos de rochas ígneas ou apatitas metamórficas.

O método SEDEX (Ruttenberg, 1992) é um método de passos múltiplos, seletiva de extração sequencial que quantifica separadamente cinco reservatórios de fósforo sedimentares distintos com base na sua reatividade química de uma sequência de solventes: (I) fracamente absorvidos, ou fósforo trocável, (II) fósforo-férrico em ferro ligado, (III) carbonato de fluorapatita autigênico, hidroxapatita biogênicas, além de fósforo ligado à CaCO_3 , (IV) apatita detrítica, (V) de fósforo orgânico. O método foi padronizado para aplicação em sedimentos marinhos que utilizam para as fases de fósforo marinhos.

A característica mais saliente do esquema de SEDEX é a capacidade de quantificar separadamente authigenic CFA como distinta de rochas ígneas detrital e apatita metamórfica. Um dos resultados mais importantes da aplicação do método de SEDEX em estudos de diagênese precoce de fósforo em sedimentos marinhos tem sido a identificação de formação de disseminados CFA no mundo (Figura 19). Este achado é importante porque exige uma revisão do pensamento sobre o papel da fosfogenese e fosforitos nos oceanos. Ou seja, não há nada único sobre o ambiente de formação de fosforita clássica que diz respeito à sua formação de CFA autigênico; tais condições potencialmente existe em qualquer lugar em que as concentrações de íons em água capilar de íons satisfaçam a condição termodinâmica de saturação ou supersaturação em relação ao CFA. Em vez disso, a singularidade de ambientes que formam phosphorite tem a ver com processos secundários que atuam para concentrar CFA, e / ou com baixas taxas de sedimentação, que minimizam a diluição de CFA.

Figura 7 - Localização geográfica da disseminação de fosforita e ocorrência CFA autigênico, conforme identificado pelo método de SEDEX, bem como locais de fósseis, recente, e fosforitos não datadas. Note-se que a maioria dos fosforitos estão localizados em áreas da margem continental caracterizadas por ressurgência, um processo pelo qual águas profundas ricas em nutrientes voltam à superfície causando alta produtividade biológica e um grande fluxo de matéria orgânica resultante de sedimentos subjacentes. Locais de disseminação de CFA não se restringem a estes ambientes que foram formadas fosforitas.



Fonte: modificada por Kolodny (1981) adicionada as localidades de CFA por Kolodny (1981).

A descoberta da disseminação de CFA em uma ampla escala geográfica, em ambientes não clássicos de formação de fosforitas distintas tem ainda mais importância para o ciclo global de fósforo marinho, justamente por que o CFA atua como um dissipador permanente para o fósforo reativo dos oceanos. Assim, a descoberta de que a formação desta fase não é restrita a ambientes de ressurgência, o que aumenta substancialmente as estimativas da taxa de soterramento, e diminui assim a estimativa do tempo de residência, de fósforo no oceano.

O tempo de retenção de fósforo é reforçado em sedimentos pelo mecanismo de comutação de fósforo a partir de uma fase que é instável no ambiente cedo diagenético (fósforo orgânico lábil e oxihidróxidos de Fe), para um que é estável (CFA), também afeta o ciclo de carbono global em que remove permanentemente fósforo de outra forma biodisponível do oceano. O modelo de Slomp *et al.* (1996), indica que as formas de fósforo ligado a ferro in situ como fosfato liberado a partir de matéria orgânica em decomposição é absorvido pelos oxihidróxidos de Fe

autigênicos que serão precipitados na camada superficial de sedimentos. Uma vez transportada abaixo do limite redox por bioturbação, a redução dos oxihidróxidos de Fe irá libertar o fósforo ligado ao ferro, que é então incorporado e assim precipitando CFA. Slomp *et al.* (1996a, b). A hipótese de que este mecanismo, em que o fósforo ligado a ferro desempenha um papel fundamental na formação CFA no início da diagênese, pode ser particularmente importante em sedimentos com baixas taxas de sedimentação mais rápida onde a mineralização da matéria orgânica tem lugar mais próximo da interface água-sedimento.

Segundo Anderson *et al.* (2001) a taxa de acúmulo de sedimentos e estado de anóxia exercem um forte controle sobre a proporção sedimentar (C: P) org, Três ambientes marinhos distintos, onde o ciclo acoplado ferro-fósforo foi identificado como um processo importante, são chamados de sistemas MOR, (estuários, sedimentos da margem continental e Oceano). Esse sistema MOR é um processo puramente físico-químico de adsorção essencialmente o mesmo nestes três ambientes diferentes, em que, uma fase inicial de adsorção de superfície rápida é seguida, dado o tempo suficiente, por uma redistribuição de fosfato adsorvido para o interior de oxihidróxidos de Fe por difusão de estado sólido (Bolan *et al.*, 1985; Froelich, 1988).

A quantidade de fosfato adsorvido depende da natureza da fase de ferro férrico, com menos fases cristalinas ter maior área de superfície e, portanto, maior capacidade de adsorção (Bolan *et al.*, 1985; Ruttenger, 1992). As características específicas das diferentes ambientes, no entanto, o impacto da escala de tempo e o padrão de ciclagem está acoplado, e o destino final do ferro e fósforo, que são arrastados no processo de ciclo acoplado.

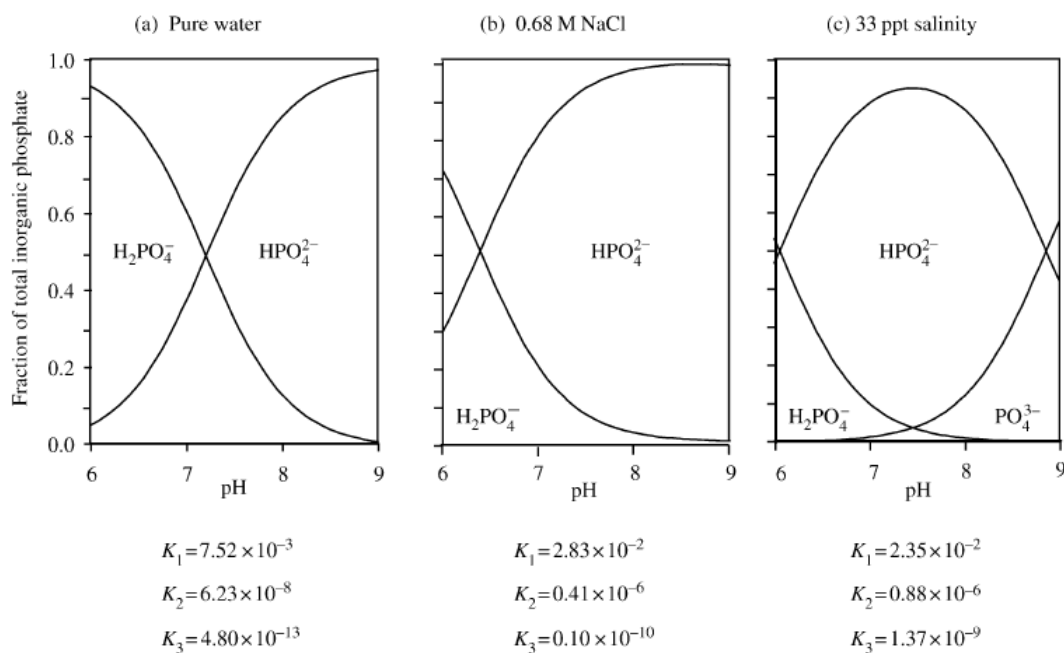
1.4.5 O Fósforo na Coluna de Água Oceânica: Composição e Ciclo

Segundo Ruttenger (2007) o fósforo inorgânico dissolvido (DIP) existe em três espécies iônicas em águas naturais, que corresponde às bases conjugadas de ácidos fracos, tripróticos fosfórico (H_3PO_4). Na água do mar de pH 8, a espécie dominante é HPO_4 (87%), mais de PO_4^{3-} (12%), e H_2PO_4^- (1%), (Kester e Pytkowicz, 1967).

Numa série de experiências concebidas para avaliar as constantes de dissociação aparente de ácido fosfórico em águas naturais, Kester e Pytkowicz

(1967) comparou a distribuição de espécies de fosfato em água doce, água do mar artificial, e uma solução de cloreto de sódio de força iônica idêntica à água do mar artificial (Figura 8). Esta abordagem permitiu uma distinção entre os efeitos não específicos (por exemplo, os que são devidos a única força iônica) e interações específicas (por exemplo, as que resultam de interações, tais como par iônico e a formação do complexo). A mudança na distribuição de espécies iônicas de fosfato de água doce (Figura 8 (a)) para a solução de NaCl 0,68 M (Figura 8 (b)) é atribuível aos efeitos de força iônica, ao passo que a mudança observada na solução de de NaCl (água do mar artificial) (Figura 8 (c)) é provocada por interações específicas entre espécies de fosfato e dissolvido cátions da água do mar. Kester e Pytkowicz (1967) estimou que 99,6% do PO_4^{3-} e 44% das espécies HPO_4^{2-} são complexados por cátions dominantemente Mg^{2+} e Ca^{2+} .

Figura 8 - Distribuição das espécies de ácido fosfórico, pH, e as constantes de dissociação, em (a) água pura; (B) de 0,68 M de NaCl; e (c) água do mar artificial de salinidade de 33 ppt.



Fonte: Kester e depois Pytkowicz, (1967).

Segundo Levitus *et al.* (1993) apresentam distribuições médias de nutrientes no oceano global, demonstrados através dos dados disponíveis através do centro de dados Oceanográfico Nacional. Esta compilação mostra claramente o padrão geral de esgotamento de fosfato em águas superficiais devido à absorção biológica

(exceto em regiões de ressurgência e de alta latitude) onde aumenta a concentração com a profundidade devido ao reaparecimento da matéria orgânica. Conkright et al. (2000). Uma limitação clara desses tipos de compilações globais são as lacunas de dados inevitáveis que existem devido à cobertura de amostragem incompleta por levantamentos oceanográficos. Para as águas superficiais, que são de interesse por causa da ligação entre a concentração de fosfato de superfície, produtividade biológica e o ciclo do carbono, este problema torna-se rapidamente insuperáveis devido ao alto grau de variabilidade em escalas de tempo sazonais e intervalos de tempo mais curtos.

Fósforo orgânico dissolvido (DOP). Apesar dos estudos iniciais indicam a importância de fósforo orgânico dissolvido (DOP) como fonte de fósforo para produtores primários marinhos (Redfield et al, 1937;. Ketchum *et al*, 1955;. Butler *et al*, 1979;. Jackson e Williams, 1985 ; Rivkin e Swift, 1985; Orrett e Karl, 1987), até recentemente muitas avaliações de estoques de nutrientes e nutrição do fitoplâncton têm ignorado reservatórios de nutrientes orgânicos. Devido a falta de coleta de dados, estudos nutricionais oceanográficos favorecendo azoto como o nutriente limitante (Hecky e Kilham, 1988), relegando fosfato para um papel de menor importância, e a ausência de um método amplamente aceito, rápido e conveniente de medida DOP.

1.4.6 O Tempo de permanência de Fósforo no Oceano

Como o fósforo é considerado o nutriente mais provável limitando em escalas de tempo geológicas (Redfield, 1958; Broecker e Peng, 1982; Holland, 1978, 1984; Smith, 1984; Howarth *et al*, 1995; uma determinação precisa do seu tempo de residência oceânica é crucial para a compreensão de como os níveis de produtividade primária podem ter variado no passado da Terra. O tempo de residência fornece um meio de avaliar a rapidez com que os reservatórios de fósforo oceânico pode ter mudado em resposta as variações de entrada, por exemplo, de intemperismo continental ou saída com o soterramento de sedimentos. No seu papel de limitação de nutrientes, fósforo irá ditar a quantidade de produtividade primária líquida na superfície do oceano e, portanto, quanto de CO₂ atmosférico será absorvido pelas águas oceânicas através da produção de biomassa fotossintética.

Tem sido sugerido que esta chamada de conexão "CO₂ em nutrientes" pode vincular o ciclo do fósforo oceânico à mudança climática devido às reduções ou aumentos no inventário de gases de efeito estufa na atmosfera (Broecker, 1982a, b; Boyle, 1990).

O tempo de residência de fósforo oceânico vai ditar as escalas de tempo durante o qual tal efeito do clima induzido pelo P pode operar (K. C. Ruttenberg 2007) Desde a década de 1990 tem havido várias reavaliações do ciclo de fósforo marinho na literatura, refletindo mudanças em nossa compreensão das identidades e magnitudes importantes das fontes de P. Recentemente identificados fósforo marinhos incluindo a disseminação de carbonato de fluorapatita autigenica (CFA) em sedimentos marinhos, autigenicos (REE) – aluminofosfatos em arenitos (Rasmussen, 2000), e P hidrotérmico através da interação basalto e água do mar com cristas em flancos de sistemas de MOR (Trigo et al., 1996).

As margens continentais em geral são importantes reservatórios para fósforo ligado à ferro orgânico. O cálculo de fluxos de P soterrado nas margens continentais, incluindo o CFA recentemente identificado e fósforo aluminofosfato (dominantemente Al-REE-P) combinados com estimativas mais antigas de fluxos de P soterrado em mar profundo, em geral os resultados do soterramento desse fluxo ocorre em um tempo de residência muito mais curto do que o valor de 100 kyr. Este tempo de permanência mais curto sugere que o ciclo de P oceânico está sujeito as perturbações nos prazos mais curtos do que foi previamente acreditado.

Apesar das grandes incertezas associadas com esses números, como evidenciado pelos valores máximos e mínimos derivadas de ambos os fluxos de entrada e de remoção, esses tempos de residência atualizados são todos significativamente mais curtos do que o valor de 100 kyr; tempos de permanência na ordem de 10-17 kyr trazem perturbações na interação oceano-reservatório e CO₂ atmosférico em reação a escala de tempo de mudança do clima glacial-interglacial.

É interessante especular sobre o destino de P aprisionado em sedimentos da margem continental; durante o nível de mar alto o fósforo em sedimentos de margem continental aumenta a permanência desse fósforo nesse ambiente e quando ocorre a baixa do nível do mar fica sujeito a erosão, se for remobilizados em formas biodisponíveis, pode aumentar a produtividade primária fazendo com que ocorra uma absorção de CO₂ pelo Oceanos e com isso aumentar as tendências de arrefecimento glacial (Compton et al, 1993; Ruttenberg, 1993).

2. OBJETIVOS

A dissertação apresenta dois objetivos sendo um geral que abrange a investigação das variações isotópicas e específicos que mostra o dinamismo do P sendo um nutriente tão limitante durante o evento Máximo Termal do Eoceno-Paleoceno.

2.1 GERAL

A proposta da dissertação é investigar as variações de isótopos estáveis de carbono e oxigênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) e concentrações de CaCO_3 e P orgânico/inorgânico, sendo reinterpretados de acordo com a dinâmica do fósforo no PETM, e utilizar esses dados como indicadores geoquímicos (*proxies*) no estudo de ciclos biogeoquímicos, mudanças climáticas e reconstrução paleoclimática.

2.2 ESPECÍFICO

A dissertação busca pela primeira vez explicar o papel e o dinamismo de um nutriente limitante (fósforo, P) através das suas concentrações durante o evento PETM.

Os sedimentos que registraram este Máximo Termal apresentam uma assinatura geoquímica característica baseada em isótopos de C e O e novos estudos estão utilizando o P como mais um elemento que pode contribuir na explicação da dinâmica desses nutrientes no ciclo do carbono. Neste estudo serão utilizadas as amostras da Bacia Pirenaica de Zumaia na Espanha e assim através da extração sequencial, separar as fases de P-orgânico e P-inorgânico. Integrando esses dados geoquímicos com dados dos isótopos estáveis de C e O; para que se possa identificar as condições paleoambientais que permitiram e sustentavam esse evento.

2.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação é composta de uma introdução sobre o tema abordado. Um segundo capítulo explora os objetivos gerais e específicos; O terceiro capítulo traz as características da área de estudo, onde são abordados aspectos geológicos do local de estudo proposto da dissertação. O quarto capítulo descreve a metodologia utilizada, com os procedimentos laboratoriais detalhados. Os resultados da dissertação estão divididos em 2 artigos que foram submetidos para publicação em periódicos cujo escopo atenda aos objetivos de cada manuscrito. O artigo I: Diagenetic controls on Phosphorus Burial Across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum aborda o controle diagenético em torno de um nutriente limitante como é o caso do fósforo em todo o Máximo Termal, como ferramenta de fazer uma reconstrução Paleoclimática e dados sobre mudanças Globais em relação ao aquecimento Global. O artigo II: Diagenetic Controls on Nutrient Availability during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum remete em uma implicação da evidência em que o PETM foi impulsionado pela introdução de uma grande quantidade de carbono isotopicamente leve. O aumento da matéria orgânica de fluxo para o fundo do mar e a dissolução de carbonato, impactaram fortemente as condições diagenéticas de sedimentos de fundo dessas águas, o que afetou as taxas de degradação da M.O e a abundância de oxigênio no fundo do mar, sabendo que disponibilidade de oxigênio é necessário para a formação de oxihidróxidos de ferro e CFA (carbonato autigenico de fluorapatita), ambos os quais retiram fósforo, liberado a partir da MO, então esse artigo esclarece o impacto nessas condições diagenéticas e a liberação desse fósforo durante o PETM.

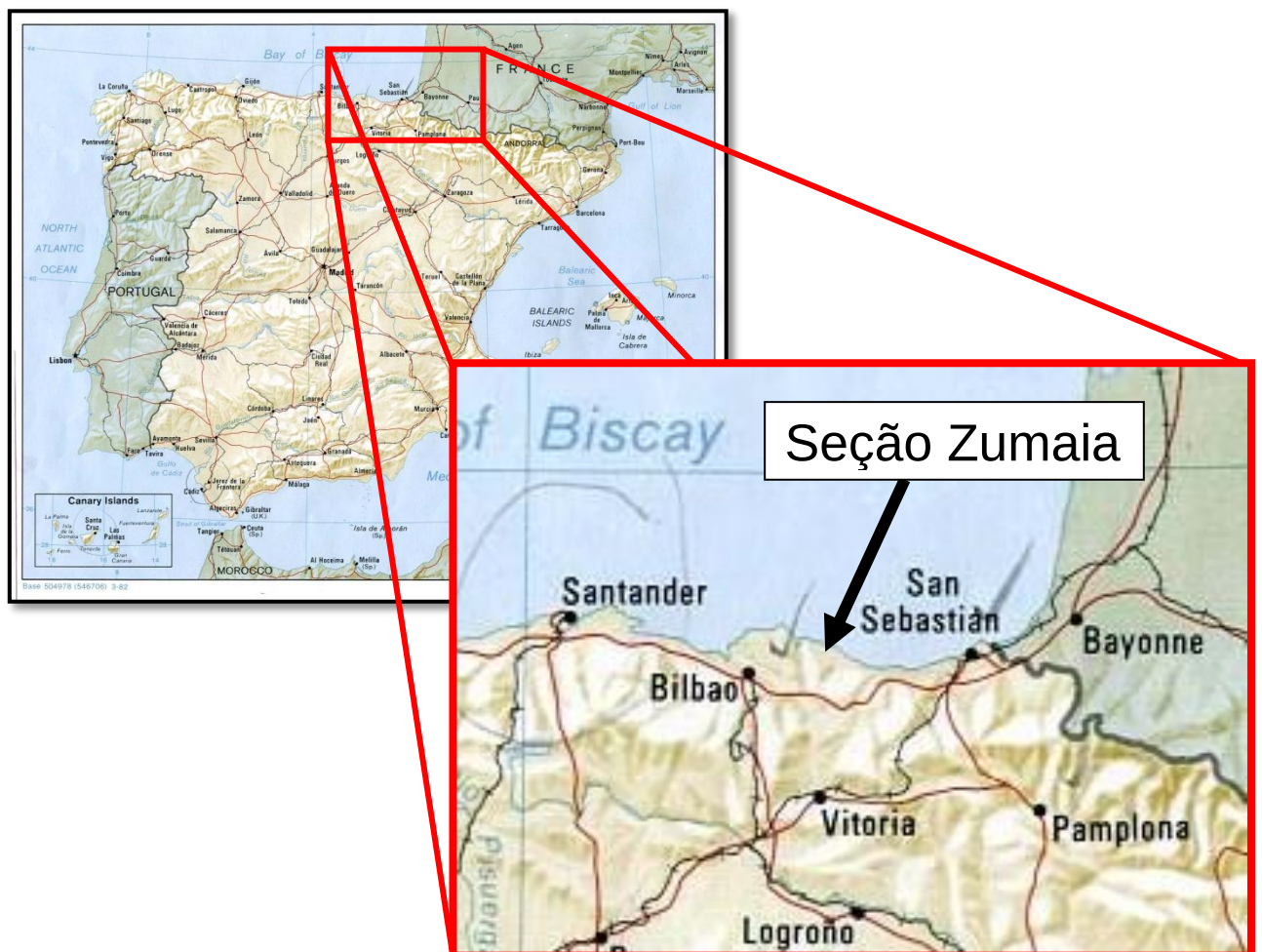
3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende a região da praia de Itzurun em Zumaia na Espanha e corresponde a porção norte da Bacia Pirenáica.

3.1 LOCALIZAÇÃO DA BACIA PIRENÁICA EM ZUMAIA, ESPANHA

A área de estudo desse trabalho está localizada no país Europeu, Espanha (Norte da Espanha) entre as cidades de Bilbao e San Sebastian (Figura 9), a seção do afloramento que se encontra verticalizado é denominado seção de Zumaia do qual será abordado nessa dissertação.

Figura 9 – Mapa de Localização da Seção de Zumaia, Espanha, entre as cidades de Bilbao e San Sebastian.



Fonte: Base 504978 (546706) 382 (mapa político Espanha).

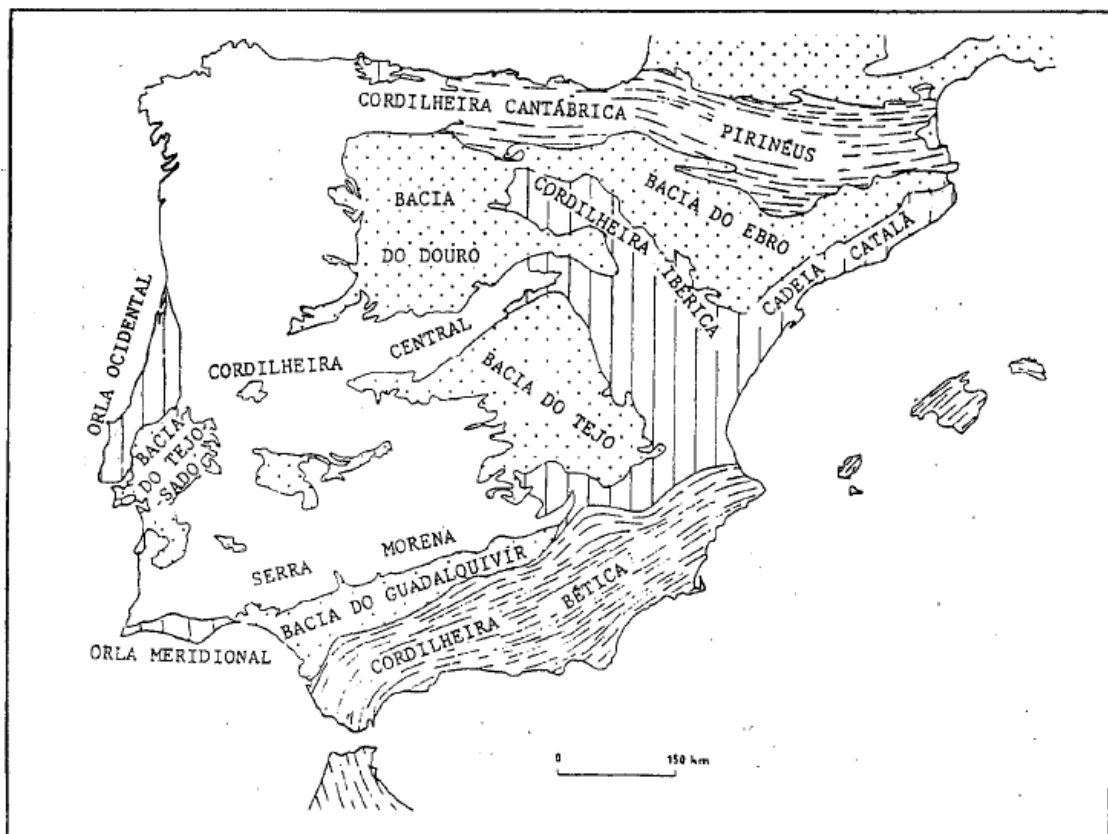
3.2 GEOLOGIA DA ÁREA

A Geologia da área foi dividida em Geologia Regional e Geologia Local, na qual esta caracterizada nos itens a seguir, foi separada no intuito de caracterização em aspectos gerais geológicos e com foco local na seção estratigráfica do afloramento de Zumaia.

3.2.1 Geologia Regional

Segundo Ribeiro A. *et al.*, 1979; Galopim de Carvalho (1984), a Península Ibérica é classificada por apresentar diferentes unidades morfoestruturais (Figura 10): 1. Bacias Sedimentares (Douro, Tejo, Baixo Tejo e Sado, Ebro, Guadalquivir); 2. Orlas (ocidental ou Bacia Lusitaniana e meridional ou Algarvia) e cadeias moderadamente deformadas (Ibérica e Catalã); 3. Cadeias Alpinas (Bética, Cantábrica e Pirinéus); 4. Soco Varisco e/ou ante-Varisco, a presente dissertação esta inserida na porção que corresponde à Cadeias Alpinas (Bética, Cantábrica e Pirinéus).

Figura10 - Unidades morfoestruturais da Península Ibérica.



Fonte: Ribeiro A. *et al.*, (1979), modificado por Galopim de Carvalho (1984).

O Maciço Ibérico (ou Hespérico) corresponde ao grande afloramento de rochas de idade proterozóica e/ou paleozóica que formam parte da zona central e ocidental da Península Ibérica (Ribeiro A. *et al.*, 1979).

Os Pirineus, região da área estudada, resultam da orogênese de dupla vertente em consequência da colisão entre as placas européia e afro-ibérica (Orogenia Alpina) durante o Meso-Cenozóico, formando uma cordilheira extracontinental. Estas placas estão sobrepostas a uma velha crosta continental que já havia sido intensamente deformada durante a Orogênese Herciniana. As montanhas se estendem por aproximadamente 1500 km desde o leste dos Alpes, ao longo da costa Mediterrânea até o oceano Atlântico, a NW da Península Ibérica. (Roeste & Srivastava, 1991).

A subducção da placa africana por baixo da placa euro-asiática gerou um movimento compressivo que explica a recente sismicidade dos Pirineus. Porém, considerando o âmbito regional, esta compressão gerou a subducção da microplaca Ibérica por baixo do resto da placa euro-asiática, até a integração de parte dela por sutura, ficando os Pirineus localizados em seu interior. Esta compressão gerou, em escalas regional e local, falhas inversas, empurrões e cavalgamentos. Além disso, essa cordilheira está sujeita também, há pelo menos 20 milhões de anos, a estiramentos e tensões que afetam a Eurásia (Domingo *et al.*, 2000). Estruturalmente, esta cordilheira foi produzida pela inversão tectônica do sistema de riftes extensionais que passaram a transtensionais durante o Triássico e o Cretáceo. Este rifteamento está associado à quebra da Pangéia, com a fragmentação do sudeste do Variscan Europe e do Mar de Tethys Ocidental, bem como a abertura da parte central do oceano Atlântico e da Baía de Biscaia, acarretando na rotação da Ibéria (Domingo *et al.*, 2000). A convergência ocorreu durante o Eo-santoniano e o Meso-mioceno, quando as placas afro-ibéricas moveram-se para a direção norte, contra a placa da Europa. Portanto, as estruturas extensionais foram primeiramente invertidas e depois incorporadas ao sistema de empurrão.

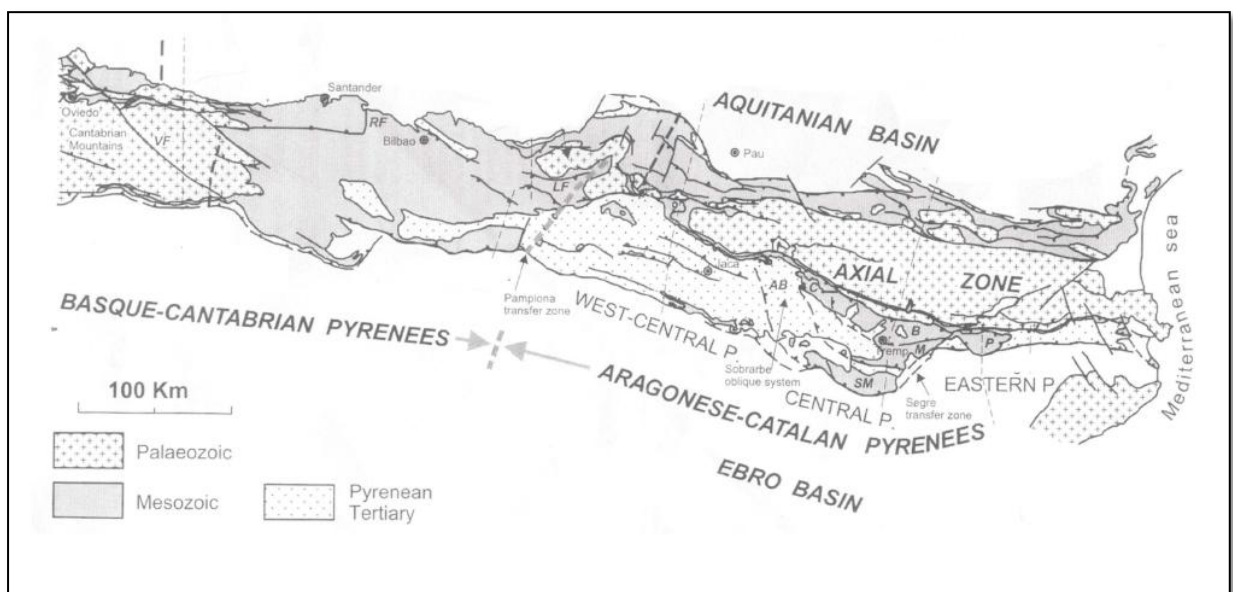
Os Pirineus foram classicamente divididos em unidades estruturais dadas de acordo com as características do strike (Muñoz *et al.*, 1986). Apesar disso, estas unidades demonstram diferenças estruturais ao longo de um mesmo strike. A sua divisão é feita com base na variação longitudinal da geometria do sistema de empurrão em escala crustal, onde as diferenças estruturais são, em sua maioria,

controladas pela geometria herdada do sistema de falhas extensionais da Eo-cretáceo.

De acordo com esses critérios, a Cordilheira Pirinaica pode ser dividida em duas partes principais: Os Pirineus Basco-cantábricos e os Pirineus Aragonêses catalões (Figura 11) O limite entre ambos corresponde à Zona de Transferência Invertida, referida na literatura como Falha de Pamplona, desenvolvida durante o Eo-Cretáceo (Muñoz *et al*, 1986).

Será abordada apenas a geologia dos Pirineus (Os Pirineus Basco-cantábricos), correspondente a porção da Bacia Interna, visto que a área de pesquisa desta dissertação está inserida nesta região, Situado na porção Norte dos Pirineus, e a seção Zumaia a qual será detalhada encontra-se entre as cidades de Bilbao e San Sebastian (Norte da Espanha).

Figura 11 - Mapa mostrando as principais divisões estruturais dos Pirineus.



Fonte: Capote *et al*, (2002).

3.2.1.1 Registro Sedimentar Mesozóico Espanhol

As unidades geológicas do Norte de Espanha onde afloram rochas mesozóicas (Figura 12), estão separadas pela falha de Pamplona (também chamada de Falha de Estella-Dax ou dos Diapiros Navarros) para marcar a fronteira entre a Cordilheira Cantábrica e os Pirinéus. Esta falha encontra-se marcada com uma linha vermelha.

Figura 12 - Localização dos afloramentos mesozóicos no Norte de Espanha e a falha Pamplona (Cordilheira Cantábrica e Pirinéus).



Fonte: Capote et al, (2002).

.3.2.1.1.1 Cordilheira Pirenaica: Pirinéus

Segundo Barnolas e Pujalte (2004), a porção sedimentar dos Pirineus podem ser subdivididos em três zonas, de Norte para Sul: a Zona Pirenaica Setentrional ou Norte-Pirenaica, que se caracteriza por uma série de afloramentos do soco varisco e afloramentos dobrados do Mesozóico, que incluem fácies turbidíticas do Cretácico superior, a Zona Axial, caracterizada pela existência de um extenso afloramento de soco varisco, onde se encontram alguns dos cumes mais elevados dos Pirinéus e a Zona Pirenaica Meridional ou Zona Sul-Pirenaica, constituída por materiais pós-variscos que formam a cobertura meridional da Zona Axial e por porções de soco varisco, o que resume o registo sedimentar dos Pirinéus.

Durante o Triásico dos Pirinéus é semelhante ao do resto da Península Ibérica (Calvet et al 2004), com alternância de materiais siliciclásticos e carbonatados e/ou evaporíticos, podendo-se encontrar as três fácies sedimentares clássicas que caracterizam este período (*Buntsandstein*, *Muschelkalk* e *Keuper*). Assim, o *Buntsandstein* pirenaico é constituído por conglomerados, arenitos e lutitos avermelhados que repousam em discordância angular sobre o substrato varisco e sobre os sedimentos pérmicos de fácies saxoniana. Estes depósitos triásicos possuem uma espessura que varia entre a centena e o milhar de metros, aflorando a Sul da Zona Axial. e parecem ter resultado de depósitos deixados por canais fluviais entrançados, proximais a distais, que terão evoluído na vertical para depósitos de planície aluvial com influência marinha.

No que ao *Muschelkalk* diz respeito, Calvet et al, (2004) referem que os Pirinéus apresentam três unidades litológicas correspondentes ao *Muschelkalk*

superior, de idade Ladiniano superior e com uma espessura que varia entre os 30 e os 80 metros: Unidade de dolomias margosas (unidade inferior); Unidade de calcários cinzentos (unidade intermédia); Unidade de calcários e/ou dolomias folhetadas (unidade superior).

Quanto aos sedimentos de fácies *Keuper*, estes afloram principalmente nas Sierras Marginales e nas Unidades de Nogueres e Cadí, de acordo com as descrições feitas por Calvet *et al*, (2004) nas Serras encontram-se depósitos evaporíticos com uma espessura que varia entre os 300 – 400 metros,

Nas Unidades de Nogueres e Cadí reconhecem-se depósitos evaporíticos, argilosos e carbonatados com espessuras da ordem dos 200 metros, os quais se distribuem por quatro unidades litostratigráficas: Unidade inferior (Argilas e Carbonatos de Adons) em transição gradual com o *Muschelkalk* e com uma espessura entre 65 e 100 metros, constituída na base por argilas cinzentas e camadas decimétricas de carbonatos maciços e laminados, assim como por *grainstones* oolíticos e pelóides parcialmente dolomitizados e, no topo, por argilas vermelhas e versicolores.

A *Formação Isábena* dos Pirinéus meridionais é constituída por calcários e dolomitos, com uma espessura da ordem dos 20 – 35 metros (Calvet *et al*, 2004). Apresenta em transição gradual sobre as fácies lutítico-carbonatadas do topo do *Keuper* e está limitada no teto por uma superfície erosiva sobre a qual assentam as fácies siliciclásticas que compõem a base do Jurássico inferior.

Os materiais no Jurássico que constituem este período na vertente Sul-Pirenaica refletem o desenvolvimento de uma ampla plataforma carbonatada epicontinental sobre a margem setentrional da Placa Ibérica, tendo a sedimentação sido controlada por uma tectónica distensiva sin-sedimentar (Meléndez e Aurell, 2004).

Durante o Jurássico médio depositou-se um conjunto carbonatado com 100 – 200 metros de espessura, na sua maior parte dolomitizado. Localmente podem ser encontrados intervalos de calcários micríticos com laminações algais e frequentes foraminíferos. No seu conjunto, esta unidade carbonatada representa condições de plataforma carbonatada pouco profunda que temporariamente terá estado sujeita a condições de emersão. Paleogeograficamente terá correspondido a uma elevação nos Pirinéus centrais, limitada por duas amplas áreas de plataforma externa mais aberta, a Bacia Basco-Cantábrica a Oeste e a Bacia do Baixo Languedoque a Este.

Também nesta unidade é possível reconhecer quatro sequências deposicionais sucessivas separadas por importantes lacunas (Meléndez e Aurell, *in* Vera 2004).

A sedimentação do Jurássico superior é caracterizada pela deposição de um conjunto carbonatado com uma espessura de cerca de 700 metros de espessura, com idades compreendidas entre o Oxfordiano superior e o Berriasiano e controlada por umbasculamento geral da plataforma para Este, do qual resulta uma exposição subaérea e fenómenos de erosão a ocidente e o desenvolvimento de uma área subsidente a oriente.

A série sedimentar do Cretáceo inferior possui, segundo Robador e Garciasenz, *in* Vera (2004), mais de 5000 metros de espessura e corresponde a uma sucessão maioritariamente carbonatada. Nos terrenos desta idade podem-se distinguir três traços geomorfológicos diferentes: Estreitas áreas com elevadas taxas de subsidência, denominadas bacias e caracterizadas por uma espessa e completa sucessão estratigráfica e pela presença de depósitos hemipelágicos; áreas de subsidência moderada, ou plataformas, ocupadas por plataformas de carbonatos com uma espessura inferior a 1000 metros; altos estruturais, caracterizados por um registo muito descontínuo, reduzidos a depósitos intercalados de bauxites. A sequência sedimentar correspondente ao Berriasiano-Aptiano inferior caracteriza-se por apresentar uma evolução semelhante em todos os sectores sul-pirenaicos, por uma homogeneidade de fácies e por um confinamento dos sedimentos nos blocos superiores das falhas distensivas (Robador e Garcia-Senz, *in* Vera (2004).

A sequência sedimentar situada entre o Aptiano inferior e a base do Albiano superior comporta importantes variações de fácies. A base consiste numa marcada transgressão marinha com deposição de margas hemipelágicas nas áreas subsidentes a Norte e carbonatos de plataforma nas áreas elevadas meridionais, que em grande parte se encontravam emersas no início deste ciclo. Robador e Garcia-Senz (2004) reconhecem três etapas sedimentares de desenvolvimento de plataformas carbonatadas com carácter expansivo. A primeira etapa terá ocorrido no intervalo Aptiano inferior – Aptiano médio, quando ocorreu um afundimento brusco acompanhado de aporte terrígeno fino, resultando na formação de margas e calcários margosos hemipelágicos. Na margem Sul da Bacia Pirenaica corresponde a uma estreita plataforma carbonatada composta por calcários com rudistas e corais. Até ao final desta etapa, grande parte da bacia é ocupada por fácies pouco profundas, com a deposição de calcários maciços com rudistas ricos em micrite, que

suavizam os taludes herdados pela formação margosa anterior. A segunda etapa terá ocorrido entre o Aptiano médio e o Albiano médio, assistindo-se, de muro a teto, à deposição de margas com intercalações detríticas, margas e calcários margosos com concentrações de ostreídeos que formam bio-hermas e biostromas, margas escuras hemipelágicas com amonóides e níveis glauconíticos e, finalmente, calcários bioclásticos ferruginosos com intercalações de calcários margosos e margas bioturbadas (Meléndez e Aurell 2004).

A terceira etapa terá ocorrido entre o Albiano médio e a base do Albiano superior, onde se depositaram margas cinzentas com intercalações de calcários recifais e calcarenitos em ambiente de mar aberto, cuja profundidade aparenta aumentar para o teto desta sequência. Esta unidade interdigitase com uma outra constituída por calcários com corais e, em menor proporção, por rudistas (Meléndez e Aurell 2004).

A sequência sedimentar correspondente ao Albiano Superior inicia-se, segundo Robador e Garcia-Senz, *In Vera* (2004), em discordância angular com as camadas subjacentes e apresenta duas etapas de diferente evolução geodinâmica. A primeira é caracterizada por um episódio de peneplanície e um cessar da subsidência produzida por movimentos distensivos. A segunda etapa estende-se até à base do Cenomaniano inferior e é caracterizada pela deposição de margas e calcários arenosos com fauna planctónica e níveis glauconíticos, interpretada como depósitos de plataforma externa em máximo transgressivo, seguida da deposição de uma espessa série de calcários bioclásticos arenosos com estratificação cruzada, interpretados como depósitos de *sand waves* em plataforma carbonatada pouco profunda.

A sequência sedimentar do Cretáceo Superior marca a transição de uma bacia afetada por movimentos distensivos para uma margem passiva (Cenomaniano – Campaniano) e o estabelecimento de uma bacia de antepaís que tipifica grande parte do Maastrichtiano. A bacia sedimentar do Cretáceo superior apresentava uma plataforma marinha pouco profunda a Sul e uma bacia profunda com orientação aproximada E – W. A paleogeografia cretácica é acentuada por mantos de carreamento que incorporam partes da plataforma interna, da plataforma externa, do talude e da bacia em diferentes lâminas cavalgantes. De um modo geral, a sucessão sedimentar do Cretáceo superior pode dividir-se em duas mega-sequências uma

referente ao intervalo Cenomaniano – Santoniano inferior e outra referente ao intervalo Santoniano superior – Maastrichtiano (Robador E Garcia-Senz 2004).

Durante o Santoniano inferior depositou-se uma plataforma carbonatada com cerca de 500 metros de espessura máxima de carácter retrogradante. A base e o teto da plataforma contêm um sistema misto de componentes esqueléticos misturados com grãos de quartzo que podem chegar até 60%. Por cima do sistema misto inferior a plataforma contém fácies de pouca energia com bioconstruções de rudistas e corais que passam a calcários margosos até à bacia. O talude e a plataforma profunda correspondem a calcários margosos com espessura muito menor que na margem (Calvet *et al*, 2004).

Os depósitos pertencentes à mega-sequência Santoniano superior – Maastrichtiano correspondem, segundo Robador e Garcia-Senz, *In Vera* (2004), à máxima transgressão do Cretáceo superior nos Pirinéus e termina com uma regressão generalizada que deposita sedimentos continentais na maior parte dos Pirinéus Centrais. Na bacia, o limite entre as duas mega-sequências é muito claro e corresponde a uma discordância angular sobre a qual se depositaram brechas turbidíticas canalizadas. Na plataforma, o contato é menos claro.

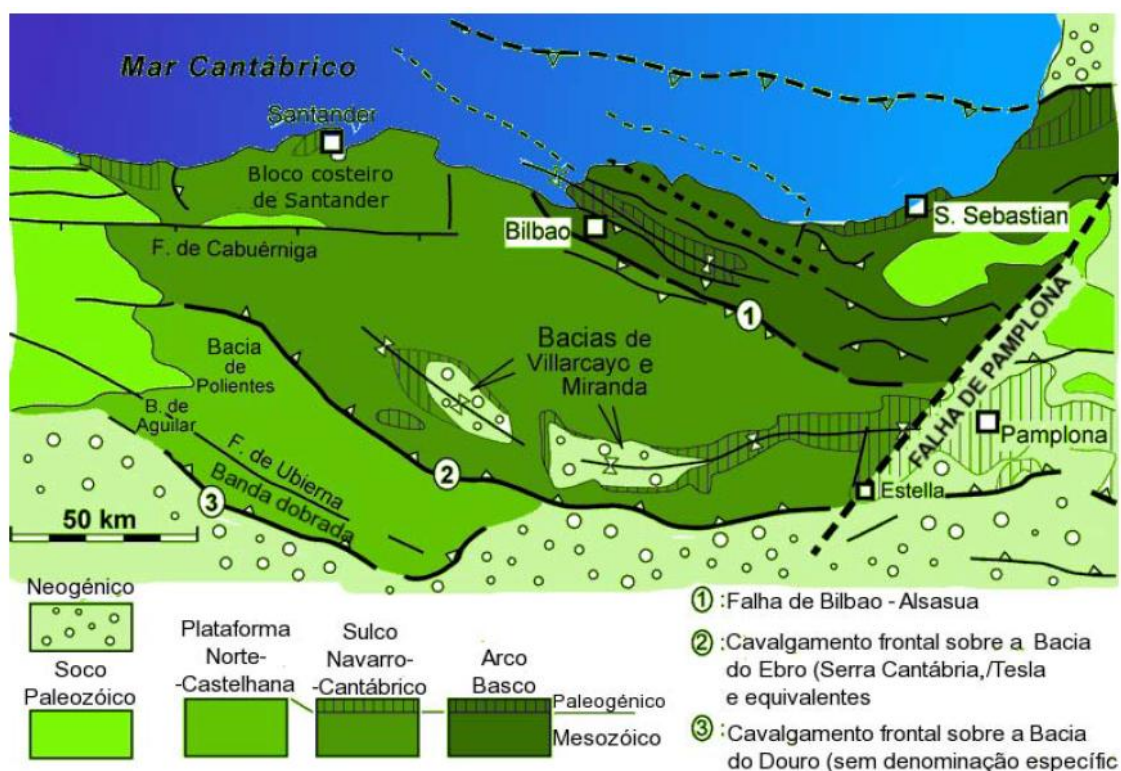
O ciclo transgressivo-regressivo do Santoniano superior – Maastrichtiano reflete o início da tectónica pirenaica, com uma etapa inicial que reflete subsidência generalizada da plataforma e uma fase final compressiva com formação de cavalgamentos, dobras e inversão da bacia iniciada no Campaniano superior. Esta última fase coincide com o estabelecimento de um olistostroma e a mudança de sedimentação carbonatada para siliciclástica na plataforma (Calvet *et al*, 2004)

O começo da transgressão generalizada que caracteriza o Maastrichtiano superior foi diacrónico na Cordilheira Pirenaica, provavelmente devido à maior intensidade e persistência dos movimentos compressivos tardi-cretácicos nas partes oriental e central da Cordilheira Pirenaica. Com efeito, nestas zonas, a regressão do final do Cretácico durou até ao final do Maastrichtiano, não se registando mudança de tendência até ao início do Paleocénico, com o desenvolvimento da primeira plataforma carbonatada (Robador e Garcia-Senz 2004).

3.2.1.1.2 Cordilheira Pirenaica: Cordilheira Cantábrica

Segundo Barnolas e Pujalte (2004) a Cordilheira Cantábrica compreende o segmento emerso da Cordilheira Pirenaica situado a Oeste da Falha de Pamplona (Figura 13). A sua zona oriental (Bacia Basco-Cantábrica) é principalmente constituída por rochas Mesozóicas, sobretudo uma espessa série de rochas datadas do Cretáceo, enquanto que na parte ocidental predominam materiais Paleozóicos e Pré- Câmbrios. A Bacia Basco Cantábrica é, ainda, dividida em três grandes domínios (Arco Basco, Sulco Navarro-Cantábrico e Plataforma Norte-Castelhana, (Figura13) que coincidem aproximadamente com segmentos específicos das paleomargens Norte- Ibérica e Europeia, sobretudo a partir do Cretáceo Médio, quando a individualização destas paleomargens se tornou mais evidente Barnolas e Pujalte (2004).

Figura 13 - Esquemas das divisões da Bacia Basco-Cantábrica



Fonte: modificado de Barnolas e Pujalte in Vera (2004).

O Triásico está representado na maior parte da Cordilheira Cantábrica por depósitos de fácies *Buntsandstein*, *Muschelkalk* e *Keuper* em discordância angular sobre materiais do Carbonífero ou do Permiano inferior. Como exceção, nas Astúrias

não aparecem materiais característicos do *Buntsandstein* ou do *Muschelkalk*, apresentando uma sequência de cerca de 250 metros de espessura e sendo formados por lutitos, margas e arenitos vermelhos, verdes e castanhos com intercalações de gesso na parte superior e com um nível de dolomias e calcários folhetados a teto. (Calvet *et al*, 2004).

Segundo Robles e Pujalte, (2004) os depósitos de fácies *Muschelkalk* são constituídos por formações carbonatadas que repousam sobre os depósitos detríticos do *Buntsandstein* e que, por correlação com as unidades pirenaicas, têm idade Ladiniano – Carniano inferior. A sua espessura é variável, atingindo no máximo 120 metros. Os limites inferior e superior da sequência sedimentar desta fácies coincidem com limites mecânicos, o que impede o estabelecimento preciso da sua continuidade lateral original.

Os depósitos de fácies *Keuper* são constituídos por lutitos avermelhados, azulados e verdes, com intercalações de gesso e localmente com inclusões de rochas básicas e abundantes e espessos evaporitos. Desta forma, torna-se muito difícil ou mesmo impossível estabelecer a espessura original dos sedimentos desta fácies em virtude da sua tendência halocinética. Reconhecem-se duas unidades. Na unidade basal, datada do Carniano médio – Retiano por correlação com as unidades pirenaicas, predominam lutitos azulados e esverdeados com intercalações calcárias e dolomias laminadas (principalmente laminações estromatolíticas para o teto da sequência) que representam episódios de *sabkha*, passando sem continuidade a uma unidade de dolomias folhetadas de espessura variável e descontínua lateralmente. Esta unidade estende-se em cunha erosiva por baixo de unidades calcárias do Jurássico inferior (Robles e Pujalte, *In Vera*, 2004).

O chamado “Jurássico Marinho” engloba, segundo Robles *et al*, (2004), a maior parte dos materiais jurássicos da Cordilheira Cantábrica pertencentes ao Jurássico inferior e médio, com exceção da parte oriental, onde também se encontram depósitos correspondentes ao Jurássico superior. Os afloramentos deste período aparecem em três áreas: Norte das Astúrias, zona ocidental da Bacia Basco-Cantábrica e no extremo oriental do Arco Basco. Durante o Jurássico inferior – médio, a Cordilheira Cantábrica fazia parte de um extenso mar epicontinental limitado a Sul pelo Maciço Ibérico e a Norte pelo Maciço Armoricano.

A partir do Jurássico médio, a Bacia sofreu uma regressão com emersão e erosão subaérea muito importante que terá avançado progressivamente de Oeste

para Este, afetando as Astúrias a partir do Jurássico médio – superior e alcançando o extremo oriental da Bacia Basco Cantábrica apenas por altura do Jurássico superior. O “Jurássico Marinho” da Cordilheira Cantábrica esta representado por uma espessa unidade de carbonatos com escassos sedimentos silicilásticos, limitada a muro e teto por duas descontinuidades de extensão regional, ambas ligadas a etapas de reativação da tectónica distensiva que também afetaram as bacias jurássicas. A primeira etapa terá ocorrido na transição entre o Triásico e o Jurássico inferior, podendo relacionar-se com os episódios tardios do rifte continental triásico, e a segunda etapa terá ocorrido na transição do Jurássico para o Cretáceo, relacionando-se com as etapas iniciais de abertura do Golfo da Biscaia (Robles *et al*, in Vera, 2004). A deposição dos sedimentos do “Jurássico Marinho” teve, pois, lugar num contexto tectónico relativamente tranquilo, ainda que as variações de espessura da unidade (375 – 1000 metros) indicam uma forte subsidência diferencial provavelmente relacionada com a reativação de falhas distensivas no substrato. Robles (2004) reconhecem, na sequência sedimentar jurássica, três grandes ciclos transgressivos – regressivos correlacionáveis com os definidos nas demais bacias jurássicas do Leste da Península Ibérica, o que sugere uma relação com mudanças regionais ou globais do nível médio do mar.

A sequência sedimentar do ciclo transgressivo – regressivo do Jurássico inferior encontra-se marcada, na base, por um contacto irregular entre as brechas calcárias jurássicas e as dolomias folhetadas retianas, o qual assume um carater erosivo e discordante localmente. Robles (2004) relacionam este contacto irregular com a etapa da tectónica distensiva do final do Triásico, a qual terá originado a fragmentação da extensa plataforma epicontinental do Retiano e afetado todas as Bacias do Norte e Leste da Península Ibérica (Figura 14).

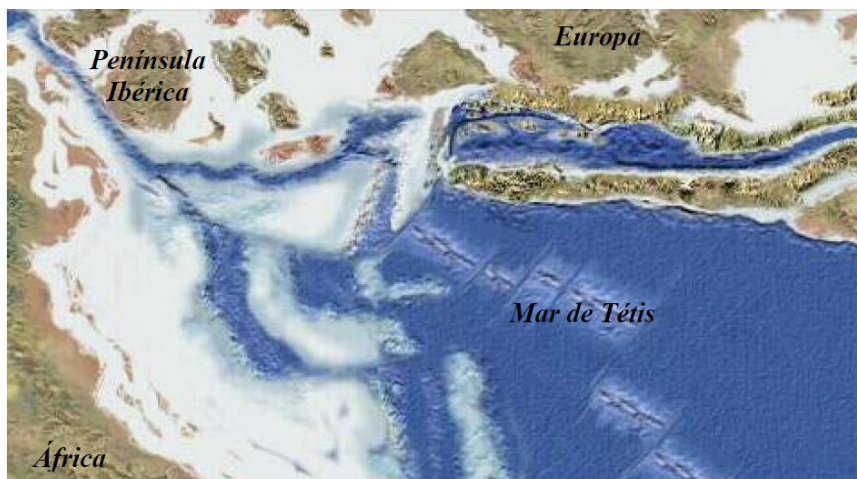


Figura 14 - Reconstrução paleogeográfica da área do Mar de Tétis a Leste da Península Ibérica durante o final do Triásico.

Fonte: modificado de Blakey (2006).

A sedimentação deste ciclo transgressivo – regressivo teve lugar numa ampla plataforma carbonatada ligada ao Leste da Península Ibérica, a qual sofreu uma subsidência complexa, passando de um ambiente de rampa pouco profunda (plataforma interna a média durante o Hetangiano – Sinemuriano inferior) a sistemas de rampa hemipelágica com sulcos sub-óxicos (plataforma média a externa) durante o Sinemuriano superior – Toarciano. O intervalo transgressivo estende-se até ao Toarciano inferior, provocando a retrogradação para Sul dos sistemas de plataforma interna e a progradação das fácies de rampa média externa. A progressiva superficialização das fácies de rampa externa durante o Toarciano médio – superior marca o episódio regressivo que culmina com adescontinuidade da transição entre o Toarciano e o Aaleniano. Neste ciclo, a subsidência diferencial foi muito importante, alcançando o seu máximo no Sinemuriano superior – Pliensbaquiano. Um dos fenómenos mais marcantes do período foi o desenvolvimento de sulcos com deficiente conteúdo em oxigénio, onde ocorreu intensa deposição de fácies orgânicas em dois intervalos correspondentes ao Pliensbaquiano e Toarciano inferior. Embora estes eventos anóxicos não se tenham verificado nas demais Bacias do Leste da Península Ibérica, o evento anóxico do Toarciano inferior foi largamente reconhecido em outras bacias boreais e no Tétis. A determinação de diversos parâmetros geoquímicos ($\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca e Sr/Ca) permitiram verificar que estes eventos não coincidem com as etapas mais quentes mas podem inclusivamente coincidir com as etapas mais frias que a média do Blakey(2006).

O ciclo transgressivo-regressivo do Jurássico médio teria se realizado, de acordo com Robles *et al*, (2004), em condições de baixa estabilidade tectónica da plataforma do Jurássico inferior, pelo que a sedimentação durante o Aaleniano apresenta numerosas descontinuidades e níveis de ressedimentação. O limite inferior desta sequência corresponde a um hiato entre o Toarciano terminal e o Aaleniano basal. Durante o Bajociano foram novamente alcançadas condições mais estáveis nas plataformas carbonatadas, tendo o máximo transgressivo ocorrido no Bajociano superior, coincidindo com um depósito generalizado de margas com amonites.

O Norte de Espanha foi dominado por francas condições de sedimentação marinha durante grande parte do Jurássico, as quais terão cessado abruptamente na transição Jurássico médio - Jurássico superior (Pujalte *et al*, 2004). De seguida, e quase até final do Barremiano, acumularam-se sucessões sedimentares de carácter

continental intermédio e de carácter marinho restrito, constituídas na maioria por materiais terrígenos frequentemente grossos ou com fósseis. Segundo Pujalte *et al*, (2004), a sucessão sedimentar Titoniano terminal – Barremiano apresenta características diferentes consoante as regiões da Cordilheira Cantábrica onde se encontra:- Norte das Astúrias: os sedimentos aqui presentes pertencem total ou maioritariamente ao Kimeridgiano, apresentando-se a sequência com uma espessura do ordem dos 800 metros. Na base encontram-se cerca de 150 metros de conglomerados aluviais siliciosos derivados de rochas do Paleozóico inferior da Zona Astúrico-Leonesa ocidental.

A sua equivalente lateral é formada por depósitos de rios meandantes com algumas intercalações menores de carbonatos lacustres. Sobrepondo-se a estas formações encontram-se 150 metros de margas lumachélicas cinzento-escuras com intercalações delgadas de calcários micríticos e alguns poucos níveis muito finos de arenitos. Finalmente, encontram-se cerca de 500 metros de arenitos e margas acumulados em sistemas deltaicos de domínio fluvial. Esta unidade contém ainda abundantes restos carbonizados de material vegetal e vários fósseis de dinossauros, tartarugas, crocodilos, pterossáuros e peixes (Pujalte *et al*, *in* Vera, 2004) - Plataforma Norte-Castelhana: nesta zona ocorrem os mais extensos afloramentos de idade Titoniano superior – Barremiano da Cordilheira Cantábrica, encontrando-se acumulações sedimentares com mais de 2000 metros de espessura que podem ser divididas em dois conjuntos separados por uma descontinuidade. No conjunto inferior, de idades compreendidas entre o Titoniano superior e o Berriasiano reconhecem-se várias formações com características diferentes. Assim, os sedimentos inferiores, de carácter fluvial, constituem uma formação acumulada em paleovales escavados nos carbonatos do “Jurássico Marinho” e apresentam sequências positivas de conglomerados e arenitos interpretadas como barra de meandro de grão grosso.

A associação faunística desta formação indica um ambiente marinho restrito (Pujalte *et al* 2004). Por último, encontramos arenitos e lutitos vermelhos de carácter fluvial com paleocaliches, no seio dos quais se encontram integradas as formações citadas anteriormente. O conjunto superior, de idade compreendida entre o Berriasiano e o Barremiano também integra várias formações. Na base encontram-se quartzarenitos ocasionalmente microconglomeráticos de carácter fluvial que representam barras de meandro frequentemente empilhadas em camadas

decamétricas interpretadas como cinturões de meandros. Em seguida encontra-se uma formação com dois membros intergradacionais, um caracterizado por lutitos cinzento-escuros com gastrópodes dulçaquícolas, fendas de dessecação e ripples de ondulação que se atribui a um ambiente flúvio-lacustre muito pouco profundo; e outro caracterizado por uma acumulação, em sistema fluvial meandrante, de depósitos de planície de inundação constituídos por lutitos vermelhos com paleocaliches. Por último, encontra-se uma formação que aparece exclusivamente no núcleo de estruturas anticlinais ou dómicas situadas a Oeste e Sul de Bilbao, sendo constituídas essencialmente por argilas negras e arenitos de grão muito fino a fino geralmente organizados em sequências negativas decamétricas atribuídas a deltas fluviais.

Também aparecem ocasionalmente intercalações de calcários, dolomitos e evaporitos. A esta formação é atribuído um ambiente de deposição lacustre de águas doces/salobras, subóxico e com esporádicas incursões marinhas (Pujalte *et al*, 2004). - Arco Basco: nesta zona, a sucessão sedimentar é divisível em duas formações, cada uma com a espessura de cerca de 100 metros. A formação inferior está separada do “Jurássico marinho” por uma discordância cartográfica e é formada na maioria por calcários de ambiente de água doce (calcários com carófitas) a marinho pouco profundo (calcários coralinos). A formação superior apresenta um registro vertical transgressivo e é composta por um primeiro membro de caráter continental predominante terrígeno e com restos carbonosos, um membro intermédio de alternâncias de calcários e argilas negras, de caráter salobro, e um membro superior de caráter marinho composto por lutitos com orbitolinas, ouriços e amonites que, na sua maior parte, pertence ao Aptiano (Pujalte *et al*, *in* Vera, 2004).

A maior parte do registo mesozóico da bacia Basco-Cantábrica, segundo Garcíamondéjar *et al*, (2004), é representado pelos sedimentos de idade Aptiano – Albiano, atingindo uma espessura que ronda os 7000 metros. Sedimentologicamente predominam materiais terrígenos depositados em ambiente marinho pouco profundo (lutitos, margas e arenitos), que incluem calcários Urgonianos, corais e orbitolinas de mar pouco profundo e quente. É ainda possível encontrar meios sedimentares fluviais a turbidíticos com rochas vulcânicas. Em termos litoestratigráficos, Garcíamondéjar (2004) dividem este período de tempo em dois grandes conjuntos: Complexo Urgoniano (Aptiano – Albiano inferior) e Complexo Arenítico Supraurgoniano (Albiano superior). Os mesmos autores reconhecem sistemas

fluviais entrançados, meandriformes e de planície aluvial costeira com registo de carvão e sistemas sedimentares deltaicos. Existem também sistemas de plataforma carbonatada que, no Aptiano, formaram calcários com rudistas e corais de plataforma proximal que passa lateralmente a margas e calcários margosos de plataforma média a distal.

No Albiano inferior, estes sistemas de plataforma carbonatada originaram micritos com rudistas, miliólidos e gastrópodes, calcários recifais e bioconstruídos, megabrechas calcárias, calcarenitos, margas e margocalcários. Por fim, existem ainda sistemas turbidíticos siliciclásticos e depósitos de mar profundo associados, que tiveram grande desenvolvimento na parte central e mais profunda da bacia durante o Albiano médio – Cenomaniano inferior e correspondem principalmente a leques turbidíticos alimentados por leques deltaicos e, em menor escala, a depósitos de talude turbidítico. (García Mondéjar 2004).

Os sedimentos depositados durante este período de tempo variam desde carbonatos de plataforma até carbonatos e sedimentos siliciclástico – carbonatados de bacia profunda. Desta forma, na Bacia Basca Floquet (2004) reconhece espessas séries flyschóides. Durante Cenomaniano inferior – médio depositaram-se sedimentos argilosos e margosos a que se seguem alternâncias de margas e calcários argilosos, passando lateralmente para NE a sedimentos turbidíticos. No mesmo período de tempo, depositaram-se, no Sulco Navarro-Cantábrico, dolomitos, arenitos e alternâncias de calcários, calcários argilosos e margas. Durante o intervalo Cenomaniano superior – Turoniano, na Bacia Basca, depositaram-se sedimentos turbidíticos calcários com sílex e margas, turbiditos calcários com brechas, argilas e margas e, finalmente, alternâncias de margas e calcários argilosos. No Sulco Navarro-Cantábrico encontram-se dolomias seguidas de alternâncias de calcários, calcários argilosos e margas (Floquet 2004).

O intervalo de tempo Coniaciano inferior – Santoniano médio foi marcado pela deposição de turbiditos calcários com sílex e margas na Bacia Basca e uma fina camada de calcários de plataforma seguidos de alternâncias de calcários, calcários argilosos e margas no Sulco Navarro-Cantábrico.

Durante o intervalo Santoniano superior – Maastrichtiano, (Floquet 2004) refere que as diferentes bacias norte-ibéricas reagiram de modos diferentes face à mudança de deslocamento da Placa Ibérica contra a Placa Européia.

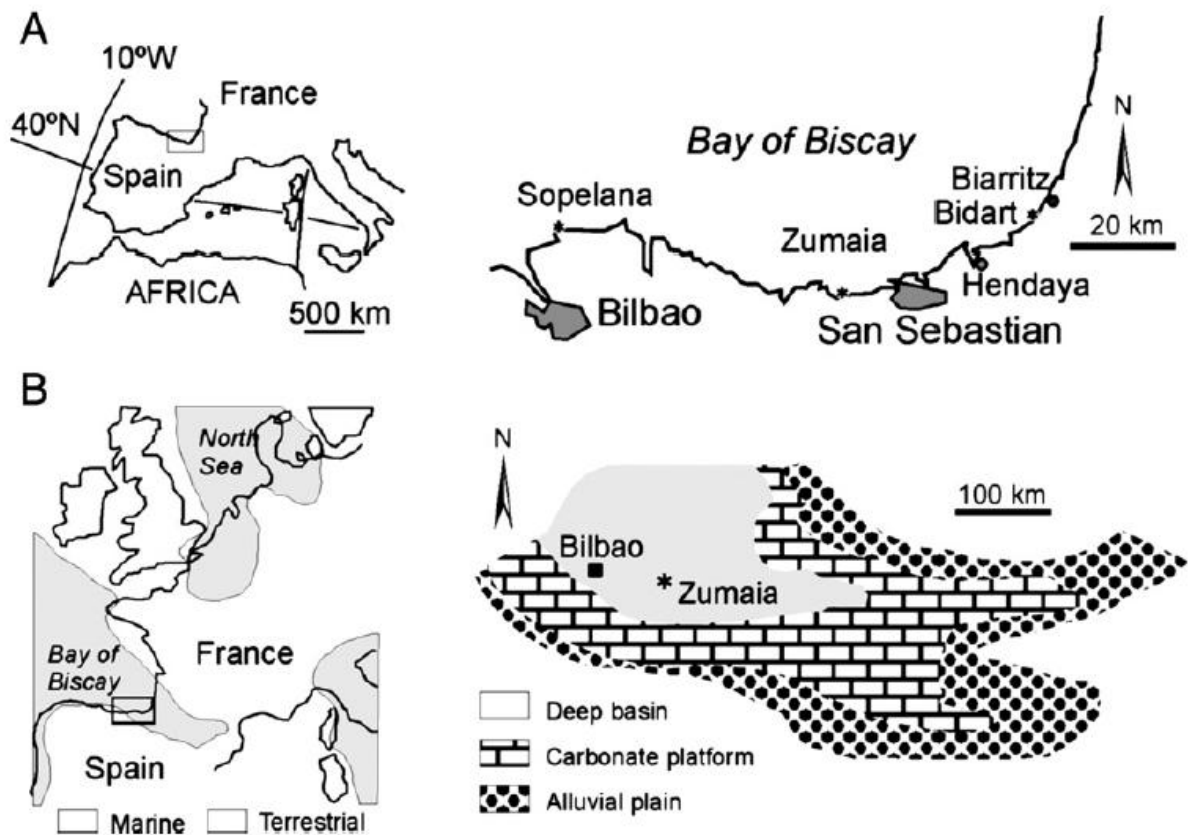
Uma das consequências deste movimento foi o encerramento do “Estreito Ibérico” citado anteriormente, o qual foi substituído por um golfo marinho aberto para o Golfo da Biscaia, cuja extensão se reduziu paulatinamente até à sua circunscrição, por volta dos finais do Cretácico, à bacia Basco-Cantábrica. As séries sedimentares depositadas nas três grandes bacias supracitadas durante o intervalo Albiano superior – Santoniano superior registam três ciclos transgressivos-regressivos maiores enquanto que as séries sedimentares correspondentes ao período Santoniano superior – Maastrichtiano registam um único ciclo transgressivo-regressivo.

3.2.2 Geologia Local

A área específica do estudo da dissertação está localizada em uma seção da Bacia de Pininéus na Península Ibérica, essa seção chamada Zumaia pertencente a Bacia do Pirinéus a Oeste do Golfo de Biscaia e ao Norte do Atlântico Norte essa seção (43 ° 17,98 ' N; 002 ° 15,63' W) Segundo Rodríguez-Tovar (2011) possui uma sucessão contínua de sedimentos que vão desde o Santoniano no Cretáceo Superior até o Eoceno, esse afloramento está ao longo de penhascos da Zona Costeira, entre as praias das cidades de Bilbao e San Sebastian (norte da Espanha;.. figuras 15A e 2).

Segundo Rodríguez-Tovar *et al* (2011), esta seção pode ser considerada uma das seções mais completas, contínua e expandidas do Paleoceno em fácies marinhas na Europa Ocidental e no Mediterrâneo (Hillebrandt, 1965; Canudo *et al.*, 1995). Os sedimentos do Paleoceno e Eoceno correspondente da bacia na seção de Zumaia foram depositadas em áreas offshore da Bacia do Pirinéus, perto da fronteira entre ambientes bathial médio e baixo, a cerca de 1000 m de profundidade (Fig 11B;.. Pujalte *et al*, 1998;.. Bernaola *et al*, 2007, 2009;.. Alegret *et al*, 2009a). A bacia estava aberta para o oeste para o golfo de Biscaia e do Atlântico Norte, e, portanto, influenciada por águas temperadas do norte (Ortiz, 1995;.. Bernaola *et al*, 2009) (Fig 15B.).

Figura 15- (A) Localização geográfica da seção de Zumaia. (B) Paleoceno paleogeography da Bacia Pirenaica mostrando a localização da seção de Zumaia.



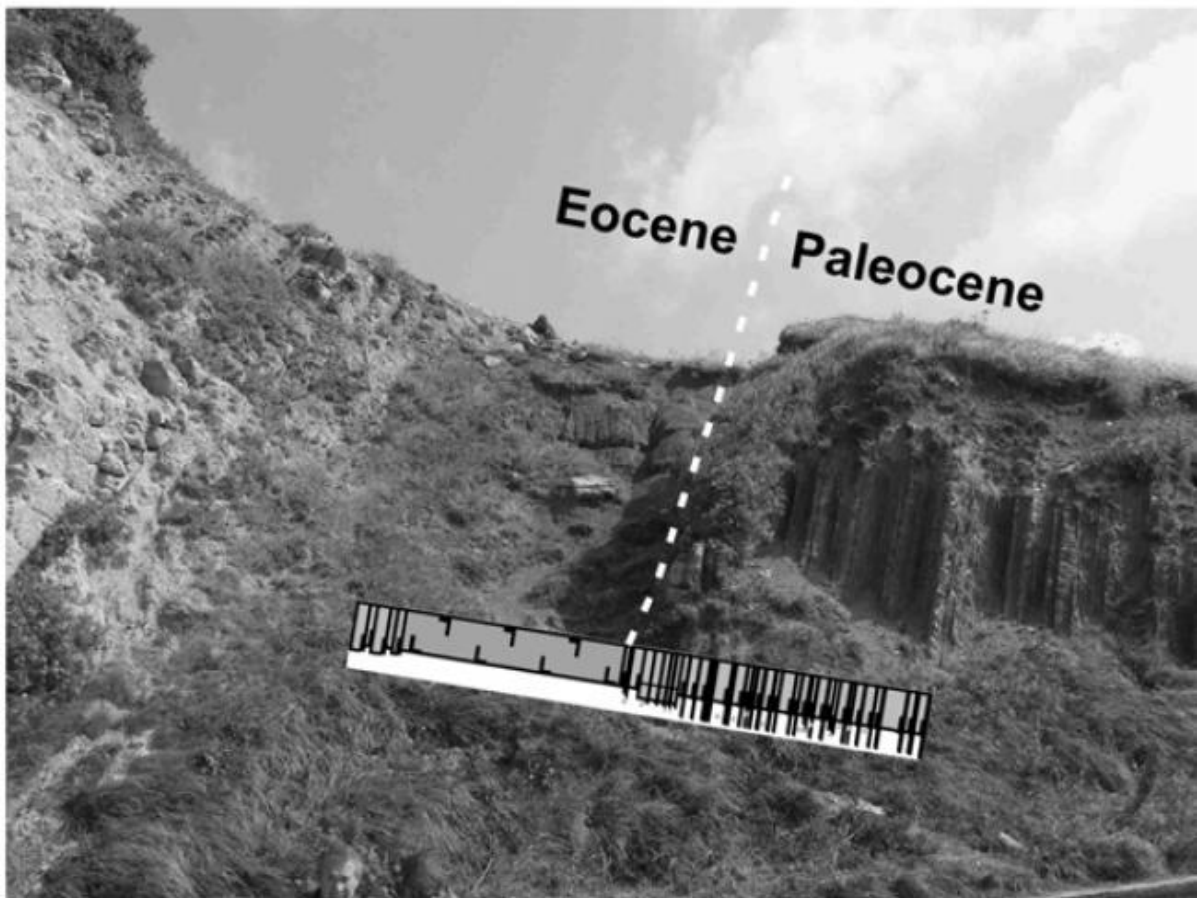
Fonte: Rodríguez-Tovar *et al* (2011).

O intervalo do Paleoceno-Eoceno mostrado na figura 16 consiste de alternâncias rítmicas de calcários hemipelágicos, calcários margosos e margas, com numerosas intercalações de turbiditos finos com camadas individuais (Baceta *et al.*, 2000), pertencente à Formação Itzurun (Baceta *et al* 2004). A mais alta 80 FPC Paleoceno consiste de uma unidade de calcário hemipelágico (chamado de calcário "verde" devido ao seu conteúdo de glauconita), que inclui uma camada de carbonato de turbiditos de 4 cm de espessura (Pujalte *et al*, 1998; Schmitz *et al.*, 2000; Dinarés-Turell *et al*, 2002). Esta unidade de calcário cinza-esverdeado é recoberta por uma camada de margas de 35 cm de espessura em que o Evento de extinção Bentônica (BEE) e o início da excussão de carbono isotópico (CIE) (Schmitz *et al.*, 1997). A camada de marga é recoberta por um intervalo de 4 m de espessura de argilitos avermelhados e argilitos siltosos. (Rodríguez-Tovar *et al* 2011).

A "unidade siliciclástica" segundo Schmitz *et al.*, (2000), que esta mais acima na secção, alterna calcários e margas. Calcários mais disticos sugerem representar

a precessão (Dinares-Turell *et al.*, 2002), enquanto que a precessão de curta excentricidade foram interpretados como a origem dos dísticos e pacotes que compõem a sucessão do Paleoceno, do intervalo limite Paleoceno / Eoceno inferidos para representar ciclos de precessão orbital (Dinares-Turell *et al.*, 2003, 2007).

Figura 16 - Afloramento mostrando o limite do intervalo Paleoceno-Eoceno.



Fonte: Rodríguez-Tovar *et al* (2011).

3.2.2.1 Seção Zumaia

A seção de Zumaia está localizada na praia Itzurun, perto da cidade de Zumaia (Pirinéus ocidentais) na Espanha (Figura 17e 18)



Figura 17 e 18 - Praia de Itzurun em Zumaia Espanha.



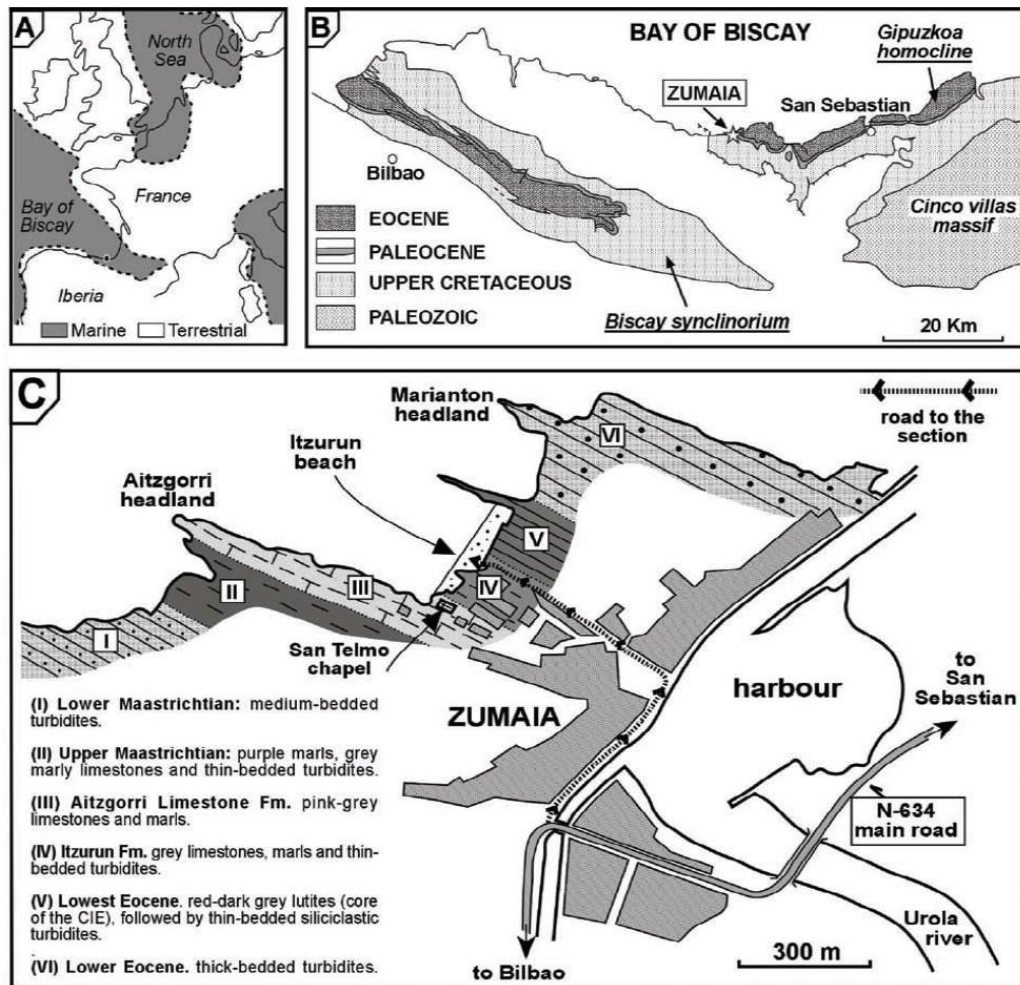
Fonte: Enciclopédia Culturama (Geocaching)

A seção de Zumaia é parte de um pacote contínuo do Santoniano inferior até o Eoceno inferior, o afloramento se encontra ao longo da costa em contato com o mar inserido na província Gipuzkoa entre Bilbao e San Sebastian (Figura 19). A parte que corresponde ao Paleoceno da seção é representada por um pacote de registro sedimentar que corresponde a 165 m de espessura, expostos ao longo da praia de Itzurun da cidade costeira Zumaia (latitude / longitude 43 ° 17 '57,1 "N / 2 ° 15' 39,6" W) (Schmitz *et al*; 2011).

A maior parte do Paleoceno é representado por alternâncias rítmicas de depósitos hemipelágicos na forma de calcários margosos, além de numerosas intercalações com camadas finas de turbiditos (Pujalte *et al* 1995; Baceta 1996; Pujalte *et al*, 1998a.). A ciclagem stratigráfica distinta tem sido atribuída à força orbital (Ten Kate e Sprenger 1993; Baceta 1996; Dinarés-Turell *et al* 2002, 2003, 2007, 2010.). Os sedimentos foram depositados a uma profundidade 1000m abaixo da coluna de água que corresponde à zona batial (Pujalte *et al*, 1998a.; Arenillas *et al*., 2008). Sedimentação foi hemipelágica com um componente terrestre fornecido axialmente dos emergentes proto-Pirineus e marginalmente a partir de plataformas de carbonato rasas ao sul e norte. Outras seções próximas, como em Ermua á. 25 km ao sudoeste fornecem registros da sedimentação na base e da frente da inclinação da plataforma carbonática do sul, e contêm uma fração maior de matéria terrígena, e também depósitos carbonáticos e turbiditos (Baceta 1996; Pujalte *et al*, 1998a; Schmitz *et al* 2001).

Devido à excelente qualidade da sua exposição, a seção de Zumaia já atraiu a atenção de pesquisadores pioneiros na região (por exemplo, Gómez de Llarena 1946). A seção de Zumaia foi também objeto de estudos Icnológicos importantes, por exemplo, o estudo clássico de turbiditos e seus associados fósseis pré e pós-deposicional rastreado por Seilacher (1962). Mais tarde, foi objeto de estudos gerais de foraminíferos planctônicos (Hillebrandt 1965), nanofósseis calcários (Kapellos 1974; Van Vliet 1982), a definição de deposição (Van Vliet 1982) ou estratigrafia de seqüências (Baceta 1996; Pujalte *et al*, 1998a, b). Diversos trabalhos têm focado no Cretáceo / Paleógeno e os limites do Paleoceno / Eoceno, incluindo Alvarez *et al*. (1982), Wiedman (1986), Smit e de Kate (1982), Canudo e Molina (1992), Gorostidi (1993), Ward e Kennedy (1993), Canudo *et al*. (1995), Ortiz (1995), Kuhnt e Kaminski (1997), Schmitz *et al*. (1997a). Estes dois limites importantes, da base e do topo do Paleoceno, estão excelentemente expostas e preservadas na secção ao longo das falésias da praia de Itzurun em Zumaia.

Figura 19 - (A) Mapa Paleogeográfico generalizado do Paleógeno da Europa Ocidental; (B) Mapa geológico simplificado da área de estudo, mostrando os afloramentos do Paleoceno mais importantes e a localização da seção de praia Zumaia; (C) Mapa geológico do Cretáceo Superior - afloramentos do Paleógeno Inferior na área de Zumaia. limite do Paleoceno / Eoceno na seção Zumaia.



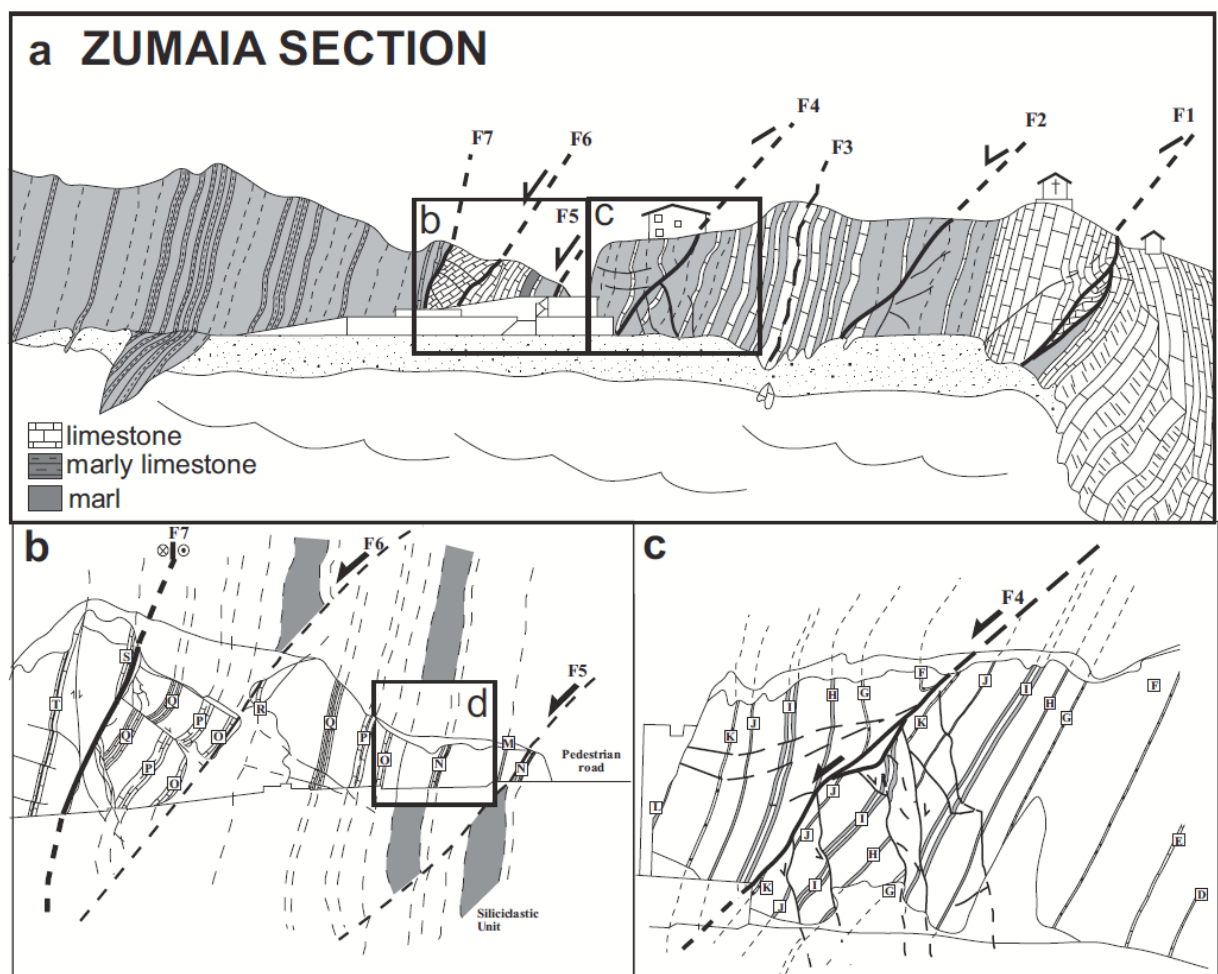
Fonte: Baceta *et al.* (2000).

A existência de várias pequenas falhas ou zonas tectônicas foi citado em descrições já publicadas da seção de Zumaia (Hillebrandt, 1965; Gawenda *et al.*, 1999). No entanto, apenas Baceta *et al.* (2000) fez uma menção específica sobre a forma como estas falhas omitiram partes de repetição da sucessão estratigráfica. O principal distúrbio tectônico neste afloramento está marcado na falha F4, que é acompanhada por várias falhas menores. Claramente, o efeito principal da falha F4 tem sido a duplicação do intervalo compreendido entre camadas de referência F e K (Figura 20c).

Segundo Baceta (2006) essa duplicação não seria detectada por métodos bioestratigráficas, como todo o intervalo de duplicação está situado dentro de

biozonas planctônicas, nanofósseis foraminíferos e calcários. No entanto, a falha consegue explicar a duplicação tectônica, que resultaria em uma espessura estratigráfica superestimada. É também relevante mencionar que a metade inferior dessa saliência não é mais visível, devido à construção de uma escada de concreto descendente para a praia. Portanto, a duplicação ilustrado na figura 20, é ainda mais difícil de avaliar nos dias atuais o que era a 12 anos atrás, antes dessa construção. O afloramento do Norte é afetado por três falhas adicionais (F5, F6 e F7 em 20b). As atitudes e os efeitos das falhas F5 e F6 são semelhantes ao da F4, sendo ambas duplicações produzidas da parte da sucessão (Figura 20). Falha F4 é diferente de falhas F5 e F6, e nenhum pocote pode ser relacionado entre as sucessões estratigráficas separados pela F7 falha (Figura 20b).

Figura 20 - a) Esboço do afloramento, nas falésias da praia Itzurun, seção de Zumaia. Os calcários no lado Right (SW) do afloramento são de idade do Daniano, enquanto a sucessão turbidítica no lado esquerdo (NE) corresponde ao início do Eoceno. b) esboço do segmento norte do intervalo Paleoceno/Eoceno. c) segmento sul do limite do intervalo de P/ E.



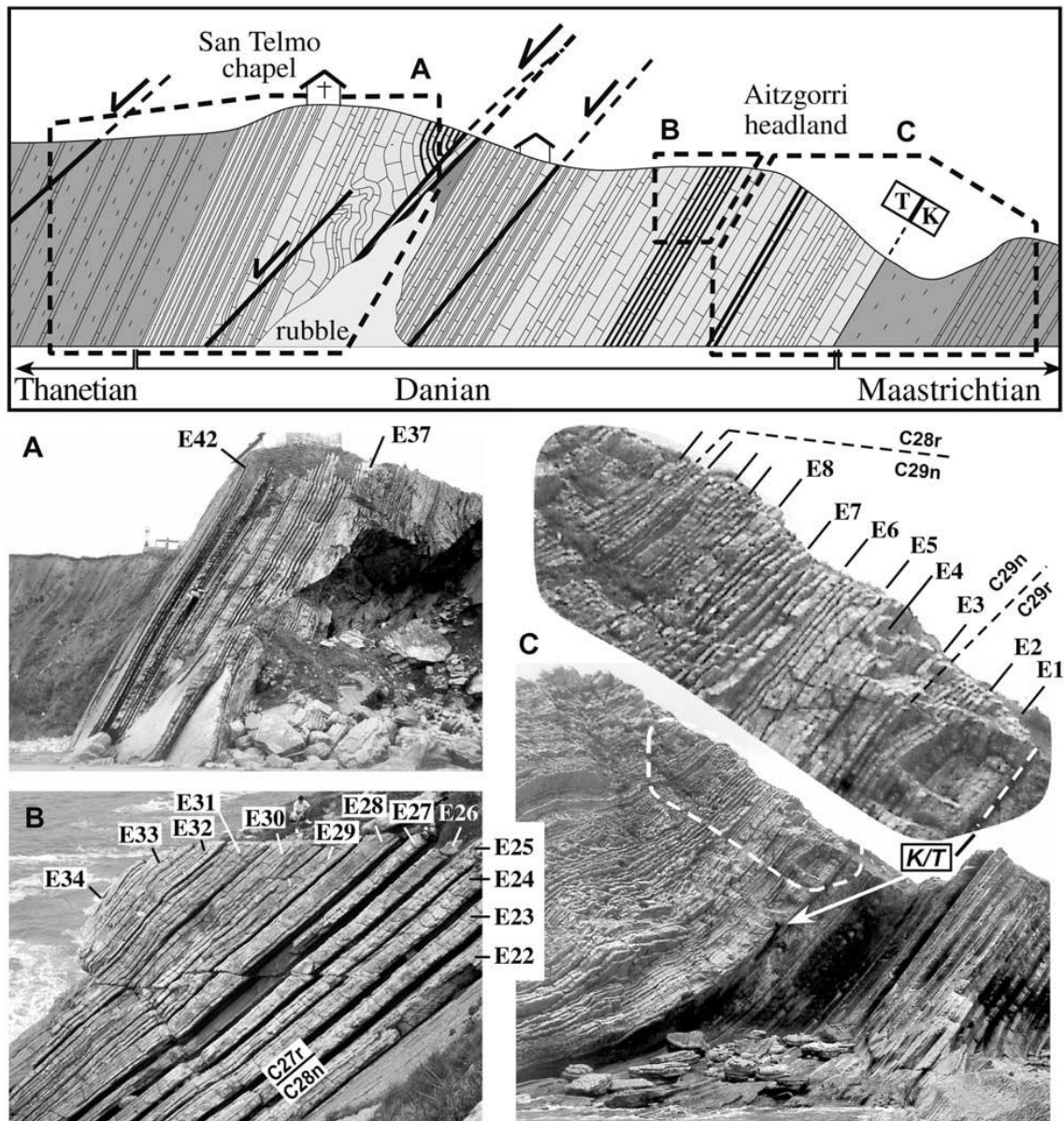
Fonte: Baceta *et al* (2006).

Essa incompatibilidade é prova clara de que a falha F7 omite um intervalo de sucessão estratigráfica. A extensão deste intervalo em falta é pensado ter sido comparativamente pequena. Assim, pode-se afirmar que a maioria das falhas de segmentação do intervalo E/P da seção de Zumaia são repetições da sucessão, sendo a única exceção a falta da falha menor F7 (Baceta *et al*; 2006).

A maior parte do intervalo de limite P / E é representado por alternâncias rítmicas de calcários, além de numerosas intercalações de turbiditos finos em camadas individuais (principalmente 1-4 cm de espessura, mas cerca de 10 cm de espessura, Baceta *et al.*, 2000). A parte superior do Paleoceno é representado por uma unidade de espessura de 0,8 m na sua maioria composta por rochas calcárias hemipelágicas que incluem um nível turbidítico com espessura de 4 cm (Baceta *et al* 2006).

Segundo Dinare's-Turell *et al* (2003), a seção de 54 m de comprimento abrange todo o Danian e a parte inferior das fases Selandiano como indicado pela bioestratigrafia verificada através de calcários com conteúdo plantônico. Os estratos, caracterizado por uma coloração rosadas, são semelhantes às conhecidas sequências pelágicas do Paleoceno Scaglia Rossa de Umbria, Itália, que forneceram seções de referência bioestratigráficas e magnetoestratigráfica para o Cretáceo Superior (Palaeógeno). Tentativas por vários autores para recuperar a magnetoestratigrafia da sucessão do Cretáceo em Zumaia não tiveram sucesso, embora um dos primeiros estudos relatados tiveram alguns dados de polaridade para os primeiros registros do Palaeoceno que conseguiu em uma nova amostragem cobrir e estender esse estudo anterior e permitir que esses limites de reversão até C26r estejam em um nível de camada. A maioria dos estudos bioestratigráficos anteriores a esse de Dinare's-Turell *et al* (2003) de plâncton calcário (foraminíferos planctônicos e nannofóssils calcários) do Palaeoceno inferior da sucessão de estratos do aforamento em Zumaia têm incidido sobre os eventos de extinção relacionados com os dados do limite K / T (Figura 21), ou do limite do estágio do Daniano superior, e outros estudos bioestratigráficos cobrem todo o Paleoceno. No entanto, as informações fornecidas por Dinare's-Turell *et al* (2003) não permitiram a localização precisa das informações no registro bioestratigráfico detalhado de acordo com a litologia encontrada. (Dinare's-Turell *et al*; 2003).

Figura 21 - Representação esquemática do afloramento e localização da Seção de Zumaia, fotografias (A - C), mostrando aspectos diferentes da seção do Daniano. A posição do limite K / T, os limites magnéticos e alguns dos ciclos excentricidade de aproximadamente 110-kyr.



Fonte: Schmitz *et al* (2011)

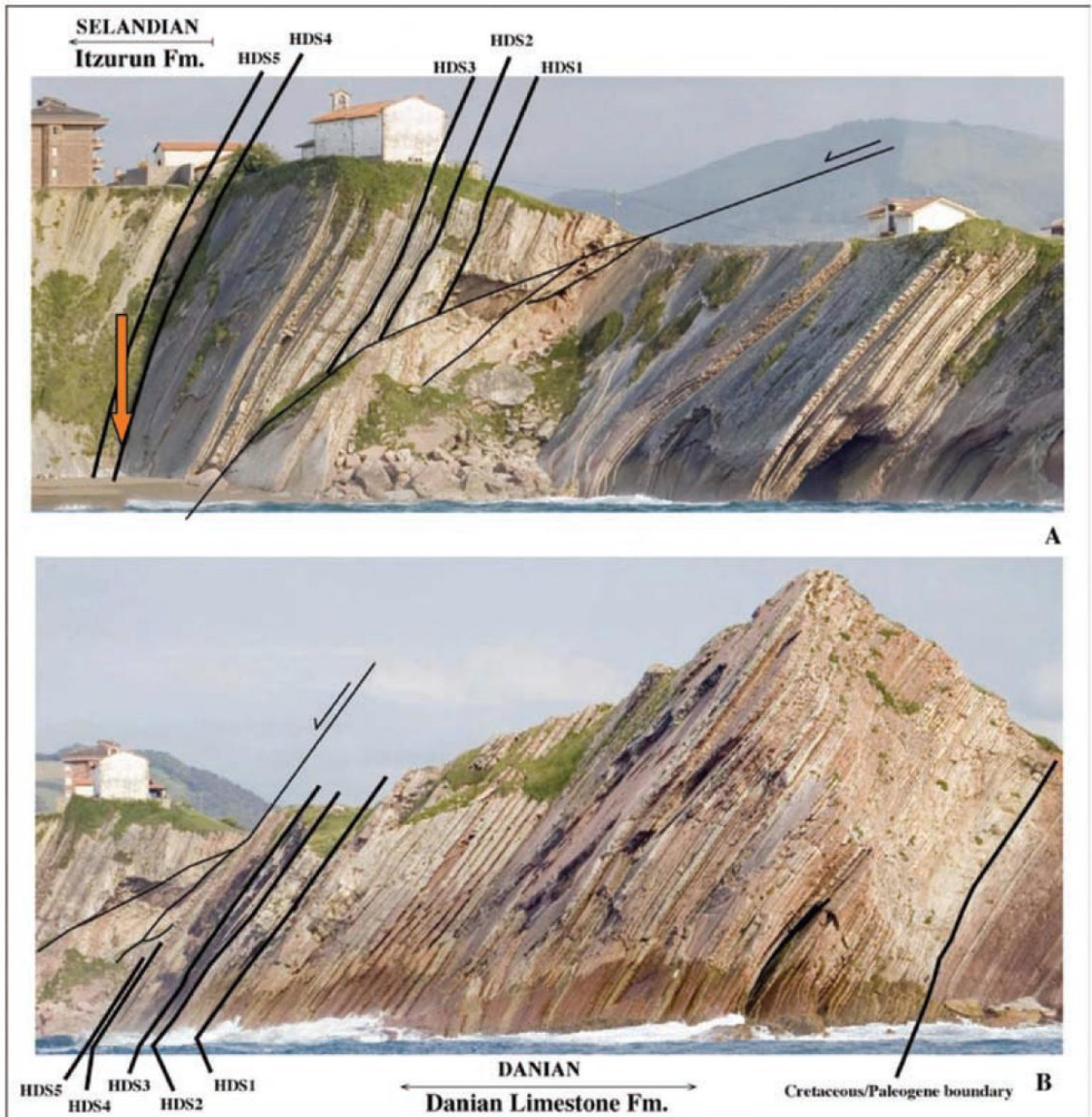
Em relação aos nanofósseis calcários da seção Zumaia Schmitz *et al* (2011) a natureza expandida da transição Daniano-selandiano em Zumaia é evidente a partir da sequência gradual das primeiras aparições dos nanofósseis calcários típicos do período. Por exemplo, a distância entre o primeiro nível estratigráfico de *Fasciculithus* (FO) e a primeira ocorrência de *Fasciculithus Tympaniformis* em Zumaia é cerca de 11m. Este é cerca de 6m mais espessa do que na seção de Qreiya no deserto oriental do Egito (Monechi e Reale 2007; Rodríguez e Aubry 2007).

A natureza expandida do registro em Zumaia Também é evidente pela espessura, 13,6 m, entre a FO de *Sphenolithus Primus* e FO de *F. tympaniformis*; Um importante evento global de nanofósseis global foi a presença de *fasciculiths*, que começa ligeiramente abaixo do topo da Formação Aitzgorri (calcáreos), em que o FO de *F. ulii* s.s. esta registrada e continua através da base da Formação Itzurun, onde são registrados os FOs de *F. billii*, *F. jani*, *F. involutus*, *F. tympaniformis*. e *F. pileatus* (Bernaola et al; 2009).

Outros eventos nanofósseis importantes registrados na sequência estratigráfica em Zumaia incluem a primeira ocorrência rara de *Neochiastozygus perfectus* na parte superior da Formação calcárea de Aitzgorri e a FO de *Chiasmolithus edentulus*, que marca a base da Subzona NTp7b de Varol (1989), cerca de 10m abaixo do topo da Formação Aitzgorri (Schmitz et al 1998; Bernaola et al., 2009). Em resumo, a sequência de eventos nanofósseis calcários mostra que a secção Zumaia é contínua através da transição Daniano-Selandiano.

Segundo Schmitz et al (2011) A preservação de foraminíferos é moderado na seção Zumaia, portanto, surgem alguns problemas taxonômicos, com diferentes pesquisadores, utilizando diferentes conceitos taxonômicos e os critérios de diagnóstico. Problemas na definição dos limites da zona de foraminíferos planctônicos na seção Zumaia foram cuidadosamente avaliados, por Caballero (2007) e Orue-Etxebarria et al. (2007a). Uma vez que estas definições são acordadas entre os pesquisadores, os limites podem ser colocados com alta precisão, dando um forte apoio para a continuidade científica que estuda a seção de Zumaia em todo o médio Paleoceno. Baseado em foraminíferos planctônicos e bentônicos, dados isotópicos e litológicos, Arenillas et al. (2008) localizaram cinco horizontes de eventos significativos que foram consideradas como potenciais critérios de correlação para o limite do Daniano-Selandiano (Figura 22).

Figura 22 - Fotografias panorâmicas da transição Daniano e Daniano-Selandiano em Zumaia. As superfícies de referência para HDS1 HDS5 são discutidos no texto, a superfície HDS4 corresponde à base definida da fase Selandiana, marcada pela seta laranja. (A) As posições estratigráficas dos horizontes HDS1 para HDS5 é mostrada no bloco superior com uma falha normal que afeta a transição Daniano-Selandiano. (B) As posições estratigráficas do limite Cretáceo / Paleogene e os horizontes HDS1 para HDS5 mostradas no bloco abaixo da falha. Em (A) e (B), em atenção a repetição da sequência Daniano superior ao longo da seção devido a falha.



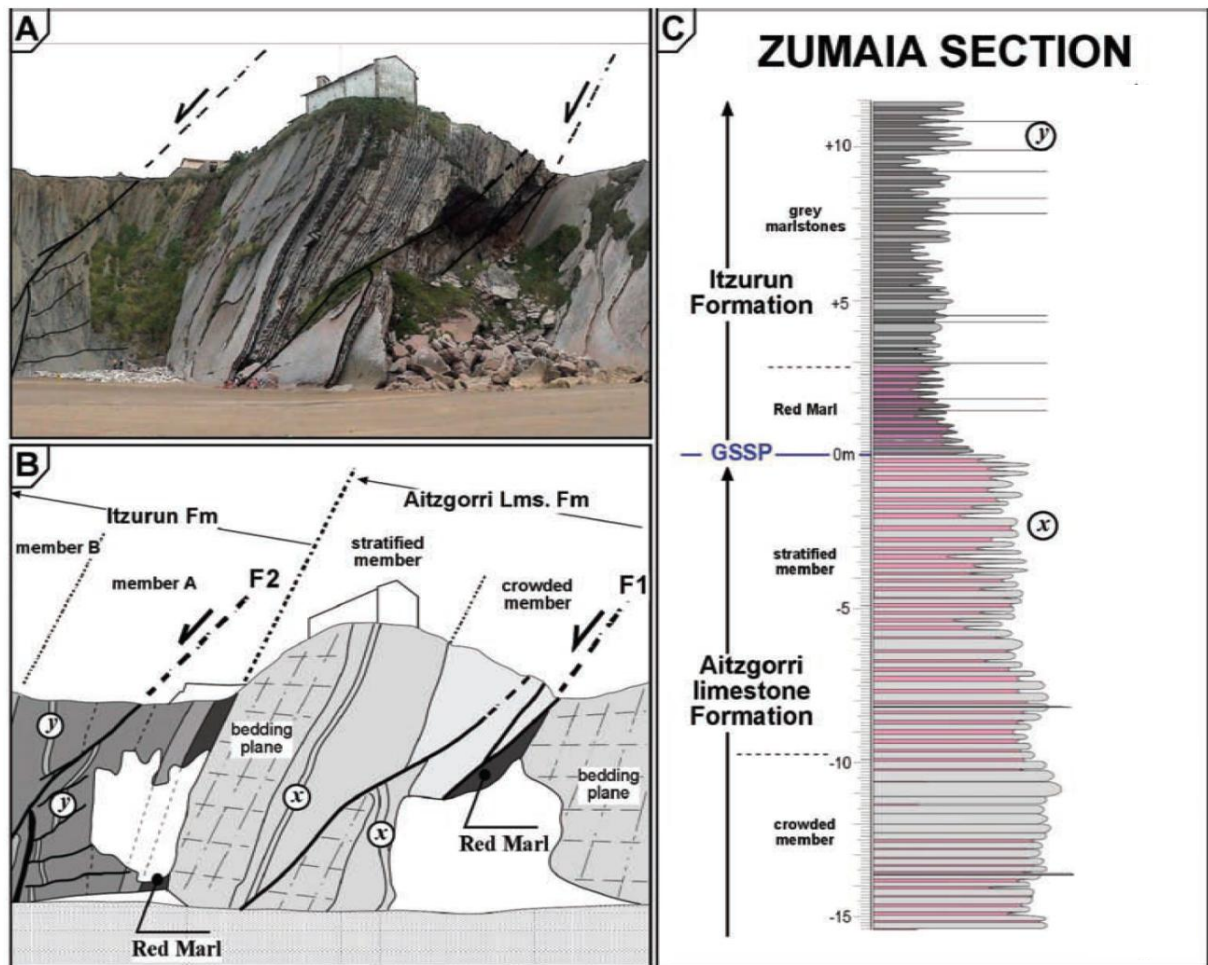
Fonte: Arenillas et al. (2008)

A sequência de eventos foraminíferos em Zumaia e comparações com seções em outros lugares também corroboram para que a seção de Zumaia seja contínua e expandida em suas pesquisas. O Nível HDS1, cerca de 13m abaixo do topo da Formação Aitzgorri (calcáreos), é caracterizado por aumentos no *Acarinina*,

Karrerulina e *Spiroplectammina*, e corresponde ao limite inferior da zona *Morozovella angulata*; alguns autores, anteriormente colocou o limite Selandiano Danian nesta biohorizon, isto é, no limite zonal P2 / P3 (Berggren 1994; Berggren et al 1995; Steurbaut et al., 2000). No nível HDS2, cerca de 9m abaixo do topo da Formação Aitzgorri, é caracterizada por um aumento na *Morozovella* e corresponde ao limite inferior do *Morozovella cf. albeari* Zona de Arenillas e Molina (1997). O limite inferior da zona de *Morozovella occlusa* Orue-Etxebarria et al. (2007b) ocorre 7 m abaixo do topo da Formação Aitzgorri. O HDS3 ocorre 7,5m abaixo do topo da Formação Aitzgorri, e é caracterizada por um aumento na *Karrerulina*, valores máximos em percentagens de *Morozovella* coincidente com uma mudança na cor das camadas de margas calcáreas acinzentadas a mais avermelhadas. O HDS4, que ocorre na base da Formação Itzurun, pode corresponder ao limite inferior da zona *Igorina pusilla*, tal como definido por Arenillas et al. (2008). Outras características notáveis a este nível são uma ligeira diminuição no *Morozovella* e aumentos de *trochamminids* e *Spiroplectammina*. HDS5, cerca 3m acima da base da Formação Itzurun, coincide com a mudança de vermelho basal para margas cinzas do Selandiano.

Segundo Schmitz et al (2011) foraminíferos bentônicos dão informações detalhadas sobre a peleobatimetria em Zumaia. A presença de fauna organicamente cimentada e foraminíferos aglutinados do "tipo flysch" sugere uma profundidade mínima de água correspondente de médias a baixas profundidades batiais. As associações de foraminíferos bentônicos também contêm taxa abundante típica de ambientes batiais, tais como *Bulimina trinitatensis*, *Cibicidoides hyphalus*, *Cibicidoides velascoensis*, *Gyroldinoides globosus*, *beccariiformis Stensioeina*, *Nuttallides truempyi*, *Osangularia velascoensis*, *Nuttallinella Florealis*, *Gaudryina pyramidata* e *Spiroplectammina spectabilis*. A maioria destas espécies são típicas da fauna Velasco do tipo (Berggren e Aubert, 1975). Estas profundidades de suporte de dados de cerca de 900-1100 metros ou média-baixa inclinação, de acordo com Pujalte et al. (1995) Figura 23. Apesar da queda do nível do mar, que tem sido documentada por a base do selandiano, foraminíferos bentônicos não mostram alterações significativas em coincidência com esse nível, provavelmente devido ao seu habitat profundo (profundidade mil metros) não seria afetada até mesmo por uma grande queda do nível do mar (Arenillas et al. 2008).

Figura 23 - (A) Vista panorâmica da transição Daniano-selandiano; (B) esboço sintético do afloramento de transição Danian-Selandiano na praia Itzurun, que mostra a distribuição das principais litológicas unidades e membros e os sistemas de falhas que interrompem a sucessão. (C) litologia detalhada da transição daniano-selandiano. (X) e (Y) mostram os níveis de referência do esboço B.



Fonte: Baceta *et al.* (2006) e Bernaola *et al.* (2009).

4 METODOLOGIA

Os dados apresentados nessa dissertação são provenientes de 76 amostras fornecidas através de uma colaboração com a Universidade de Birmingham no Reino Unido, sendo a extração sequencial do fósforo realizada no LEAQ (Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade) do Departamento de Engenharia Química da UFPE (Figura 24).

Figura 24 - LEAQ – Deq (Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.



4.1 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS

Para a extração sequencial das 76 amostras referentes ao afloramento que corresponde a seção de Zumaina na Espanha, as amostras foram tomadas de acordo com o intervalo de PETM Máximo Termal do Paleoceno Eoceno (código de exemplo: Zum-HR). sendo sedimentos carbonáticos onde foram retiradas 0,100g para a realização da extração sequencial do fósforo para a ser analisada e obter dados geoquímico de fósforo orgânico e inorgânico, também uma porção para

análise micropaleotológica e a outra para a remoção do carbono orgânico, Dados de alta resolução de fluorescência de raios-X (XRF) foram recolhidos em todas as amostras utilizando o equipamento da Universidade de Birmingham, Reino Unido para esse método. O teor de carbonato foi calculado assumindo todo o conteúdo CaO obtido através da FRX, sendo referente ao CaCO_3 marinho. A remoção do carbono orgânico foi realizada a fim de analisar a variação de $\delta^{13}\text{C}$, apenas a fração de carbonato.

O carbono orgânico foi removido utilizando o método de solvente peroxodissulfato de sódio (Meier & Menegatti 1997). extrações P inorgânicos e orgânicos foram realizadas utilizando um procedimento simplificado de 2 etapas (dissolução utilizando o HCl seguido de calcinação e uma nova dissolução com HCl, com base em técnicas laboratoriais anteriores para essa extração sequencial elaborada por (Ruttenberg 1992; Eisenreich et al., 2009). análise de absorção da faixa espectral do P foi realizada em um espectrofotômetro Gensis UV-VIS no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

4.2 ANÁLISES GEOQUÍMICAS

As análises das amostras foram realizadas a partir da extração de fósforo nas fases orgânicas e inorgânicas (Extração sequencial do Fosforo).

4.2.1 Extração Sequencial Do Fósforo (P)

Segundo Ruttenberg *et al* (2009) a determinação quantitativa de um particionamento de oligoelementos, como P entre as diferentes fases em solos naturais e sistemas aquáticos pode revelar-se extremamente desafiador devido à complexidade que é típica da matriz de sedimentos e os baixos níveis característicos de oligoelementos.

Muitas vezes, a única maneira analítica para a obtenção de informações sobre oligoelementos é a aplicação de métodos de extração seletiva operacionalmente definidos, métodos de identificação não destrutivos diretos; os métodos de identificação não destrutivos diretos tipicamente não são viáveis porque estão sujeitos a interferências da matriz, ou ambos (Ruttenberg 1992).

Métodos de extração sequencial seletivos têm sido particularmente bem sucedidos e amplamente aplicados, para P em sedimentos e solos, e tem havido um esforço significativo para padronizar esses métodos definidos operacionalmente para minimizar incertezas na identificação de fase (por exemplo, Ruttenberg 1992 e Psenner *et al* 1984; Lebo 1991; Jensen e Thamdrup 1993; Schenau e de Lange, 2000).

O sólido-Phase Extraction Manifold (SPEXMan) foi desenvolvido para resolver problemas específicos encontrados na aplicação do método de SEDEX (Ruttenberg 1992) para P específico em sedimentos aquáticos, SEDEX já apresentado no presente trabalho; problemas similares são esperados para ocorrer em praticamente qualquer método de extração sequencial. O SPEXMan foi concebido de tal modo que ele é adequado para aplicação a uma ampla variedade de regimes de extração seletiva, para além do método SEDEX, incluindo aqueles que utilizam ácidos fortes e solventes orgânicos. A avaliação preliminar de desempenho SPEXMan à temperaturas elevadas (agitando durante a noite) são promissoras. Porque temperaturas elevadas não são padrão para SEDEX, no entanto, um conjunto completo de testes rigorosos não foi realizado; tal teste seria aconselhável para aqueles que desejam usar SPEXMan rotineiramente em temperaturas elevadas.

O método SEDEX (Ruttenberg 1992) é um método de extração sequencial de 13 passos que quantifica separadamente cinco reservatórios P distintos de material particulado. Cada passo emprega uma lixiviação química diferente, e a gravidade dos extratores aumenta com cada passo, dissolvendo-se sequencialmente as fases progressivamente mais insolúveis.

De acordo com o protocolo SEDEX inicial (Ruttenberg 1992), e às modificações mais recentes (por exemplo, Berner e Rao 1994, Slomp *et al.*, 1996, Anderson e Delaney 2000), amostras de partículas são pesadas em tubos de centrífuga, que servem como vasos de reação e sequencialmente extraiu-se a dissolver-se quantitativamente as fases alvo progressivamente mais refratárias. Após cada etapa, ocorre a separação é segregado a partir de resíduos de amostras de partículas através da agitação mecânica no caso obtido pela mesa giratória, removido através de uma pipeta, transferido para seringas com usos de filtros de 0,45 microns sendo assim filtrados em frascos de coleta. O volume residual (necessário para corrigir a transição a partir de uma etapa para outra) é determinada

por manter o controle da massa de sedimentos antes e após cada etapa de extração.

Análises de P total foram realizados em amostras de carbonatos pulverizados (Figura 25), a extração sequencial do fósforo no LEAQ – Deq da UFPE foi realizada para análise geoquímica a fim de extrair a concentração de P orgânico e P inorgânico, sendo a primeira etapa a extração do P inorgânico, que seguiu os seguintes procedimentos: foi retirado 0,100g de sedimento pulverizado colocados em tubos de centrifugação de plásticos e todo esse material foi pesado e anotado em tabela. (Figura 26 e 27).

Figura 25 - amostras de carbonatos pulverizados, da seção de Zumaia da Espanha.



Figura 26 e 27 - balança de precisão e os tubos de centrifugação de plástico sendo pesados.

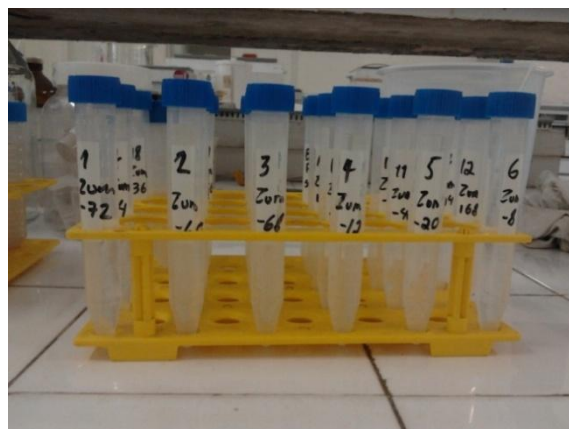
Posteriormente ocorreu a preparação da solução do ácido clorídrico (HCl) 37%) diluído em água pura numa concentração de 1 M, sendo portanto colocadas 40ml dessa solução com 0,100g de amostra de carbonato pulverizado e colocado numa mesa giratória para agitação acerca de 16 horas (figura 28).

Figura 28 – tubos de centrifugação de plástico sendo agitados com a solução de HCl numa concentração de 1M na mesa giratória.



A agitação é necessária para que ocorra o início da digestão, a solução com o ácido HCl é necessária para que ocorra a decomposição da amostra por via úmida com o material sólido. O procedimento seguinte foi a retirada dessa solução utilizando filtros de 0,45µm (Figura 29) enchendo tubos menores, sendo portanto os tubos relativos para a primeira extração de P correspondente a fase de P inorgânico (Figura 30).

Figura 29 e 30 - filtros de 0,45µm e tubos com a solução contendo o P inorgânico filtrada após a agitação mecânica.



Após essa reserva da solução contendo o P inorgânico em tubos menores, o sedimento que estava nos tubos maiores foram colocados em cadinhos de porcelana, dos quais ficaram na estufa por cerca de 12h numa temperatura de 80°C (Figura 31 e 32).

Figura 31 e 32 – cadinhos de porcelana na estufa a 80°



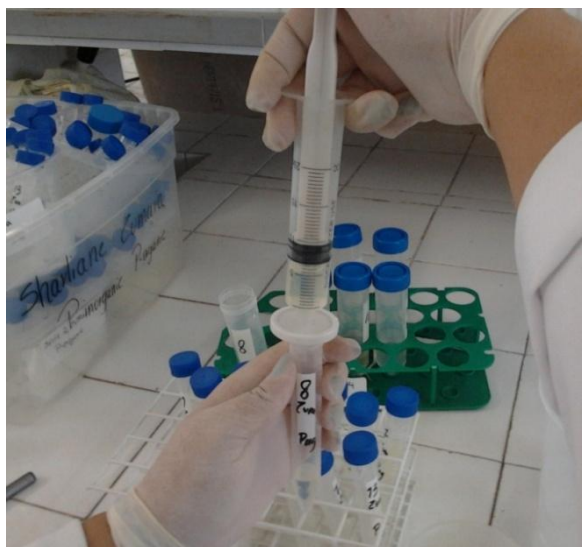
Posteriormente esses sedimentos que passaram na estufa devidamente pesados são então colocados na mufla (550°C 2h) para a queima da matéria orgânica e com isso fazer a segunda digestão com a concentração de 1M de HCl para a extração da fase orgânica do fósforo (Figura 33 e 34).

Figura 33 e 34 - cadinhos de porcelana na mufla (550°C) para a queima na matéria orgânica (extração da fase orgânica do P).



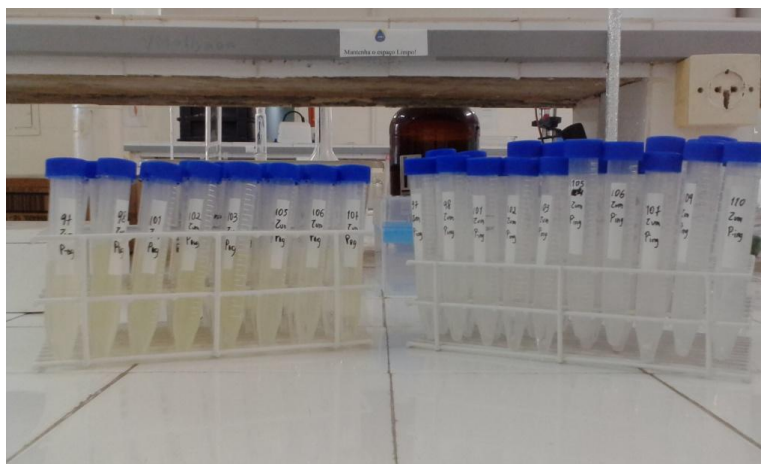
Após o resfriamento completo esses sedimentos terão uma segunda digestão com o mesma concentração 1M de HCl (37%) diluído em água pura cerca de 10ml em novos tubos maiores para agitação mecânica na mesa giratória por 12h, após essa etapa é retirado com uma seringa utilizando a filtragem anterior descrita (filtros de 0,45 μm) (figura 35,36 e 37) retirando assim o máximo de solução possível reservando em tubos menores e o sedimentos sendo descartados, desses tubos menores esta a solução com o P orgânico.

Figura 35, 36 e 37 – solução de 1M de HCl com os sedimentos sendo filtrados com a seringa e filtros de 0,45 μm , filtrando e extraíndo a solução com a fase orgânica do P.



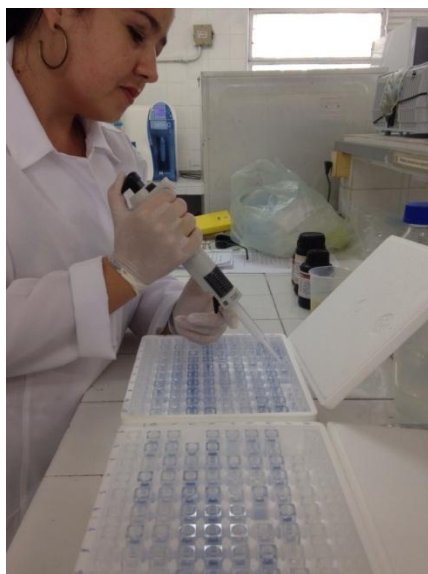
Tem-se então as soluções que contem separadamente as fases do P orgânica e P inorgânica (Figura 38).

Figura 38 - tubos com a solução filtrada com as respectivas fases do P separadas orgânica e inorgânica.



Para a análise e contagem das fases do P no espectrofotômetro de absorção, foi necessário a preparação de um Mixing para a diluição do P, esse Mixing é uma solução que contém Tartarato de Antimônio de Potássio, Molibdato de Amônio e ácido ascórbico e água pura. Desse Mixing, é retirado 0,4ml desse mix com a pipeta de precisão e colocados em cubetas de polimetilmetacrilato (2,0ml) (Figura 39), junto com 1,2ml de água pura e 0,4ml da solução da amostra que contem a fase de P para análise no espectrofotômetro de absorção (Figura 40).

Figura 39 e 40 - cubetas de polimetilmetacrilatos preenchidas pelo Mixing e 0,4ml da solução da amostra contendo a fase de P a ser analisada pelo espectrofotômetro de absorção.



A faixa espectral utilizada para a análise das fases de P foi a faixa espectral do visível de cor azul (880,0nm) entre o ultravioleta e o infravermelho

4.2.2 Análises Geoquímicas

Segundo Ruttenberg *et al* (2009) existe uma forte motivação para identificar e quantificar diferentes formas de fósforo (P) em sedimentos naturais e dos solos, porque P é um nutriente essencial para toda a vida, pode limitar a produtividade primária em sistemas terrestres e aquáticos, e exibe biodisponibilidade variável dependendo de sua especiação.

A contagem feita através dos procedimentos descritos acima em relação ao Pe suas partições para a parte sólida é uma característica e essa associação com matéria orgânica é uma característica chave para sua abundância limitada em águas naturais e de seu papel como um nutriente limitante.

As reações químicas que ocorrem em partículas para uma forma biodisponível dissolvida, ocorre no solo, em sedimentos de águas oceânicas através de processos como adsorção, dissolução, ou reações enzimáticas na hidrólise. A relativa facilidade com que esta transformação ocorre muitas vezes depende da natureza da fase de partículas inicial de acolhimento, nesse trabalho a extração sequencial passou por um processo de digestão da amostra a queima da matéria orgânica na mufla e com isso a separação das fases do P.

A contagem obtida no espectrofotômetro de absorção que estava operando numa faixa espectral de 880,0nm do visível, os valores das amostras analisadas ficaram entre 0,020 Å e 2,082 Å.

5 ARTIGO 1 - CONTROLES DIAGENÉTICOS DE FÓSFORO PRECIPITADO DURANTE O MÁXIMO TERMAL (PALEOCENO-EOCENO)

Sharliane Arruda¹, Haydon Peter Mort¹ e Tom Dunkley-Jones²

1 Federal University of Pernambuco, Department of Geology, Brazil;

2 University of Birmingham, Department of Earth and Environmental Sciences, UK.

3 Plymouth University, School of Geography, Earth and Environmental Sciences (SoGEES) (Plymouth, (United Kingdom)).

RESUMO

A grande excursão negativa isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ marcou o Máximo Termal Paleoceno-Eoceno (PETM), conferindo um intervalo de tempo de altas temperaturas o que registrou um período de aquecimento global do Fanerozóico, ocasionando uma grande extinção foraminífera bentônica. A perturbação do ciclo do carbono foi alvo de intensas pesquisas ao longo dos anos, esse artigo confere a relação de um nutriente limitante e sua dinâmica durante esse intervalo: o fósforo nas suas fases orgânica e inorgânica. Através da análise de amostras do afloramento da seção de Zumaia na Bacia Pirenaica na Espanha foi possível com a fração pulverizada de carbonatos fazer a extração sequencial do fósforo e obter as concentrações em $\mu\text{mol/g}$. Esse afloramento verticalizado intercala camadas de margas e calcários margosos e turbiditos ricos em foraminíferos bentônicos, essa extração mostrou que há uma relação interessante com a concentração de CaCO_3 e o P inorgânico, comprovando que sua origem não foi biogênica e sim abiótica, O que favoreceu também a concentração de P inorgânico autigênico mostrado no perfil dos resultados referentes a concentração de CaCO_3 e P inorgânico, e que ao fim do evento houve uma reciclagem desse fósforo inorgânico e um aumento na concentração de CaCO_3 , devido a maior disponibilidade de oxigênio dissolvido na coluna de água, O aumento da matéria orgânica (MO) e dissolução de carbonato impactou fortemente nas condições diagenéticas dos sedimentos marinhos. Estes, por sua vez, afetaram as taxas de degradação da MO e a abundância de oxigênio no fundo do mar.

Palavras Chave: PETM Máximo Termal. Geoquímica de Oceanos. Fósforo. Paleoclimatologia.

1. INTRODUÇÃO

Paleoceno-Eoceno registra um dos períodos de aquecimento global mais abrupto do Phanerozoico, alterando repentinamente a circulação oceânica e a atmosférica, provocando a extinção de múltiplos foraminíferos bentônicos; essa brusca mudança do clima marcou o fim do Paleoceno e o começo do Eoceno, 55,8 Ma.

Esse período da história geológica é representado por uma grande perturbação no ciclo do carbono, o chamado "Maximo Termal do Paleoceno-Eoceno (PETM)", que é definida por uma excursão negativa em δC^{13} , registrado em depósitos marinhos carbonáticos e registros terrestres de isótopos de carbono orgânico, sendo uma grande excursão de carbono (CIE) estão limitados a algumas localidades, mesmo assim, a mudança climática no Paleoceno é contemporânea com mudanças paleoambientais em outros locais; indicado por uma crise na biota, produtores de carbonato em ambos os neríticos (ecossistemas de águas rasas), As condições de efeito estufa, e vulcanismo, também são fatores a serem considerados para a entrada de nutrientes nos oceanos, o que provocou produtividade marinha (Lini *et al*, 1992;. Weissert *et al*, 1998;. Erba *et al*, 2004;. Weissert e Erba, 2004). No entanto, muitos aspectos do presente modelo ainda permanecem obscuros.

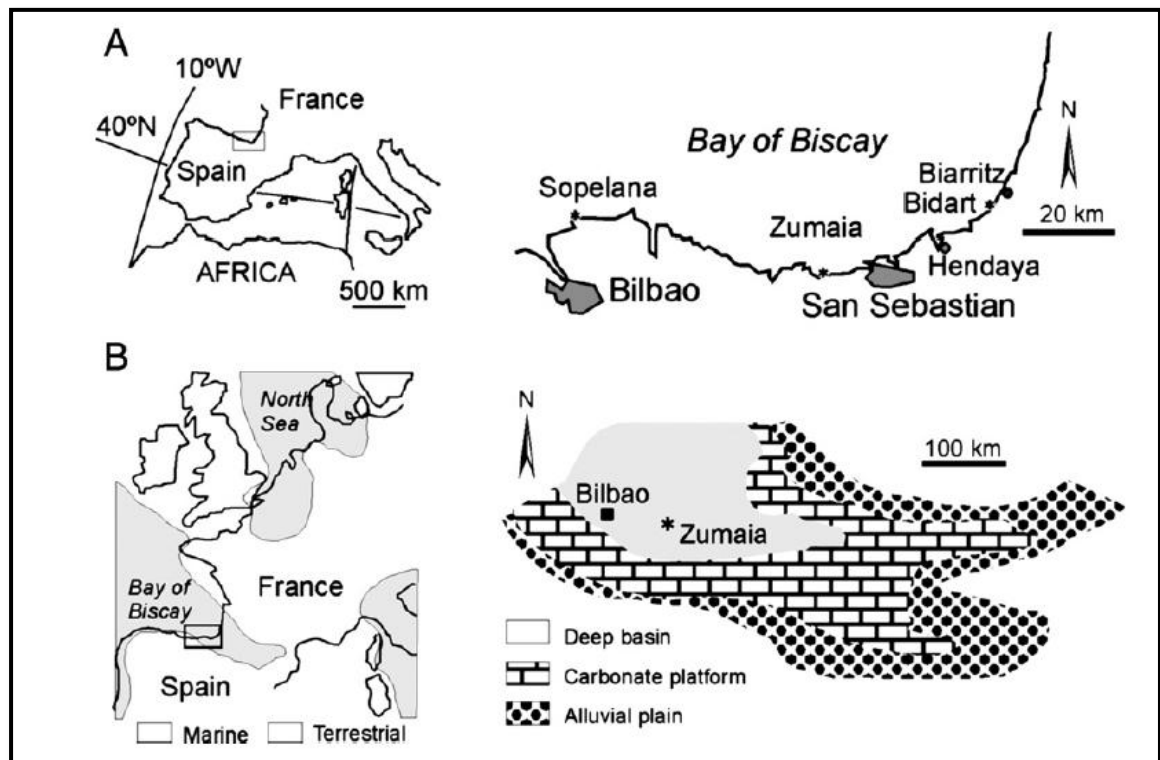
Variações climáticas também têm influência direta sobre as taxas de exportação de nutrientes marinhos, tais como P, na interação atmosfera- oceano. P é um elemento importante e frequentemente limitante da produtividade primária, esse trabalho utilizou amostras da Seção de Zumaia na Espanha, através da extração sequencial do fósforo (orgânico e inorgânico), com intuito de caracterizar os eventos de Anoxia e Oxia visa entender como ocorreu o controle diagenético sobre esse nutriente limitante. Além disso, o ciclo de P está intimamente ligada com o ciclo de carbono por dois processos: (1) resistência continental durante o qual o CO_2 atmosférico é transformado em HCO_3^- e P são mobilizados; e (2) a fotossíntese, o que é muitas vezes limitada por P, tal como um nutriente (Föllmi, 1996;. Bodin *et al*, 2006). Neste estudo, os carbonatos foram analisados, a fim de reconstruir as mudanças e o dinamismo desse nutriente (P) no Máximo Termal, Isto foi complementado pelas medidas de conteúdo de P e cálculo das taxas de acúmulo de para ver se as variações temporais e espaciais no fornecimento de nutrientes pode ser rastreado.

2. GEOLOGIA DA ÁREA DE ESTUDO

A área específica desse trabalho está localizada na Península Ibérica, em uma seção da Bacia do Pirineus chamada Zumaia, ($43^{\circ} 17,98' N$; $002^{\circ} 15,63' W$) a Oeste do Golfo de Biscaia e ao Norte do Atlântico Norte, Rodríguez-Tovar (2011).

A seção possui uma sucessão contínua de sedimentos que vão desde o Santoniano no Cretáceo Superior até o Eoceno, esse afloramento está ao longo de penhascos da Zona Costeira, entre as praias das cidades de Bilbao e San Sebastian (praia de Itzurun norte da Espanha) Figura 1.

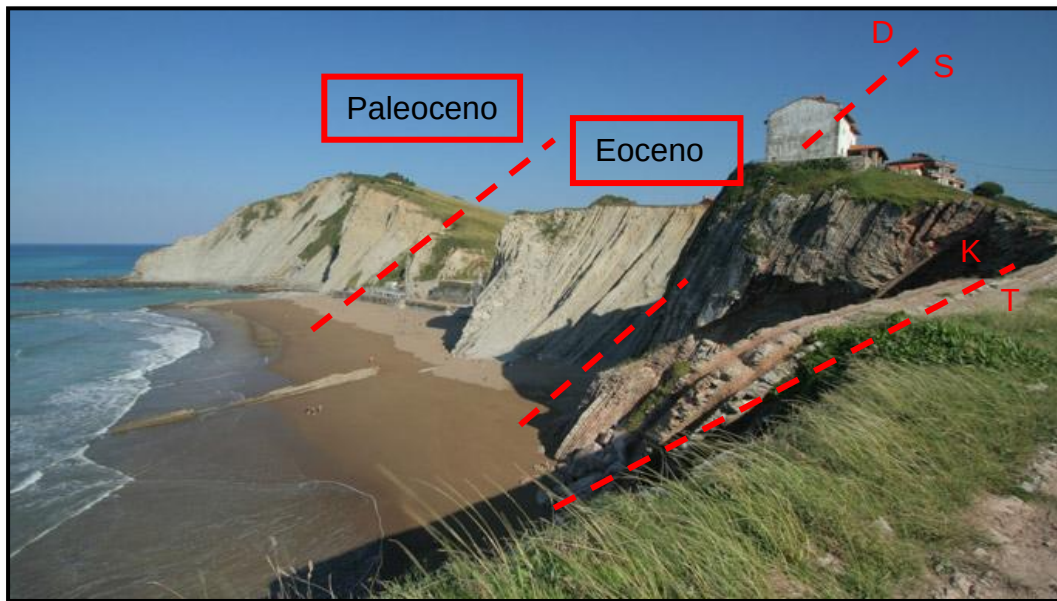
Figura 1- (A) Localização geográfica da seção de Zumaia. (B) Paleogeografia da Bacia Pirenaica da seção de Zumaia.



Fonte: Rodríguez-Tovar *et al* (2011).

O intervalo do Paleoceno-Eoceno mostrado na Figura 2 consiste de alternâncias rítmicas de calcários hemipelágicos, calcários margosos e margas, com numerosas intercalações de turbiditos finos com camadas individuais (Baceta *et al.*, 2000), pertencente à Formação Itzurun (Baceta *et al*, 2004).

Figura 2 - Limite Paleoceno / Eoceno, Daniano / Selandiano e (cretáceo – terciário) K/T da Seção Zumaia, praia de Itzurun –Espanha.



Fonte: Nekatur.com

A parte que corresponde ao Paleoceno da seção é representada por um pacote de registro sedimentar correspondente a 165m de espessura, expostos ao longo da praia de Itzurun (Schmitz *et al* 2011). A maior parte do Paleoceno é representado por alternâncias rítmicas de depósitos hemipelágicos na forma de calcários margosos, além de numerosas intercalações com camadas finas de turbiditos (Pujalte *et al* 1995;. Baceta 1996; Pujalte *et al*, 1998a.).

O outro evento marcado na Figura 02 é representa o limite entre o Selandiano e Daniano S/D, caracterizado por estratos, com coloração rosadas, semelhantes às conhecidas sequências pelágicas do Paleoceno Scaglia Rossa de Umbria, Itália, que descrevem seções de referência bioestratigráficas e magnetoestratigráficas para o Cretáceo Superior (Paleógeno) Segundo Dinare's-Turell *et al* (2003).

Em relação aos nanofósseis calcários da seção Zumaia Schmitz *et al* (2011) descreve que a natureza expandida da transição Daniano-Selandiano em Zumaia é evidente a partir da sequência gradual das primeiras aparições dos nanofósseis calcários típicos do período, como sendo o primeiro nível estratigráfico de *Fasciculithus* (FO) e a primeira ocorrência de *Fasciculithus Tympaniformis* em Zumaia é cerca de 11 m. Este é cerca de 6m mais espessa do que na seção de Qreiya no deserto oriental do Egito (Monechi e Reale 2007; Rodríguez e Aubry

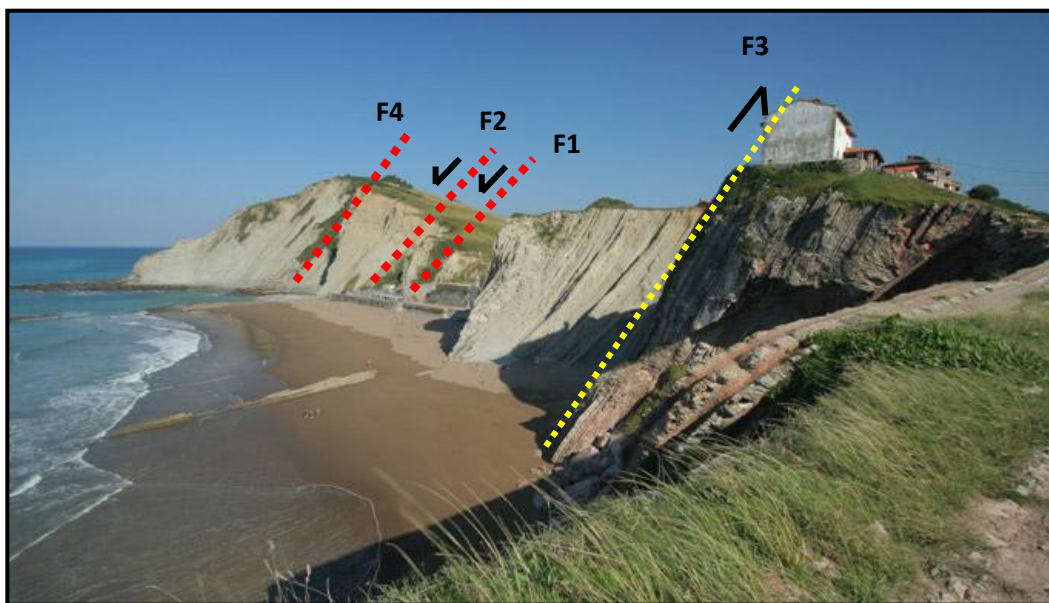
2007) e ainda nessa seção é possível ver o limite K/T (Cretáceo / Terciário) sendo uma grande extinção marinha e terrestre ocorrida a 65,5M.a.

Essa seção resume a um pacote sedimentar que foi verticalizado por ações tectônicas, Estruturalmente, esta cordilheira foi produzida pela inversão tectônica do sistema de riftes extensionais que passaram a transtensionais durante o Triássico e o Cretáceo. Este rifteamento está associado à quebra da Pangéia, com a fragmentação do sudeste da Europa Variscana e do Mar Ocidental de Tethys, bem como a abertura da parte central do oceano Atlântico e da Baía de Biscaia, acarretando na rotação da Ibéria (Domingo *et al*, 2000).

A verticalização desse pacote sedimentar em Zumaia é devido à forças tectônicas que aconteceram antes do evento do Máximo Termal Mioceno, fazendo com que uma parte desses sedimentos da Bacia ficassem expostos, e através de processos de intemperismo e reações químicas ocorresse a facilitação da precipitação do CaCO_3 , por conta da diminuição da pressão; É também interessante perceber que a duplicação no pacote do registro sedimentar, não seria detectada por métodos bioestratigráficos, mesmo com todo o intervalo de duplicação estando situado dentro de biozonas planctônicas, nanofósseis foraminíferos e calcários. No entanto, esse falhamento consegue explicar a duplicação tectônica, que resultaria em uma espessura estratigráfica superestimada. Baceta *et al* (2006).

As atitudes e os efeitos das falhas no afloramento Norte da seção de zumaia são semelhantes (Falha F1e F2), produzindo duplicações nas sucessões, porém possui uma falha (Falha F3 Figura 3) diferente das falhas F1 e F2, e nenhum pacote é relacionado entre as sucessões estratigráficas separadas pela F4, o que descreve uma incompatibilidade entre as sucessões estratigráficas. (Baceta *et al*; 2006).

Figura 3 – sistema de falhas na seção zumaia e incompatibilidade observada através da falha F3.



Fonte: Nekatur.com

Essa incompatibilidade é prova de que a falha F4 omite um intervalo de sucessão estratigráfica. A extensão deste intervalo é comparativamente pequena. Assim, pode-se afirmar que a maioria das falhas de segmentação do intervalo E/P da seção de Zumaia são repetições da sucessão (Baceta *et al* 2006).

3. MÉTODOS

Foram utilizadas 76 amostras para o estudo desse artigo, referentes ao afloramento que corresponde a seção de Zumaina Espanha, as amostras foram tomadas de acordo com o intervalo de PETM Máximo Termal do Paleoceno Eoceno (código de exemplo: Zum-HR). As amostras de sedimentos carbonáticos foram retiradas 0,100g para a realização da extração sequencial do fósforo para a ser analisada e obter dados geoquímico de fósforo orgânico e inorgânico, também uma porção para análise micropaleotológica e a outra para a remoção do carbono orgânico. Dados de alta resolução de fluorescência de raios-X (XRF) foi recolhido em todas as amostras utilizando o equipamento para esse método da Universidade de Birmingham, Reino Unido. O teor de carbonato foi calculado assumindo todo o conteúdo CaO obtido através da FRX, sendo referente ao CaCO_3 marinho. A remoção do carbono orgânico foi realizado a fim de analisar a variação de $\delta^{13}\text{C}$

apenas a fração de carbonato. O carbono orgânico foi removido utilizando o método de solvente peroxodissulfato de sódio (Meier & Menegatti 1997). extrações P inorgânicos e orgânicos foram realizadas utilizando um procedimento simplificado de 2 etapas (dissolução utilizando o HCl seguido de calcinação e uma nova dissolução com HCl) com base em técnicas laboratoriais anteriores para essa extração sequencial elaborada por (Ruttenberg 1992; Eisenreich *et al.*, 2009). análise de absorção da faixa espectral do P foi realizada em um espectrofotômetro Gensis UV-VIS no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.

3.1 TEORES DE FÓSFORO

Segundo Ruttenberg *et al* (2009) existe uma forte motivação para identificar e quantificar diferentes formas de fósforo (P) em sedimentos naturais e dos solos, porque P é um nutriente essencial para toda a vida, pode limitar a produtividade primária em sistemas terrestres e aquáticos, e exibe biodisponibilidade variável dependendo do ambiente.

Análises de P total foram realizadas em amostras de carbonatos pulverizados, foi retirado 0,100g de sedimento pulverizado e diluído em uma solução de ácido clorídrico (HCl) 37% e água pura numa concentração de 1 M, sendo portanto colocadas 40ml dessa solução para agitação cerca de 16 horas numa mesa giratória, através do uso de filtros foi retirado o P inorgânico e para a extração do P inorgânico esse sedimento foi para estufa com temperatura de 80°C por 12h e para a mufla à 550°C por 2h para a queima da matéria orgânica e com isso fazer a segunda digestão com a mesma concentração de 1M de HCL para a extração da fase orgânica, de acordo com as técnicas elaborada por (Ruttenberg 1992; Eisenreich *et al.*, 2009).

A contagem feita através dos procedimentos descritos acima em relação ao P e suas partições para a parte sólida e essa associação com matéria orgânica é uma característica chave para sua abundância limitada em águas naturais e de seu papel como um nutriente limitante.

As reações químicas que ocorrem em partículas para uma forma biodisponível dissolvida, ocorre no solo, em sedimentos de águas oceânicas através

de processos como adsorção, dissolução, ou reações enzimáticas na hidrólise. A relativa facilidade com que esta transformação ocorre muitas vezes depende da natureza da fase de partículas inicial de acolhimento, nesse trabalho a extração sequencial passou por um processo de digestão da amostra a queima da matéria orgânica na mufla e com isso a separação das fases do P.

A contagem do P obtida no espectrofotômetro (Gensis UV-VIS) de absorção (com operação na faixa espectral de 88,0nm do visível) obteve valores entre 0,020 Å e 2,082 Å das amostras analisadas.

3.2 ISÓTOPOS DE CARBONO

A presença do carbono é essencial para a estruturação atômica da vida, sem os dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ não seria possível fazer modelos sobre o clima do planeta e a oxigenação da atmosfera. Rodrigues e Fauth (2013).

O CO_2 atmosférico se dissolve com facilidade na água, formando o ácido carbônico (H_2CO_3). O ácido carbônico, por sua vez, ataca os silicatos constituintes das rochas produzindo íons bicarbonatos (HCO_3^-). Estes íons bicarbonatos dissolvidos na água de rios alcançam o mar, onde são assimilados pelos animais e formam sedimentos após a sua morte.

Segundo Hoefs (2004) os principais reservatórios terrestres de carbono são da matéria orgânica, dos carbonatos sedimentares e do manto da Terra. Estes reservatórios possuem características isotópicas distintas devido à ocorrência de reações de fracionamento, as amostras apresentaram uma expressiva excussão negativa de $\delta^{13}\text{C}$ o que marca a transição Eoceno–Paleoceno como será apresentado nos resultados, isso se deu devido aos efeitos isotópicos cinéticos durante a fotossíntese que concentram o isótopo leve ^{12}C no material orgânico sintetizado (formando reservatórios de matéria orgânica, reduzidos), o carbono orgânico (^{12}C) é enriquecido pelo fracionamento isotópico do carbono.

Como as amostras são de carbonatos marinhos são isotopicamente pesados e apresentam um valor médio de razão de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de 0 ‰ (variável entre 1 e 3 ‰); enquanto a matéria orgânica é isotopicamente leve com um valor médio de razão de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de -25 ‰ (entre -19 e -38 ‰).

A matéria orgânica viva tem razão de $\delta^{13}\text{C}$ fortemente negativo (entre -8 e -30 ‰), porque os autotróficos utilizam o ^{12}C na fotossíntese. Os carbonatos não-

marinhos possuem valores de razão de $\delta^{13}\text{C}$ entre 1 e -18 ‰ (Armstrong & Brasier 2005). O que explica bem a transição do intervalo entre o Paleoceno- Eoceno através da grande excursão isotópica negativa de carbono.

Segundo Rodrigues e Fauth (2013) a fotossíntese enriquece a superfície da água em ^{13}C quando comparada com águas subsuperficiais profundas e frias, pois utiliza o ^{12}C preferencialmente na formação da matéria orgânica. Os nutrientes que são estocados na zona fótica a partir da subsuperfície da água chegam junto com o excesso de ^{12}C , o qual é liberado da matéria orgânica com os nutrientes, caindo dentro da termoclina (zona de variação brusca de temperatura que ocorre abaixo da camada superficial da água oceanos e lagos, situados em baixas e médias latitudes), no final do Máximo Termal os valores de ^{12}C baixaram fazendo com que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ subissem aumentando a produtividade primária na água superficial, que remove o ^{12}C resultando em um valor de $\delta^{13}\text{C}$ mais positivo (Armstrong & Brasier 2005).

Os carbonatos de ambientes marinhos que foram estudados nesse trabalho apresentaram valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ mais positivos (ricos em ^{13}C) em períodos de alta produtividade orgânica e de temperaturas amenas. E no que se referiu ao Máximo Termal apresentando elevadas temperaturas registrando episódio de transgressão marinha e inundação de extensas plataformas carbonáticas, onde ocorreu com isso condições de preservação da matéria orgânica (rica em ^{12}C) retida em camadas ou lentes de folhelhos entre carbonatos de ambiente marinho, caracterizando períodos de anoxia com valores da razão de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativos. Este empobrecimento se deve à alta concentração de ^{12}C no ambiente.

Dados de alta resolução de fluorescência de raios-X (XRF) foram recolhidos em todas as amostras utilizando o equipamento da Universidade de Birmingham, Reino Unido para esse método. O teor de carbonato foi calculado assumindo todo o conteúdo CaO obtido através da FRX, sendo referente ao CaCO_3 marinho.

Em carbonatos marinhos e carapaças os valores das razões do $\delta^{13}\text{C}$ carbonáticas refletem uma combinação de produtividade oceânica, circulação do oceano e conteúdo relativo do carbono contido no carbonato, enquanto os valores das razões de $\delta^{13}\text{C}$ na matéria orgânica refletem a produtividade no oceano, o CO_2 na superfície da água e a proveniência continental do material (Maslin & Swann 2006). A remoção do carbono orgânico foi realizada a fim de analisar a variação de

^{13}C δ , apenas a fração de carbonato. O carbono orgânico foi removido utilizando o método de solvente peroxodissulfato de sódio (Meier & Menegatti 1997).

4. RESULTADOS

De acordo com os dados obtidos de $\delta^{13}\text{C}$ per mil (VPDB), $\delta^{18}\text{O}$ per mil (VPDB), CaCO_3 (wt%) e as concentrações de P inorgânico e orgânico extraídas de acordo com a metodologia descrita, foi possível obter interessantes resultados, primeiramente o evento Máximo Termal (PETM) é marcado por uma grande excursão negativa de $\delta^{13}\text{C}$ mostrado na Figura 04. O ambiente era então descrito como de alta umidade e altas temperaturas o que favoreceu com isso o intemperismo químico das rochas fazendo com que também aumentasse o aporte de nutrientes no mar. É interessante destacar que o afloramento da seção de Zumaia se encontra verticalizado, a verticalização desse pacote sedimentar em Zumaia é devido à forças tectônicas antes do evento de Máximo Termal, que fez com que uma parte desses sedimentos da Bacia Pirenaica ficassem expostos, e através de processos de intemperismo e reações químicas ocorresse a facilitação da precipitação do CaCO_3 , por conta da diminuição da pressão; é também interessante perceber que a duplicação no pacote do registro sedimentar, não seria detectada por métodos bioestratigráficos, mesmo com todo o intervalo de duplicação estando situado dentro de biozonas planctônicas, nanofósseis foraminíferos e calcários. No entanto, esse falhamento consegue explicar a duplicação tectônica, que resultaria em uma espessura estratigráfica superestimada. Baceta *et al* (2006).

A partir da marcação do limite Eoceno-Paleoceno devido a essa grande excursão negativa de $\delta^{13}\text{C}$ foi possível também relacionar aos outros dados mostrados na Figura 04. Partindo dessa grande excursão isotópica negativa o que descreve uma acentuada baixa na produtividade é possível confirmar o grande evento de extinção de foraminíferos bentônicos (BEE – Benthic Extinction Event), confirmando com isso essa brusca quebra na produtividade, nesse mesmo ponto em que acontece o início do Máximo Termal é visto ao mesmo tempo uma baixa nos valores de CaCO_3 , devido a diminuição de oxigênio dissolvido na água.

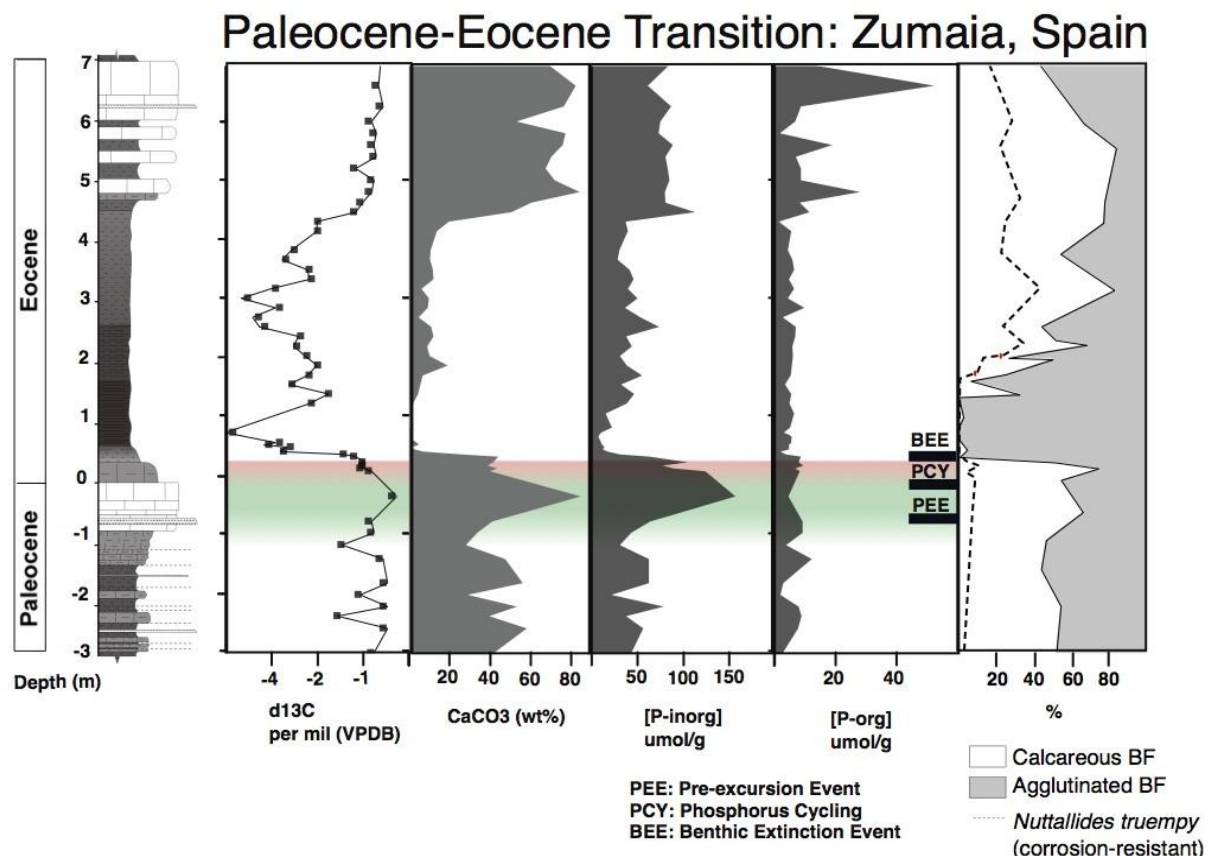
O que antecede esse evento visto na Figura 4 esta sendo chamado de PEE (Pre-excursion Event) mostra valores elevados de CaCO_3 , corroborando a alta

produtividade vista através dos altos valores de $\delta^{13}\text{C}$, é nesse momento em que o ciclo do fósforo PCY (Phosphorus Cycling) tem início atuando de maneira expressiva alterando o dinamismo de outros ciclos biogeoquímicos como foi o caso do carbono.

Observando os valores das concentrações de P inorgânico (fósforo esse obtido através de intemperismo de rochas, e portanto, o aporte de terrígenos detríticos em direção ao mar) com o perfil da concentração de CaCO_3 descreve uma concordância em relação aos picos de profundidade em relação a concentração de fósforo inorgânico [P-inorg].

O P orgânico manteve em um equilíbrio, dependendo apenas da vida ali existente durante aquele intervalo de tempo e no fim do evento (Maximo Termal) é possível ver uma reciclagem de fósforo inorgânico e um aumento na concentração de CaCO_3 com consequência um aumento na concentração de O dissolvido em águas marinhas, o que descreve uma recuperação na produtividade primária observada pela subida dos valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Figura 4 - Esquema marcando o limite do Paleoceno Eoceno, relacionando as concentrações de CaCO_3 (wt%), as concentrações de P orgânico e inorgânico e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ com a extinção de foraminíferos bentônicos (BEE – Benthic Extinction Event).



5. DISCUSSÃO

5.1 FÓSFORO COMO UM PROXY PARA MUDANÇAS GLOBAIS?

Seria mais interessante falar em Fósforo não apenas como um nutriente limitante na interpretação de como ele atua na sua biodisponibilidade ou simplesmente a sua deposição na forma inorgânica, mas na paleoceanografia também, dados de soterramento desse P como proxy pode ser usado como parâmetros para paleoprodutividade e mudança climática.

Segundo (Filippelli, 1999, Follmi, 1995a, b), vários estudos têm usado registros desseS depósitos de fósforo de sedimentos marinhos como indicadores diretos de intemperismo, distribuição de fósforo biodisponível no oceanos, paleoprodutividade e impactos resultantes no clima através da conexão nutriente e CO₂. Esse trabalho trouxe a forma como esse nutriente limitante atua em seu ciclo em uma pequena região da Espanha e suas relações com dados de concentrações de CaCO₃, $\delta^{13}\text{C}$, [P-org] e [P-inorg], com isso poder estabelecer proveniência desse nutriente bem como o clima daquele do ambiente; esses estudos regionais poderão contribuir em um futuro para uma escala global, na realização de modelamentos a partir de dados de todos os ciclos biogeoquímicos na intensão de melhorar modelos climáticos globais, unido aos conhecimentos sobre os controles geológicos físicos e químicos sobre os fluxos de fósforo dentro e fora do oceano.

A ocorrência episódica da formação de fosfatos, como está implícita a partir da abundância episódica de enormes depósitos de fosfato em todo o registro de rochas do Fanerozóico, motivou vários questionamentos em relação aos ciclos biogeoquímicos e perturbações do ciclo global do fósforo durante o tempo geológico e as implicações de tais perturbações em outros ciclos globais, no que se refere aos outros elementos químicos e o clima (Cook e McElhinney, 1979, Cook *et al*, 1990, Arthur e Jenkyns, 1981, Follmi, 1990, Donnelly *et al.*, 1990), as enormes variações na remoção de P por esses enormes depósitos de fosfatos implicam perturbações extremas nos oceanos. Entre as condições paleoceanográficas que têm sido associadas à gênese dos enormes depósitos de fosfato estão os eventos anóxicos do oceano (Cook e McElhinny, 1979, Arthur e Jenkyns, 1981), mudanças no nível do mar (Arthur e Jenkyns, 1981, Sheldon, 1980, Riggs, 1984, Riggs *et al.*, 1985) e tectônica de placas.

Por muitos anos existiam grande incertezas com relação a esses depósitos e como esse fósforo atuava na sua dinâmica como nutriente, esse trabalho esclarece um pouco e levanta a necessidade desses depósitos serem analisados de forma a integrar dados dos ciclos biogeoquímicos com a dinâmica da entrada desse fósforo reativo no oceano ou se eles representam uma remoção de fósforo regionalmente concentrada resultante de mudanças na circulação oceânica (por exemplo, grandes afloramentos) e concentração por retrabalhamento posterior (Compton *et al.*, 2000), unido com a identificação da formação de CFA (carbonato autigenico de fluorapatita).

O ciclo global do fósforo em longos períodos de tempo geológicos inclui um possível papel do fósforo na regulação dos níveis de oxigênio atmosférico através dos ciclos acoplados ferro-fósforo-oxigênio e o importante papel da tectônica na definição da massa exógena de fósforo. A interação de novas descobertas em cada uma dessas áreas, e outras abordadas aqui, estão nos dando uma nova visão no ciclo global do fósforo, que certamente evoluirá à medida que essas áreas forem exploradas futuramente.

É interessante observar como a superposição do soterramento do P como CFA na ocorrência de fósforo nos depósitos ao longo do tempo geológico mudaria a percepção do impacto global dos eventos fosfogênicos. As altas abundâncias de P durante os períodos de formação de fosfatos seriam aumentados pela adição de CFA em ambientes marinhos, aumentando assim a sua sugestão de condições extremas de remoção de P no oceano ou seu soterramento durante períodos de tempo de formação e como esses períodos geológicos podem informar como era o clima daquele ambiente em que esses depósitos foram formados bem como a circulação desses nutrientes nos oceanos.

6. CONCLUSÕES

Os resultados aqui apresentados através da integração dos dados de $\delta^{13}\text{C}$ per mil (VPDB), $\delta^{18}\text{O}$ per mil (VPDB), CaCO_3 (wt%) e as concentrações de P inorgânico e orgânico apresentados em um perfil referente a seus valores e a profundidade em metro do detalhamento estratigráfico da seção de Zumaia confirma que o Máximo Termal é caracterizado pela predominância de condições

climáticas mais quentes e mais úmidas e por uma grande excursão negativa isotópica de carbono, e que após essa excursão negativa $\delta^{13}\text{C}$, ocorreu um episódio de reciclagem de fósforo e um equilíbrio na produtividade primária.

Os valores elevados de CaCO_3 vistos antes do evento PETM (PEE- Pre-excursion Event) mostram a interação com a dinâmica do nutriente fósforo, esses valores elevados caracterizam o ponto em que ocorreu o início do evento do qual marcou o limite do Eoceno-Paleoceno, portanto a temperatura estaria aumentando o que posteriormente ocasionou a diminuição do oxigênio dissolvido na coluna de água fazendo com que acontecesse no ponto de maior temperatura a grande extinção foraminífera bentônica. (BEE – Benthic Extinction Event).

O soerguimento da Bacia Pirenáica ocorrido devido às forças tectônicas ocorridas antes do evento de Máximo Termal, deixando o ambiente raso o que favoreceu a precipitação do CaCO_3 como foi descrito nos resultados, o interessante é a relação do CaCO_3 com o P inorgânico comprova que a precipitação não teve origem biogênica e sim abiótica, o que favoreceu também a concentração de P inorgânico autigênico como pode ser comprovado no perfil apresentado nos resultados referentes a concentração de CaCO_3 e as concentrações de P inorgânico.

A fase referente ao P orgânico manteve num equilíbrio dinâmico antes do evento e durante o evento, o que dependeu apenas da vida fotossintetizante, o fosfato disponível na coluna de água parte precipitava e parte se tornava biodisponível (retroalimentação positiva) favorecendo com isso o aumento da produtividade primária, que pode ser observada no fim do evento, (marcado no perfil da Figura 04 representado por valores mais elevados de $\delta^{13}\text{C}$).

Ao final do Evento houve uma nova deposição de fósforo inorgânico e um aumento na concentração de CaCO_3 , devido ao aumento de oxigênio dissolvido na coluna de água. O P inorgânico viria então do aumento dos fosfatos disponíveis, ele parte depositava e parte estava sendo biodisponível no processo de fotossíntese para o aumento da M.O e produção primária e por isso que no perfil esses valores estão na mesma equiparidade com os valores de $\delta^{13}\text{C}$.

REFERÊNCIAS

Armstrong, H.A., Brasier, M.D. 2005. Microfossil, stable isotopes and ocean-atmosphere history. In: *Microfossils*. Blackwell Publishing – Malden-USA. 2 ed. 4:25-34.

Arthur M. A. and Jenkyns H. C. (1981) Phosphorites and paleoceanography. *Oceanoglog. Acta* (special publication), 83–96

Baceta, J. I., 1996. El Maastrichiense superior, Paleoceno e Ilerdiense inferior de la Región Vasco-Cantábrica: Secuencias Deposicionales, Facies y Evolución Paleogeográfica. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, 372 p

Baceta, J.I., Pujalte, V., Dinarès-Turell, J., Payros, A., Orue-Etxebarria, X. and Bernaola, G. (2000): The Paleocene-Eocene boundary interval in the Zumaia section (Gipuzkoa, Basque basin): magnetostratigraphy and high-resolution lithostratigraphy. *Rev. Soc. Geol. España*, 13: 375-391.

Baceta, J.I., Pujalte, V., Serra-Kiel, J., Robador, A. and Orue-Etxebarria, X., (2004) . El Maastrichtiense final, Paleoceno e Ilerdiense inferior de la Cordillera Pirenaica. In: *Geología de España* (J.A. Vera, ed.), pp. 308–313. Sociedad Geologica de España, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

Baceta, J. I., Bernaola, G. and Arostegi, J., 2006. The mid-Paleocene interval at Zumaia. 4.2 Lithostratigraphy. In: Bernaola, G., Baceta, J. I., Payros, A., Orue-Etxebarria, X., Apellaniz, E. (Eds.). *The Paleocene and lower Eocene of the Zumaia section (Basque Basin). Climate and Biota of the Early Paleogene 2006. Post Conference Field Trip Guidebook*, Bilbao, pp. 38-42.

Bodin, S., A. Godet, K. B. Foëlli, J. Vermeulen, H. Arnaud, A. Strasser, N. Fiet, and T. Adatte (2006a), The late Hauterivian Faraoni oceanic anoxic event in the western Tethys: Evidence from phosphorus burial rates, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 235, 245 – 264.

Cook P. J. and McElhinny M. W. (1979) A re-evaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphorite deposits in light of plate tectonics. *Econ. Geol.* 74, 315–330.

Cook P. J., Shergold J. H., Burnett W. C., and Riggs S. R. (1990) Phosphorite research: a historical overview. In *Phosphorite Research and Development*. Geol. Soc. Spec. Publ. No. 52 (eds. A. J. G. Notholt and I. Jarvis), pp. 1–22.

Dinarès-Turell, J., Baceta, J. I., Pujalte, V., Orue-Etxebarria, X., Bernaola, G. and Lorito, S., 2003. Untangling the Palaeocene climatic rhythm: an astronomically calibrated Early Paleocene magnetostratigraphy and biostratigraphy at Zumaia (Basque basin, northern Spain). *Earth and Planetary Science Letters*, v. 216, pp. 483-500.

Domingo, L., Lo´pez-Martí´nez, N., Leng, M.J. and Grimes, S.T., 2000. The Paleocene – Eocene Thermal Maximum record in the organic matter of the Claret and Tendrúy continental sections (South-central Pyrenees, Lleida, Spain).

Donnelly T. H., Shergold J. H., Southgate P. N., and Barnes C. J. (1990) Events leading to global phosphogenesis around the Proterozoic/Cambrian boundary. In *Phosphorite Research and Development*. Geol. Soc. Spec. Publ. No. 52 (eds. A. J. G. Notholt and I. Jarvis), pp. 273–287

Eisenreich, S.J., Bannerman, R.T. & Armstrong, D.E., 2009. A Simplified Phosphorus Analysis Technique. *Environmental letters*, 9(1), pp.43–53. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00139307509437455>.

Filippelli G. M. and Souch C. (1999) Effects of climate and landscape development on the terrestrial phosphorus cycle. *Geology* 27, 171–174.

Follmi K. B. (1990) Condensation and phosphogenesis: example of the Helvetic mid-Cretaceous (northern Tethyan margin). In *Phosphorite Research and Development*. Geol. Soc. Spec. Publ. No. 52 (eds. A. J. G. Notholt and I. Jarvis), pp. 237–252.

Follmi K. B. (1995a) The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Sci. Rev.* 40, 55–124.

Follmi, K. B. (1996), 160 m.y. record of marine sedimentary phosphorus burial: Coupling of climate and continental weathering under greenhouse and icehouse conditions, *Geology*, 23, 859 – 862.

Hoefs J. 2004. *Stable Isotope in Geochemistry*. Springer- Verlag. Germany. 5 ed. 244 p.

Lini, A., H. Weissert, and E. Erba (1992), The Valanginian carbon isotope event: A first episode of greenhouse climate conditions during the Cretaceous, *Terra Nova*, 4, 374 – 384.

Maslin M.A., Swann G.E.A. 2006. Isotopes in Marine Sediments. In: *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Ed. Springer. p. 227-290.

Meier, L.P. & Menegatti, A.P., 1997. A new, efficient, one-step method for the removal of organic matter from clay-containing sediments. *Clay Minerals*, 32(4), pp.557–563. Available at: <http://claymin.geoscienceworld.org/content/32/4/557>.

Monechi, S. and Reale,, V., 2007. Danian-Selandian evolutionary trend of *Fasciculithus* at ODP Site 1262, comparison with the Qreiya (Egypt) and Zumaia (Spain) sections. International Workshop of the Paleocene Working Group, Abstract Volume. Zumaia, Basque Country, pp. 28-29.

Pujalte, V., Baceta, J. I., Dinarès-Turell, J., Orue-Etxebarria, X., Parès, J. M. and Payros, A., 1995. Biostratigraphic and magnetostratigraphic intercalibration of late Maastrichtian and Paleocene depositional sequences from the deep-water Basque basin, W. Pyrenees, Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 136, pp. 17-30.

Pujalte, V., Baceta, J. I., Orue-Etxebarria, X. and Payros, A., 1998a: Paleocene strata of the Basque Country, W Pyrenees, N Spain: Facies and sequence development in a deep-water, starved basin: In: Gracianski et al. (Ed.). *Mesozoic and Cenozoic*

Sequence Stratigraphy of European Basins. Special Publications of the SEPM, v. 60, pp. 311-325.

Riggs S. R. (1984) Paleooceanographic model of Neogene phosphorite deposition US Atlantic continental margin. *Science* 223, 123–131.

Riggs S. R., Snyder S. W., Hine A. C., Ellington M. D., and Mallette P. M. (1985) Geological framework of phosphate resources in Onslow Bay. North Carolina continental shelf. *Econ. Geol.* 80, 716–738

Rodríguez, O. M. and Aubry, M.-P., 2007. Lower to middle (Danian- Selandian) Paleocene calcareous nannofossil stratigraphy of the Qreiya section (Egypt). International Workshop of the Paleocene Working Group, Abstract Volume. Zumaia, Basque Country, pp. 40.

Rodríguez-Tovar (2011), Impact of the Paleocene–Eocene Thermal Maximum on the macrobenthic community: Ichnological record from the Zumaia section, northern Spain, *Marine Geology* 282 (2011) 178–187.

Rodrigues B.G., Fauth G. 2013. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. *Terræ Didática*, 9(1):34-49

Ruttenberg, K.C., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and oceanography*. Available at: http://www.aslo.net/lo/toc/vol_37/issue_7/1460.pdf

Ruttenberg, K.C, Ogawa N.O, F. Tamburini, R.A. Briggs, N.D. Colasacco, E., Joyce., 2009. Improved, high-throughput approach for phosphorus speciation in natural sediments via the SEDEX sequential extraction method, American Society of Limnology and Oceanography, Inc. *Methods* 7, 2009, 319–333.

Schmitz, B., Pujalte, V., Molina, E., Monechi, V., Orue-Etxebarria, X., Speijer, R., Alegret, L., Apellaniz, E., Arenillas, I., Marie-Pierre Aubry, Juan-Ignacio Baceta,

William A. Berggren, Gilen Bernaola, Fernando Caballero, A., Dinarès-Turell, J., Christian Dupuis, ClausHeilmann Clausen, Maite . R., Aitor Payros, Maria Rose Petrizz, Katharina von Salis, Jorinde Sprong, Etienne Steurbaut, Thomsen, E., 2011. The Global Stratotype Sections and Points for the bases of the Selandian (Middle Paleocene) and Thanetian (Upper Paleocene) stages at Zumaia, Spain, *Episodes* Vol. 34, no. 4.

Sheldon R. P. (1980) Episodicity of phosphate deposition and deep ocean circulation—a hypothesis. In *Marine Phosphorites*. Spec. Publ. 29 (ed. Y. K. Bendor). SEPM, pp. 239–247.

6 ARTIGO 2 - DIAGENETIC CONTROLS ON NUTRIENT AVAILABILITY DURING THE PALAEOCENE-EOCENE THERMAL MAXIMUM

Sharliane Dornelle d'Almeida Arruda¹, Haydon Peter Mort¹ and Tom Dunkley-Jones²

1 Federal University of Pernambuco, Department of Geology, Brazil;

2 University of Birmingham, Department of Geosciences (Birmingham, (United Kingdom)).

3 Plymouth University, School of Geography, Earth and Environmental Sciences (SoGEES) (Plymouth, (United Kingdom))

ABSTRACT

An invigorated biopump and the dissolution of carbonate characterise a major perturbation to the global carbon cycle during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum (PETM, ca. 55 Ma). Despite constituting a major shift in the way carbon was stored in the ocean-atmosphere system, little or no research has been carried out to verify our understanding by checking the impact upon other major biogeochemical cycles. We present a high resolution carbonate, inorganic+organic phosphorus mass accumulation rates and stable oxygen and carbon isotopes for the PETM interval at the Zumaia Section in northern Spain. Inorganic phosphorus burial falls immediately before the start of a -4‰ carbon isotope excursion (CIE) and carbonate dissolution. This likely indicates the reduction of sedimentary oxide-bound P due to the post-depositional installation of acidifying conditions. Furthermore, inorganic-P burial remains reduced throughout the PETM interval. Together these observations suggest two additional sources of oceanic dissolve inorganic phosphate (DIP) which would have helped drive productivity. The first is the short-term but very significant flushing of the sediments of P due to porewater acidification and oxide dissolution. The second is the generally decreased P-burial which furnished a longer-term elevation in DIP content. Using some conservative estimates of Paleogene shelf area affected by reducing conditions, we converted the mass accumulation rates into a first order global estimate of sediment to ocean bioavailable P loading, thereby deriving a number of 0.65 megatons (mT) per year, or 14,896 mT during the CIE.

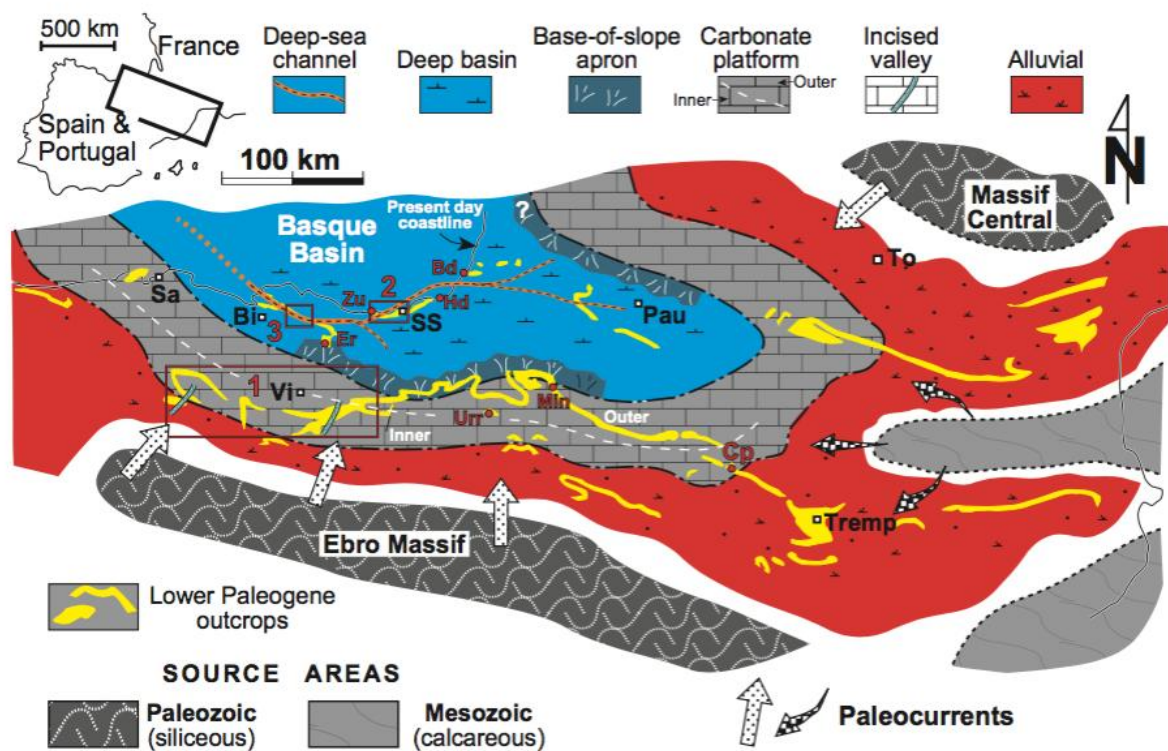
1.INTRODUCTION

The Palaeocene-Eocene Thermal Maximum (PETM) was one of a series of so-called hyper-thermal events that punctuated the early Cenozoic (Petrizzo 2007; Dickens 2003; Carozza *et al.* 2011; Zachos *et al.* 2003). These events are characterised by rapid increases in global sea-water and atmospheric temperatures (Zachos *et al.* 2003), the widespread dissolution of carbonates, resulting in a mass extinction in benthic marine foraminifera (Ivany & Sessa 2010; Tripathi & Elderfield 2005) and a -2 to -3 per mil negative excursion in $\delta^{13}\text{C}$ (Dickens 2003). The implication of this evidence is that PETM was driven by the introduction of a large quantity of isotopically light carbon (possibly from methane hydrates) that drove climate change and resulted in increases in productivity and dissolution via the acidification of shelf waters (Ridgwell *et al.* 2007). To date, research into this evidently major perturbation in the global carbon cycle has not considered the impact on other fundamental global biogeochemical cycles, such as nitrogen (N) and phosphorus (P). Increased organic matter (OM) flux to the sea-floor and carbonate dissolution strongly impact the diagenetic conditions of bottom-water sediments. These in turn, affect OM degradation rates and the abundance of oxygen on the sea-floor. Oxygen availability is necessary for the formation of iron (oxyhydr)oxides (Fe-ox) and carbonate fluorapatite (CFA), both of which scavenge phosphate released from OM (Van Cappellen & Berner 1988; Slomp *et al.* 1996; Mortimer 1941). Under anoxic conditions these pathways of P-burial are shut down. Furthermore, reducing conditions can lead to the dissolution of P bound to Fe-ox (Fe-P) leading to a sedimentary release of bioavailable phosphate (HPO_4^{2-}) into the water column (Van Cappellen & Ingall 1996; Slomp *et al.* 1996; Van Cappellen & Ingall 2010; Mort *et al.* 2007; Ingall 2010). Such considerations are of extreme importance when elucidating how the PETM progressed. It has been suggested that CO_2 that caused hyperthermal conditions was eventually sequestered by an enhanced biopump (Bains *et al.* 2000; Paytan *et al.* 2007). An increased pool of bioavailable HPO_4^{2-} due to a reduction in P-burial efficiency, could have provided the nutrients necessary to sustain a productivity driven removal of atmospheric CO_2 and an end to the PETM event.

We present a multiproxy investigation of the Zumaia Section in northern Spain, with specific focus on the inorganic and organic P profiles. The Basque Basin in

North Spain contains a number of outstanding Paleogene outcrops that contain the PETM. Amongst them the Zumaia section (Figure 1) is the most complete and representative section of the Palaeocene-Eocene interval (Pujalte *et al.* 2015). The 4 m thick interval occurs within an alternation of marls and marly limestones, with intercalated thin-bedded turbidites, rich in benthic and planktonic foraminifera and calcareous nannofossils (Bilbao *et al.*, 2009; Bernaola *et al.*, 2006; Alegret *et al.*, 2009; Pujalte *et al.* 2015). High resolution sampling was undertaken below, within and above the PETM interval.

Figure 1 - Paleoenvironmental situation of the Zumaia Section, northern Spain during the Early Paleogene, Note modern coastline is highlighted.



Font: Adapted from Pujalte *et al.* (2015).

2. METHODS

76 samples high resolution samples were taken across the PETM interval at the Zumaia outcrop (sample code: Zum-HR). After sample collection sediment was split with one portion being used for bulk geochemical and micropaleontological analysis and the other for the removal of organic carbon. High resolution X-ray fluorescence (XRF) data was collected on all samples using a spectrometry at the University of Birmingham, UK. Carbonate content was calculated assuming all CaO

content from the XRF data pertained to marine CaCO_3 . Removal of organic carbon was undertaken in order to analyse $\delta^{13}\text{C}$ variation in the carbonate fraction only. Organic carbon was removed using the sodium peroxodisulphate solvent method (Meier & Menegatti 1997). Inorganic and organic P extractions were performed using a simplified 2-step procedure (HCl washing followed by ashing and a repeated HCl wash) based previous elaborated techniques (Ruttenberg 1992; Eisenreich et al. 2009). P colorimetric absorption analysis was carried out on a GENESIS UV-VIS spectrophotometer at the Department of Chemical Engineering at the Federal University of Pernambuco, Brazil. We opted not to carry out a full sequential extraction of P given recent advancements in our understanding about how P can undergo phase switching upon exposure to the modern atmosphere (Kraal et al. 2009). Whereas the general distinction of inorganic and organic P phases is not thought to be affected by such issues. A variable sedimentation rate (Figure 2) was calculated by integrating micro and nannofossil data (Bilbao et al. 2009) together with a procession-based cyclostratigraphic framework (Storme *et al.* 2012; Turell *et al.* 2002). This sedimentation rate was used to generate P mass accumulation rates and temporal scale on which to plot the collected data. Mass accumulation rates for carbonate and phosphorus species were calculated as follows: $\mu\text{mol/g} \times \text{average rock density given as } 2.4\text{g cm}^3 \times \text{sedimentation rate (cm/kyr)}$. All data can be found in the supplementary material accompanying this paper.

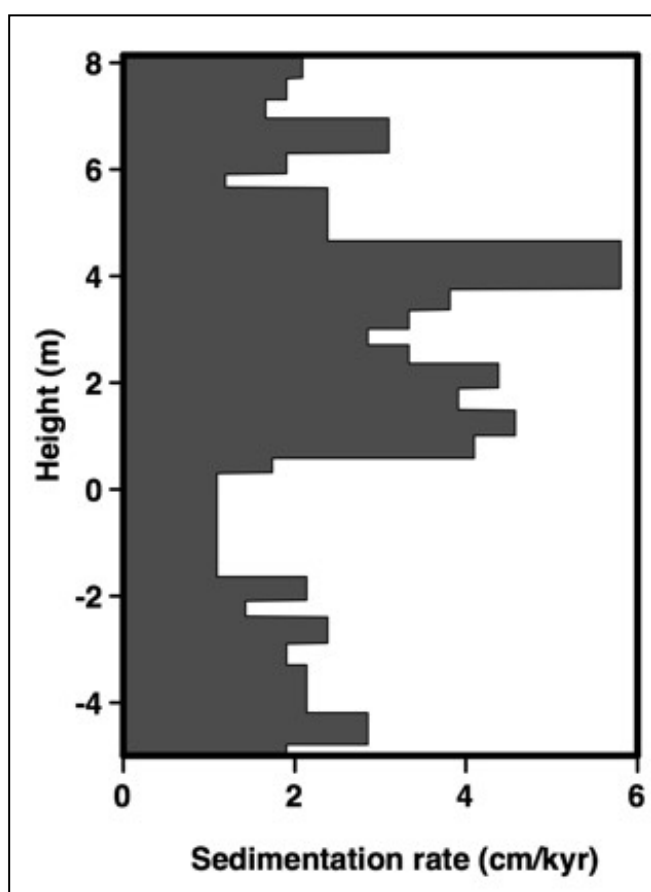
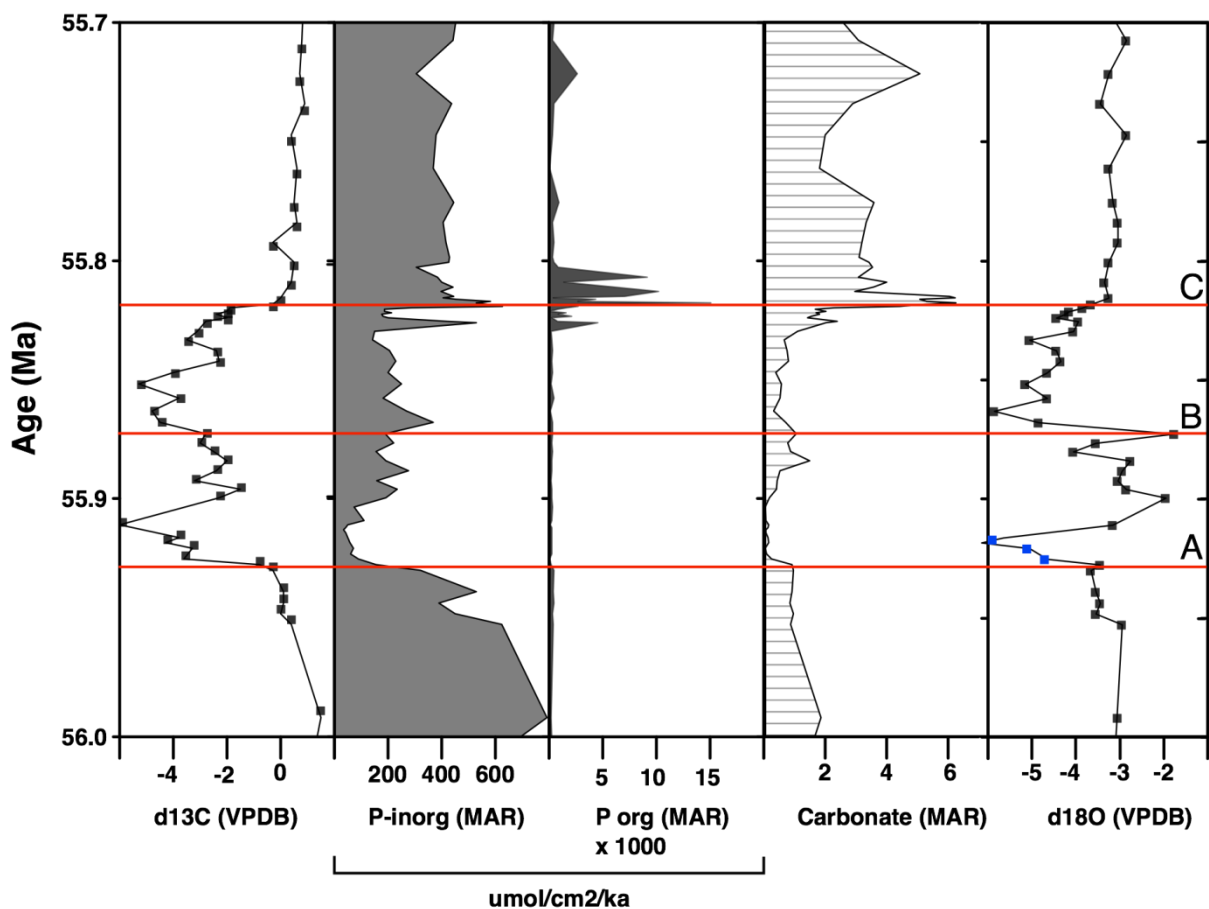


Figure 2 - Sedimentation rate variability in the Zumaia Section. Data based on microfossil biostratigraphy and processional cyclostratigraphy.

3. RESULTS

The $\delta^{13}\text{C}$ curve registers a ca. 4.5 per mil drop in values at the onset of the PETM (Figure 3). This is coeval with a significant fall in both P_{inorg} and carbonate MARs. Whereas $\delta^{13}\text{C}$ values remain low, fluctuating between -2 and -4 per mil until the end of the event, P_{inorg} and carbonate MARs gradually recover. Towards the end of the event, upon complete recovery of $\delta^{13}\text{C}$ values, there is a very large enrichment of P organic, concurrent with a spike in carbonate content and P inorganic. Despite no significant variation being seen in the P organic curve at the onset of the negative carbon isotope excursion (CIE), it should be noted that because the extremely high enrichment of P organic at the end of the event, the scale has been multiplied by 1000. This has the effect of hiding the details of the rest of the curve. The details of this and all the data (including data non-adjusted for mass accumulation rates) can be found in the additional online material.

Figure 3 - $\delta^{13}\text{C}$ with carbonate, P-inorg and P-org mass accumulation rates (MARs). Results are plotted against time, in accordance with the temporal framework.



Based on the calculated sedimentation rates we estimate that the PETM event at the Zumaia Section lasted approximately 0.1Ma (100,000 years), in line with previous estimates from other cores and outcrops (Farley & Eltgroth 2003; Westerhold *et al.* 2005; Röhl *et al.* 2005; Zachos *et al.* 2001). This finding also makes the mass accumulation rate calculations more credible.

4. DISCUSSION

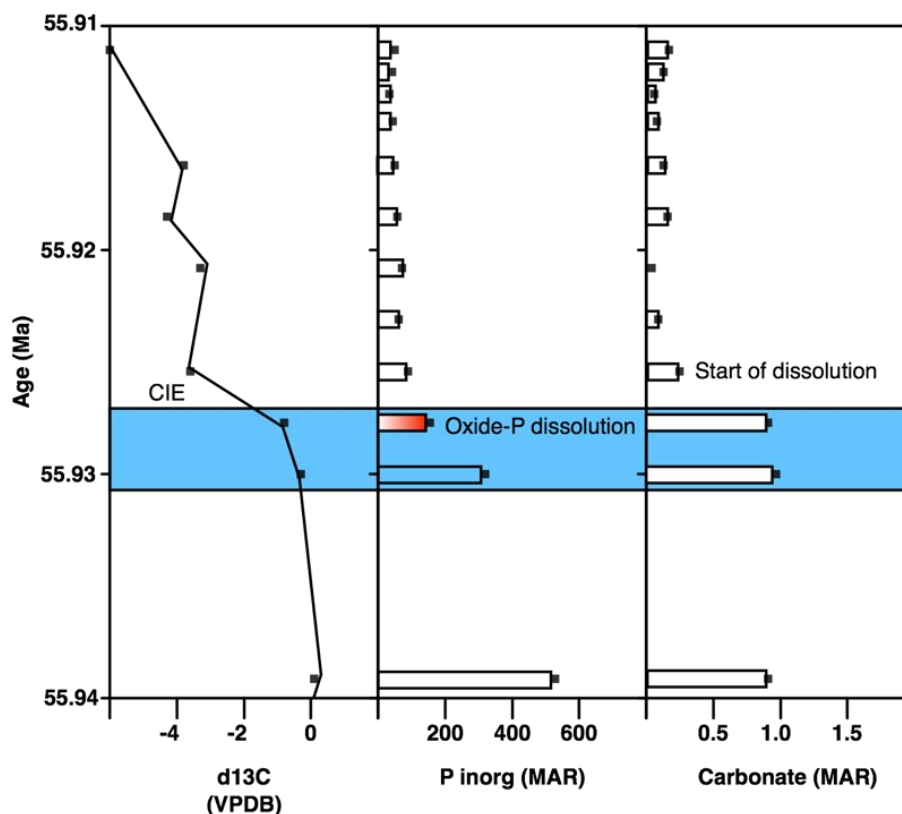
4.1 Evidence for increased Phosphorus recycling at PETM onset

It is widely understood that the reduction in carbonate content at the beginning of the PETM was as a result of the shoaling of calcite compensation depth (CCD) (Tripathi & Elderfield 2005; Ridgwell 2007; Pälike *et al.* 2012). This is clearly reflected by the decrease in carbonate values at the start of the CIE. Given the clear correlation between carbonate and P inorganic it is very probable that P inorganic decreased for similar reasons. Thus, if carbonate fluoroapatite (CFA) bound-P stopped being buried during the onset of the PETM, it is rational to believe that Fe_{OX} bound P - a phase even more sensitive to reducing conditions - also did. The dramatic decrease of P inorganic burial from an average of 500 to 33 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{ka}$ at the CIE onset means the bioavailable P content of the ocean would have increased, fuelling productivity. This may have led to a positive feedback which enhanced OM burial and anoxia on the sea-floor in a similar fashion to other examples proposed in the ancient ocean (März *et al.* 2008; Kraal *et al.* 2010; Mort *et al.* 2007; Mort *et al.* 2008). This scenario was tentatively proposed as being important during the initial stages of the PETM (Sluijs *et al.* 2013; Dickson *et al.* 2014) although no direct evidence was presented. Our data strongly suggest that resulting shelf eutrophication and photic zone euxinia, seen in other areas of the ocean (Speijer *et al.* 2012; Stassen 2012; Sluijs *et al.* 2013), could have resulted from an enhanced oceanic dissolved inorganic phosphate (DIP) pool resulting from a shutdown in P burial.

5.1 Quantifying P regeneration at the PETM

Previous studies of the modern and quaternary ocean that Fe and Mn oxides found in surface sediments are sensitive to changes in redox conditions (März *et al.* 2011; März 2008; Mort *et al.* 2010). Given that P is bound to these oxides, and that reducing conditions affected the sediments being studied, it would seem logical that there was a release from many continental shelf sediments during the PETM. Evidence for this comes from a close scrutiny of the $\delta^{13}\text{C}$, P inorganic and carbonate mass accumulation rates (Figure 4). P inorganic decreases immediately before the CIE and drop in carbonate MAR values. This is significant because sedimentary carbonate minerals, upon which isotope and carbonate values are based, are more resistant to the effects for porewater acidification than oxides. There is, therefore, tantalising evidence to suggest that $\text{Fe}_{\text{OX}}\text{-P}$ was released from sediments during the onset of the PETM. A previously enriched Fe_{OX} pool would have undergone dissolution due to the exposure of the sediments to reducing conditions, thus providing the ocean with an additional source of bioavailable P.

Figure 4 - Pinorg and carbonate accumulation rates across the CIE interval. Blue bar highlights the disparity between the response of carbonate and Pinorg (possibly $\text{Fe}_{\text{OX}}\text{-P}$) to reducing conditions.



Assuming the decreased value of P_{inorg} for the red bar in figure 4 is as a result of Fe_{OX} dissolution, by converting the $\text{umol}/\text{cm}^2/\text{kyr}$ MAR into metric units, it is possible to obtain a first order estimate of the quantity of P released from the sediments during the onset of the PETM. In accordance with the sedimentation rate calculation, the time elapsed between the two measurements in the blue bar is 2,300 years. Over that time, drop in P_{inorg} MAR is $166 \text{ umol}/\text{cm}^2$. This equates to a $0.0723 \text{ umol per year}$ decrease. Converting umol to mg P , we derive a figure of $0.002233 \text{ mg}/\text{cm}^2/\text{yr}$. There is no agreed upon estimate of how much of the continental shelf was affected by reducing conditions during the PETM although the dissolution appears to have been widespread and felt across most paleodepths (Yamaguchi & Norris 2015; Penman 2015). The modern continental shelf extends over approximately 8% of the world's ocean, or 29 million sq km. Given that sea-levels were considerable higher during the Palaeocene (Müller *et al.* 2008), we may take the modern area as a very conservative estimate for the shelf area affected by reducing conditions during the PETM.

Multiplying up from mg/cm^2 to megatons/PETM shelf area (see calculation in additional online resources) we come to a figure of ~ 0.65 megatons (mT) of P being produced by sediments, per year. For comparison, the estimated total flux of riverine DIP to the oceans is 0.3-0.5 mT per year (Compton *et al.* 2010). Multiplied over the course of the 2,300 years, this amounts to a total injection of 14,895 mT. It is important to note that, given the higher sea-level at the time, this is a necessarily low estimate.

The conjunction of suppressed P-burial efficiency with the flushing of P from ocean sediments would have had major repercussions on the global carbon cycle and impacts how we understand and interpret the CIE. It should be noted that we currently only one data point is available to justify this interpretation and that higher resolution studies are needed to confirm reproducibility, timing and degree of any possible Fe_{OX} dissolution.

5.2 Feedback-Driven cooling during PETM

An enhanced biopump that sequestered methane or volcanically derived CO_2 has frequently been cited as a likely factor that led to the normalisation of the Paleogene ocean-climate system (Bains *et al.* 2000; Zeebe 2012). If this scenario is

valid then CO₂ drawdown would have cooled the climate. A few previous studies have identified a brief cooling interval recorded by near-surface *morozovella* sp. planktonic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ records (e.g. Bralower *et al.* 1995). In Fig 3 $\delta^{18}\text{O}$ decreases twice; once at the onset of the PETM (line A) and again during the PETM (line B). Line A is likely an artefact of carbonate dissolution whereas line B records a real drop in water column temperatures. Coupled with a warming as recorded by benthic species (Bralower *et al.* 1995), this surface cooling has been interpreted as breakdown in the oceanic thermal gradient (Tripathi & Elderfield 2005).

Given that P recycling and regeneration would have had a large impact on the carbon cycle, the cooling witnessed at point B may represent a threshold whereby the oceanic DIP had reached such a point that CO₂ sequestration as a result of an enhanced biopump, outpaced release of CO₂. Based on our age model, the time elapsed between maximum sedimentary P release and decreasing temperatures is approximately 5,000 years.

6. CONCLUSIONS

The insights gained from the inorganic and organic-P analysis strongly suggest that early diagenetic phosphorus recycling and dissolution contributed significantly to the evolution of the PETM. Reduced P burial and potential dissolution of P-bearing (oxyhydr) oxides and authigenic minerals would have led to a very large increase in the DIP of the world's ocean. Dissolution and acidification is already well documented in a range of palaeodepths in PETM sediments and so this result is to be somewhat expected. Nevertheless, our initial numerical calculations suggest that our understanding of phosphorus biogeochemical dynamics in the Palaeocene-Eocene ocean may answer several unanswered questions. Most notably the rate of CO₂ sequestration and CIE recovery, which to date has been difficult to computationally model, can now be potentially explained by the inclusion of this new nutrient source.

REFERENCES

- Alegret, L. et al., 2009. THE PALEOCENE–EOCENE THERMAL MAXIMUM: NEW DATA ON MICROFOSSIL TURNOVER AT THE ZUMAIA SECTION, SPAIN. *Palaaios*, 24(5), pp.318–328. Available at: <http://palaaios.sepmonline.org/content/24/5/318.full>.
- Bains, S. et al., 2000. Termination of global warmth at the Palaeocene/Eocene boundary through productivity feedback. *Nature*. Available at: <http://www.nature.com/nature/journal/v407/n6801/abs/407171a0.html>.
- Bernaola, G. et al., 2006. The Paleocene and lower Eocene of the Zumaia section (Basque basin). Available at: http://scholar.google.com/scholar?q=related:QKZBkZ_h_AIJ:scholar.google.com/&h=en&num=20&as_sdt=0,5.
- Bilbao, G.B., Rubio, M.M. & Caballero, J.I.B., 2009. New high resolution calcareous nannofossil analysis across the Danian / Selandian transition at the Zumaia section: comparison with South Tethys and Danish sections. *Geologica Acta*, 7(1), pp.79–92. Available at: <http://www.raco.cat/index.php/GeologicaActa/article/view/124577>.
- Bralower, T.J. et al., 1995. Late Paleocene to Eocene paleoceanography of the equatorial Pacific Ocean: Stable isotopes recorded at Ocean Drilling Program Site 865, Allison Guyot. *Paleoceanography*, 10(4), pp.841–865. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/95PA01143>.
- Van Cappellen, P. & Berner, R.A., 1988. A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and fluorine in marine sediments; apatite precipitation. *American Journal of Science*, 288(4), pp.289–333. Available at: <http://www.ajsonline.org/cgi/doi/10.2475/ajs.288.4.289>.
- Van Cappellen, P. & Ingall, E.D., 2010. Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: A model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanography*, 9(5), pp.677–692. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/94PA01455>.

Van Cappellen, P. & Ingall, E.D., 1996. Redox Stabilization of the Atmosphere and Oceans by Phosphorus-Limited Marine Productivity. *Science*, 271(5248), pp.493–496. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.271.5248.493>.

Carozza, D.A., Mysak, L.A. & Schmidt, G.A., 2011. Methane and environmental change during the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM): Modeling the PETM onset as a two-stage event. *Geophysical Research Letters*, 38(5), p.n/a. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2010GL046038>.

COMPTON, J. et al., 2010. VARIATIONS IN THE GLOBAL PHOSPHORUS CYCLE. *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*, 1(1), pp.21–33. Available at: <http://sp.sepmonline.org/lookup/doi/10.2110/pec.00.66.0021>.

Dickens, G.R., 2003. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor. *Earth and Planetary Science Letters*. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X0300325X>.

Dickson, A.J. et al., 2014. The spread of marine anoxia on the northern Tethys margin during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2014PA002629/full>.

Eisenreich, S.J., Bannerman, R.T. & Armstrong, D.E., 2009. A Simplified Phosphorus Analysis Technique. *Environmental letters*, 9(1), pp.43–53. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00139307509437455>.

Farley, K.A. & Eltgroth, S.F., 2003. An alternative age model for the Paleocene–Eocene thermal maximum using extraterrestrial ^3He . *Earth and Planetary Science Letters*. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X03000177>

Ingall, E.D., 2010. Biogeochemistry: Phosphorus burial. *Nature Geoscience*, 3(8), pp.521–522. Available at: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ngeo926>.

Ivany, L.C. & Sessa, J.A., 2010. Effects of ocean warming and acidification during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum on deep and shallow marine communities. *Ecol Soc Am Annu Meet*. Available at:

http://eco.confex.com/eco/2010/preliminaryprogram/abstract_21729.htm.

Kraal, P. et al., 2010. Phosphorus cycling from the margin to abyssal depths in the proto-Atlantic during oceanic anoxic event 2. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 295(1), pp.42–54. Available at:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031018210003019>.

Kraal, P. et al., 2009. Pyrite oxidation during sample storage determines phosphorus fractionation in carbonate-poor anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11), pp.3277–3290. Available at

: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703709001185>.

März, C., 2008. Inorganic geochemical redox proxies-Indicators for rapid paleoenvironmental changes and related diagenetic processes in recent and ancient marine

Available at: https://www.researchgate.net/profile/Thomas_Wagner6/publication/222645484_Geochemical_environment_of_the_ConiacianSantonian_western_tropical_Atlantic_at_Demerara_Rise/links/00b495266150ecce23000000.pdf.

März, C. et al., 2008. Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: Dynamics of sulfidic and anoxic, non-sulfidic bottom waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(15), pp.3703–3717. Available at:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703708002299>.

März, C. et al., 2011. Variable Eocene-Miocene sedimentation processes and bottom water redox conditions in the Central Arctic Ocean (IODP Expedition 302). *Earth and Planetary Science* Available at:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X11004894>.

Meier, L.P. & Menegatti, A.P., 1997. A new, efficient, one-step method for the removal of organic matter from clay-containing sediments. *Clay Minerals*, 32(4), pp.557–563. Available at:

<http://claymin.geoscienceworld.org/content/32/4/557.abstract>.

Mort, H.P. et al., 2010. Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(4), pp.1350–1362. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703709007157>.

Mort, H.P. et al., 2008. Organic carbon deposition and phosphorus accumulation during Oceanic Anoxic Event 2 in Tarfaya, Morocco. *Cretaceous Research*, 29(5), pp.1008–1023. Available at:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0195667108000761>.

Mort, H.P. et al., 2007. Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2. *Geology*, 35(6), pp.483–486. Available at: <http://geology.gsapubs.org/content/35/6/483.full>.

Mortimer, C.H., 1941. The Exchange of Dissolved Substances Between Mud and Water in Lakes. *Journal of Ecology*, 29(2), p.280. Available at:

<http://www.jstor.org/stable/2256395?origin=crossref>.

Müller, R.D. et al., 2008. Long-term sea-level fluctuations driven by ocean basin dynamics. Available at:

<http://science.sciencemag.org/content/319/5868/1357.short>.

Pälike, H. et al., 2012. A Cenozoic record of the equatorial Pacific carbonate compensation depth. *Nature*, 488(7413), pp.609–614. Available at:

<http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature11360>.

Paytan, A. et al., 2007. Barite accumulation, ocean productivity, and Sr/Ba in barite across the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Geology*, 35(12), p.1139. Available at: <http://geology.gsapubs.org/cgi/doi/10.1130/G24162A.1>.

Penman, D.E. et al., 2014. Rapid and sustained surface ocean acidification during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Paleoceanography*, 29(5), pp.357–369. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2014PA002621/full>.

Penman, D.E., 2015. The response of marine carbonate chemistry to rapid carbon injection during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. Available at: <http://escholarship.org/uc/item/85r875z4>.

Petrizzo, M.R., 2007. The onset of the Paleocene–Eocene Thermal Maximum (PETM) at Sites 1209 and 1210 (Shatsky Rise, Pacific Ocean) as recorded by planktonic foraminifera. *Marine Micropaleontology*. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037783980600185X>.

Pujalte, V., Baceta, J.I. & Schmitz, B., 2015. A massive input of coarse-grained siliciclastics in the Pyrenean Basin during the PETM: the missing ingredient of a coeval abrupt change in hydrological regime. *Climate of the Past Discussions*. Available at: https://www.researchgate.net/profile/Victoriano_Pujalte/publication/281701127_A_massive_input_of_coarsegrained_siliciclastics_in_the_Pyrenean_Basin_during_the_PETM_The_missing_ingredient_in_a_coeval_abrupt_change_in_hydrological_regime/links/566e829608aea0892c52993e.pdf.

Ridgwell, A. et al., 2007. Marine geochemical data assimilation in an efficient Earth System Model of global biogeochemical cycling. *Biogeosciences*, 4(1), pp.87–104. Available at: <http://www.biogeosciences.net/4/87/2007/>.

Ridgwell, A., 2007. Interpreting transient carbonate compensation depth changes by marine sediment core modeling. *Paleoceanography*, 22(4), p.n/a. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2006PA001372/full>.

Röhl, U. et al., 2005. The Third and Final Early Eocene Thermal Maximum: Characteristics, Timing and Mechanisms of the ‘X’Event. *GSA Annual* Available at: https://gsa.confex.com/gsa/2005AM/finalprogram/abstract_92425.htm.

Ruttenberg, K.C., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and oceanography*. Available at: http://www.aslo.net/lo/toc/vol_37/issue_7/1460.pdf.

Slomp, C.P., Van der Gaast, S.J. & Van Raaphorst, W., 1996. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. *Marine Chemistry*, 52(1), pp.55–73. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/030442039500078X>.

Storme, J.Y. et al., 2012. The Palaeocene/Eocene boundary section at Zumaia (Basque-Cantabric Basin) revisited: new insights from high-resolution magnetic susceptibility and carbon isotope chemostratigraphy on organic matter ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$). *Terra Nova*, 24(4), pp.310–317. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-3121.2012.01064.x/full>.

Sluijs, A., van Roij, L. & Harrington, G.J., 2013. Extreme warming, photic zone euxinia and sea level rise during the Paleocene/Eocene Thermal Maximum on the Gulf of Mexico Coastal Plain; connecting marginal *Climate of the Past*. Available at: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&profile=ehost&scope=site&authtype=crawler&jrnl=18149340&AN=92991853&h=5xcW7A3zaPylfGIOMqk13Xvq02XD%3D&crl=c>.

Speijer, R., Scheibner, C. & Stassen, P., 2012. Response of marine ecosystems to deep-time global warming: A synthesis of biotic patterns across the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM). *Austrian Journal of* Available at: <https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/34474>

Stassen, P., 2012. The impact of the Paleocene-Eocene thermal maximum on benthic foraminiferal shelf communities: paleoenvironmental reconstructions and stratigraphic correlations. Available at: <https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/347274>.

Storme, J.Y. et al., 2012. The Palaeocene/Eocene boundary section at Zumaia (Basque-Cantabric Basin) revisited: new insights from high-resolution magnetic susceptibility and carbon isotope chemostratigraphy on organic matter ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$). *Terra Nova*, 24(4), pp.310–317. Available at:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-3121.2012.01064.x/full>.

Tripathi, A. & Elderfield, H., 2005. Deep-Sea Temperature and Circulation Changes at the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, 308(5730), pp.1894–1898. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1109202>.

Tsander, I., Reed, D.C. & Slomp, C.P., 2012. Phosphorus diagenesis in deep-sea sediments: Sensitivity to water column conditions and global scale implications. *Chemical geology*, 330-331, pp.127–139. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254112003713>.

Turell, J.D., Baceta, J.I. & Pujalte, V., 2002. Magnetostratigraphic and cyclostratigraphic calibration of a prospective Palaeocene/Eocene stratotype at Zumaia (Basque Basin, northern Spain). *Terra* Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-3121.2002.00431.x/full>.

Westerhold, T. et al., 2005. ... from the first complete late Paleocene–early Eocene marine records from Walvis Ridge: duration of Chron 24r and new constraints on the timing of early Eocene *Geologic Society of* Available at: https://gsa.confex.com/gsa/2005AM/finalprogram/abstract_94837.htm.

Yamaguchi, T. & Norris, R.D., 2015. No place to retreat: Heavy extinction and delayed recovery on a Pacific guyot during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Geology*. Available at: <http://geology.gsapubs.org/content/43/5/443.short>.

Zachos, J.C. et al., 2003. A Transient Rise in Tropical Sea Surface Temperature During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, 302(5650), pp.1551–1554. Available at: <http://www.sciencemag.org/content/302/5650/1551.full>.

Zachos, J.C. et al., 2005. Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Science*. Available at:
<http://www.sciencemag.org/content/308/5730/1894.short>.

Zeebe, R.E., 2012. LOSCAR: Long-term Ocean-atmosphere-Sediment Carbon cycle Reservoir Model v2.0.4. *Geoscientific Model Development*, 5(1), pp.149–166. Available at: <http://www.geosci-model-dev.net/5/149/2012/>.

7 CONCLUSÕES

A Dissertação obteve conclusões interessantes acerca da dinâmica desse nutriente limitante (o fósforo) durante o evento de Máximo Termal (PETM), em relação ao primeiro artigo que tratou da relação desse fósforo em suas fases orgânica e inorgânica e os controles dessa disponibilidade do fósforo quando parte era depositada no assoalho oceânico e parte sendo biodisponível, causando no fim do evento, uma reciclagem de fósforo promovendo uma recuperação na produtividade primária e com isso uma certa estabilidade na vida marinha e um reestabelecimento biótico e novos depósitos de P inorgânico.

A integração dos dados de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, CaCO_3 e as concentrações de P inorgânico e orgânico apresentados no perfil da Figura 04 do artigo da seção de Zumaia pode confirmar primeiramente a caracterização do PETM como sendo um intervalo de tempo predominantemente bem quente e úmido e pela grande excursão negativa isotópica de carbono. Sobre os valores elevados de CaCO_3 no perfil observado (antes do evento PETM) mostram a interação com a dinâmica do nutriente fósforo, esses valores elevados caracterizam o ponto em que ocorreu o início do evento do qual marcou o limite do Eoceno-Paleoceno, portanto a temperatura estaria aumentando o que posteriormente ocasionou a diminuição do oxigênio dissolvido na coluna de água fazendo com que acontecesse no ponto de maior temperatura a grande extinção foraminífera bentônica.(BEE – Benthic Extinction Event).

O soerguimento da Bacia Pirenaica ocorrido devido às forças tectônicas mais recentes que o evento de Máximo Termal, deixando o ambiente raso o que favoreceu a precipitação do CaCO_3 como foi descrito nos resultados.

O interessante é a relação do CaCO_3 com o P inorgânico, comprova que a precipitação não teve origem biogênica e sim abiótica, o que favoreceu também a concentração de P inorgânico autigênico como pode ser comprovado no perfil apresentado nos resultados referentes a concentração de CaCO_3 e as concentrações de P inorgânico.

A fase referente ao P orgânico manteve num equilíbrio dinâmico antes e durante o evento, o que dependeu apenas da vida fotossintetizante, o fosfato disponível na coluna de água parte precipitava e parte se tornava biodisponível

(retroalimentação positiva) favorecendo com isso o aumento da produtividade primária, que pode ser observada no fim do evento, (marcado no perfil da Figura 04 representado por valores mais elevados de $\delta^{13}\text{C}$).

Ao final do Evento houve uma nova deposição de fósforo inorgânico e um aumento na concentração de CaCO_3 , devido ao aumento de oxigênio dissolvido na coluna de água, o P inorgânico viria então do aumento dos fosfatos disponíveis, ele parte depositava e parte estava sendo biodisponível no processo de fotossíntese para o aumento da M.O e produção primária e por isso que no perfil esses valores estão na mesma equiparidade com os valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Em relação ao segundo artigo as conclusões e a compreensão obtidas a partir da análise das fases de P orgânico e inorgânica sugerem fortemente que a reciclagem e dissolução do fósforo diagenético precoce contribuiu significativamente para a evolução do PETM. Reduzindo o soterramento de P e no potencial de dissolução de óxidos (oxihidróxidos) e minerais autigênicos teria levado a um aumento muito grande no DIP (fósforo inorgânico dissolvido) nos oceanos no mundo. A dissolução e a acidificação já estão bem documentados numa gama de palaeoprofundidades em sedimentos do PETM, o que já era esperado. No entanto, nossos cálculos numéricos iniciais sugerem que nossa compreensão da dinâmica biogeoquímica do fósforo no oceano Paleoceno-Eoceno pode responder à várias perguntas não respondidas. Mais notavelmente, a taxa de aprisionamento de CO_2 e a recuperação da CIE (excussão de carbono isotópico), que até à data eram difíceis de modelar computacionalmente, podem agora ser potencialmente explicadas pela inclusão desta nova fonte de nutrientes.

REFERÊNCIAS

- Anderson, L. D., and M. L. Delaney. **Sequential extraction and analysis of phosphorus in marine sediments: streamlining the SEDEX procedure**. Limnol. Oceanogr. 45:509-515. 2000.
- Aubry, M.-P., et al. Members of the Working Group on the Paleocene/Eocene Boundary. **The Global Standard Stratotype-section and Point (GSSP) for the base of the Eocene Series in the Dababiya section (Egypt)**. Episodes 30 (4), 271–286. 2007.
- Arenillas, I. and Molina, E. **Análisis cuantitativo de lós foraminíferos planctónicos del Paleoceno de Caravaca (Cordilleras Béticas): Cronoestratigrafía, bioestratigrafía y evolución de las asociaciones**. Revista Española de Paleontología, v. 12, pp. 207-232. 1997.
- Arenillas, I., Molina, E., Ortiz, S. and Schmitz, B. **Foraminiferal and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic event-stratigraphy across the Danian-Selandian transition at Zumaya (northern Spain): chronostratigraphic implications**. Terra Nova, v. 20, pp. 38-44. 2008.
- Alvarez, W., Alvarez, L. W., Asaro, F. and Michel, H. V. **Current status of the impact theory for the terminal Cretaceous extinction**. Geological Society of America Special Paper, v. 190, pp. 305- 315. 1982.
- Armstrong, H.A., Brasier, M.. **Microfossil, stable isotopes and ocean-atmosphere history**. In: *Microfossils*. Blackwell Publishing – Malden-USA. 2 ed. 4:25-34. 2005.
- Baceta, J. I., **El Maastrichiense superior, Paleoceno e Ilerdiense inferior de la Región Vasco-Cantábrica: Secuencias Depositionales, Facies y Evolución Paleogeográfica**. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, 1996. 372 p.
- Baceta, J. I., Bernaola, G. and Arostegi, J. **The mid-Paleocene interval at Zumaia**. In: Bernaola, G., Baceta, J. I., Payros, A., Orue-Etxebarria, X., Apellaniz, E. (Eds.). The Paleocene and lower Eocene of the Zumaia section (Basque Basin). Climate and Biota of the Early Paleogene 2006. Post Conference Field Trip Guidebook, Bilbao, pp. 38-42.
- Barnolas, A.; Pujalte, V. **Definición, límites e subdivisión**, in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 233 – 241. 2004.

Bains, S., Norris, R.D., Corfield, R.M., Faul, K.L. **Termination of global warmth at the Palaeocene/Eocene boundary through productivity feedback.** *Nature* 407, 171–174. 2000.

Beerling, D.J. **Increased terrestrial carbon storage across the Paleocene–Eocene boundary.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 161, 395–405. 2000.

Berggren, W. A., Kent, D. V., Swisher, III, C. C. and Aubry M.-P. **A revised Cenozoic geochronology and chronostratigraphy.** *SEPM Special Publication*, v. 54, pp. 129-212. 1995.

Berggren, W. A. **In defense of the Selandian Age/Stage.** *GFF*, v. 116, pp. 44-46. 1994.

Berggren, W. A. and Aubert, J. **Paleocene benthonic foraminiferal biostratigraphy, paleobiogeography and paleoecology of Atlantic-Tethyan regions: Midway-type fauna.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 18, pp. 73-192. 1975.

Berner, R. A., and J.-L. Rao. **Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuaries: implications for the global flux of P to the sea.** *Geochim. Cosmochim. Acta*. 58:2333- 2339. 1994.

Bernaola, G., Martín-Rubio, M. and Baceta, J. I. **New high resolution calcareous nannofossil analysis across the Danian/ Selandian transition at the Zumaia section: comparison with South Tethys and Danish sections.** *Geologica Acta*, v. 7, pp. 79-92. 2009.

Bilbao, G.B., Rubio, M.M. & Caballero, J.I.B. **New high resolution calcareous nannofossil analysis across the Danian / Selandian transition at the Zumaia section: comparison with South Tethys and Danish sections.** *Geologica Acta*, 7(1), pp.79–92.. 2009.

Blakey, R. **Plate Tectonics and Continental Drift: Regional Paleogeographic Views of Earth History**, Northern Arizona University, Department of Geology. 2006.

Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J. (Eds.), **Proceedings of the Ocean Drilling Program.** *Sci. Res.*, 198. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, p. 36. doi:10.2973/odp.proc.sr.198.112. 2006.

Bralower, T.J., Thomas, D.J., Zachos, J.C., Röhl, U. **High-resolution records of the late Paleocene thermal maximum and circum-Caribbean volcanism: is there a causal link?** *Geology* 25, 963–967. 1997.

Bralower, T.J. **Evidence of surface water oligotrophy during the Paleocene–Eocene thermal maximum: Nannofossil assemblage data from Ocean Drilling Program Site 690, Maud Rise, Weddell Sea.** *Paleoceanography* 17 (2) PA1023. 2002.

Caballero, F. **Análisis micropaleontológico de los límites Cretácico/Terciario, Daniense/Selandiense y Paleoceno/Eoceno en la Cuenca Vasco-Cantábrica, a través de foraminíferos planctónicos.** Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 519 pp. 2007.

Canudo, J. I. and Molina, E. **Planktic foraminiferal faunal turnover and bio-chronostratigraphy of the Paleocene/Eocene boundary at Zumaya (Northern Spain).** *Revista de la Sociedad Geológica de España*, v. 5, pp. 145-157. 1992.

Canudo, J. L., Keller, G., Molina, E. and Ortiz, N. **Planktic foraminiferal turnover and $\delta^{13}\text{C}$ isotopes across the Paleocene–Eocene transition at Caravaca and Zumaya, Spain.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 114, pp. 75-100. 1995.

Calvet, F.; Anglada, E.; Salvany, J. M. **El Triásico de los Pirineos** in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 272 – 274. 2004.

Colosimo, A.B., Bralower, T.J., Zachos, J.C. **Evidence for Lyocline Shoaling at the Paleocene–Eocene Thermal Maximum on Shatsky Rise, Northwest Pacific.** In: Cramer, B.S., Wright, J.D., Kent, D.V., Aubry, M.-P., 2003. Orbital climate forcing of $\delta^{13}\text{C}$ excursions in the late Paleocene–early Eocene (chrons C24n–C25n). *Paleoceanography* 18 (4), 1097. doi:10.1029/2003PA000909. 2006.

Cramer, B.S., Wright, J.D., Kent, D.V., Aubry, M.-P. **Orbital climate forcing of $\delta^{13}\text{C}$ excursions in the late Paleocene–early Eocene (chrons C24n–C25n).** *Paleoceanography* 18 (4), 1097. doi:10.1029/2003PA000909. 2003.

Crouch, E.M., Heilmann-Clausen, C., Brinkhuis. **Global dinoflagellate event associated with the late Paleocene thermal maximum.** *Geology* 29 (4), 315–318. 2001.

Dansgaard W.; Johnsen S.J.; Clausen H.B. **Stable isotope glaciology.** *Meddelelser om Grønland*, 197 (2): 1–53. 1984.

DeConto, R.M., et al. **Past extreme warming events linked to massive carbon release from thawing permafrost.** *Nature* 484 (7392), 87–92. 2012.

Delaney M. L. **Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle.** *Global Biogeochem. Cycles* 12, 563–672. 1998.

Dickens, G.R., Castillo, M.M., Walker, J.C.G. **A blast of gas in the latest Paleocene: simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate.** *Geology* 25, 259–262. 1997.

Dickens, G.R. **Down the Rabbit Hole: toward appropriate discussion of methane release from gas hydrate systems during the Paleocene–Eocene thermal maximum and other past hyperthermal events.** *Clim. Past* 7 (3), 831–846. 2011.

Dickens, G.R., O'Neil, J.R., Rea, D.K. **Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene.** *Paleoceanography* 10, 965–971. 1995.

Dinarès-Turell, J., Baceta, J. I., Pujalte, V., and Bernaola, G. **Magnetostratigraphic and cyclostratigraphic calibration of a prospective Palaeocene-Eocene stratotype at Zumaia (Basque Basin, northern Spain).** *Terra Nova*, v. 14, pp. 371–378. 2002.

Dinarès-Turell, J., Baceta, J. I., Pujalte, V., Bernaola, G. **Untangling the Palaeocene climatic rhythm: an astronomically calibrated Early Paleocene magnetostratigraphy and biostratigraphy at Zumaia (Basque basin, northern Spain).** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 216, pp. 483–500. 2003.

Dinarès-Turell, J., Baceta, J. I., Bernaola, G., and Pujalte, V. **Closing the Mid-Palaeocene gap: Toward a complete astronomically tuned Palaeocene Epoch and Selandian and Thanetian GSSPs at Zumaia (Basque Basin, W. Pyrenees).** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 262, pp. 450–467. 2007.

Dinarès-Turell, J., Stoykova, K., Baceta, J.I., Ivanov, M. **High-resolution intra- and interbasinal correlation of the Danian-Selandian transition (Early Paleocene): The Bjala section (Bulgaria) and the Selandian GSSP at Zumaia (Spain).** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 297, pp. 511–533. 2010.

Dupuis, C., et al. **The Dababiya Quarry section: Lithostratigraphy, clay mineralogy, geochemistry and paleontology.** *Micropaleontology* 49, 41–59. 2003.

Eisenreich, S.J., Bannerman, R.T. & Armstrong, D.E. **A Simplified Phosphorus Analysis Technique.** *Environmental letters*, 9(1), pp.43–53. 2009.

Filippelli G. M. **Controls on phosphorus concentration and accumulation in marine sediments.** *Mar. Geol.* 139, 231–240. 1997.

Filippelli G. M. **Intensification of the Asian monsoon and a chemical weathering event in the late Miocene–early Pliocene: implications for late Neogene climate change.** *Geology* 25, 27–30. 1997.

Floquet, M. **El Cretácico Superior de la Cuenca Vasco-Cantábrica y áreas adyacentes** in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 299 – 306. 2004.

Froelich P. N., Bender M. L., Luedtke N. A. **The marine phosphorus cycle.** *Am. J. Sci.* 282, 474–511. 1982.

Galopim de Carvalho, A. M. **Aspectos Gerais da Geomorfologia da Península Ibérica**, Geonovas, Associação Portuguesa de Geólogos, N.º 7, Lisboa, 133 – 142. 1984.

García-Mondéjar, J.; et al. **El Aptiense – Albiense de la Cuenca Vasco-Cantábrica** in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 291 – 296. 2004.

Gibbs, S.J., Bown, P.R., Sessa, J.A., Bralower, T.J. **Nannoplankton extinction and origination across the Paleocene–Eocene Thermal Maximum.** *Science* 314 (5806), 1770–1773. 2006.

Gibbs, S.J., Bralower, T.J., Bown, P.R., Zachos, J.C. **Shelf and openocean calcareous phytoplankton assemblages across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: Implications for global productivity gradients.** *Geology* 34 (4), 233–236. 2006.

Gómez de Llarena, J. **Revisión de algunos datos paleontológicos del Flysch cretáceo y nummulítico de Guipúzcoa.** Instituto Geológico y Minero de España, Notas y Comunicaciones, v. 15, pp. 113-165. 1946.

Gorostidi, A. **Nanofósiles calcareous y eventos del Cretácico Medio-Superior de la Cuenca Vasco-Cantábrica.** Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, 331 pp. 1993.

Higgins, J.A., Schrag, D.P. **Beyond methane: towards a theory for the Paleocene– Eocene thermal maximum.** *Earth and Planetary Science Letters* 245, 523–537. 2006.

Higgins, J.A., Schrag, D.P. **Beyond methane: Towards a theory for the Paleocene– Eocene Thermal Maximum.** Earth Planet. Sci. Lett. 245 (3–4), 523–537. 2006.

Hillebrandt, A. **Foraminiferen-Stratigraphie in Alttertiär von Zumaya (Provinz Guipúzcoa, NW Spanien) und ein Vergleich mit anderen Tethys-Gebieten.** Bayerische Akademie der Wissenschaften, Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse, v. 123, pp. 1-62. 1965.

Hoefs J. **Stable Isotope in Geochemistry.** Springer- Verlag. Germany. 5 ed. 244 p. 2004.

Jensen, H., and B. Thamdrup. **Iron bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction.** Hydrobiologia 253:47-59. 1993.

Kapellos, C. H. **Ueber das Nannoplankton im Alttertiär des Profils von Zumaya-Guetaria (Provinz Guipúzcoa, Nordspanien).** Eclogae geologica Helvetica, v. 67, pp. 435-444. 1974.

Kelly, D.C., Bralower, T.J., Zachos, J.C., Thomas, E. **Rapid diversification of planktonic foraminifera in the tropical Pacific (ODP Site 865) during the late Paleocene thermal maximum.** Geology 24 (5), 423–426. 1996.

Kennett, J.P., Stott, L.D. **Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene.** Nature 353, 225–229. 1991.

Kennett, J.P., Stott, L.D. **Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene.** Nature 353, 225–229. 1991.

Katz, M.E., Pak, D.K., Dickens, G.R., Miller, K.G. **The source and fate of massive carbon input during the latest Paleocene thermal maximum.** Science 286, 1531–1533. 1999.

Kuhnt, W. and Kaminski, M. A. **Cenomanian to lower Eocene deep-water agglutinated foraminifera from the Zumaya section, northern Spain.** Annales Societatis Geologorum Poloniae, v. 67, pp. 257-270. 1997.

Kurtz, A.C., Kump, L.R., Arthur, M.A., Zachos, J.C., Paytan, A. **Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles.** Paleoceanography 18, 1090. doi:10.1029/2003PA000908. 2003.

Kurtz, A.C., Kump, L.R., Arthur, M.A., Zachos, J.C., Paytan, A. **Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles**. *Paleoceanography* 18 (4) PA1090. 2003.

Lebo, M. E. **Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary**. *Mar. Chem.* 34:225-246. 1991.

Maslin M.A., Swann G.E.A. **Isotopes in Marine Sediments**. In: *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Ed. Springer. p. 227-290. 2006.

Mélendez, G.; Aurell, M. **El Jurásico de la vertiente sur de los Pirineos** in Vera, J.A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 277 – 279. 2004.

Meier, L.P. & Menegatti, A.P. **A new, efficient, one-step method for the removal of organic matter from clay-containing sediments**. *Clay Minerals*, 32(4), pp.557–563. 1997.

McCarren, H., Thomas, T., Röhl, U., Zachos, J.C. **Depth dependency of the Paleocene–Eocene carbon isotope excursion: paired benthic and terrestrial biomarker records (Ocean Drilling Program Leg 208, Walvis Ridge)**. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 9 (10). 2008.

McClellan, G H and Lehr, J R. **Crystal chemical investigation of natural apatites**, *Am Mineral*, 54:1374-9. 1969.

Ortiz, N. **Differential patterns of benthic foraminiferal extinctions near the Paleocene/Eocene boundary in the North Atlantic and the western Tethys**. *Marine Micropaleontology*, v. 136, pp. 17-30.1995.

Orue-Etxebarria, X., Apellaniz, E. and Caballero, F. **Discrepancies in planktic foraminifera biostratigraphies across the Danian-Selandian transition at Zumaia: Not poor preservation, but taxonomic different concepts**. *International Workshop of the Paleocene Working Group, Abstract Volume*. Zumaia, Basque Country, pp. 30-32. 2007a.

Panchuk, K., Ridgwell, A., Kump, L.R. **Sedimentary response to Paleocene–Eocene Thermal Maximum carbon release: a model-data comparison**. *Geology* 36, 315–318. 2008.

Psenner, R., and others. 1984. **Die Fraktionierung organischer and anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten**. Versuch einer definition ökologisch wichtiger fraktionen. *Fractionation of organic and inorganic*

phosphorus compounds in lake sediments. An attempt to characterize ecologically important fractions]. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 70:111-155. 1984.

Pujalte, V., Baceta, J. I., Dinarès-Turell. **Biostratigraphic and magnetostratigraphic intercalibration of late Maastrichtian and Paleocenedepositional sequences from the deep-water Basque basin, W.Pyrenees,Spain.** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 136, pp. 17-30. 1995.

Pujalte, V., Baceta, J. I., Orue-Etxebarria, X. and Payros, A. **Paleocene strata of the Basque Country, W Pyrenees, N Spain: Facies and sequence development in a deep-water, starved basin:** In: Gracianski et al. (Ed.). *Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins*. Special Publications of the SEPM, v. 60, pp. 311-325. 1998.

Pujalte, V.; Robles, S., García-Ramos, J. C. **El Malm – Barremiense no marinos de la Cordillera Cantábrica** in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 288 – 291. 2004.

Robador, A.; García-Senz; J. **El Cretácico inferior de la vertiente surpirenaica** in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 233 – 241 in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 285 – 288. 2004.

Rodrigues G.B., Fauth G., Tomé M.E.T.R., Pereira E., Sial A.N., Viviers M.C. **Análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo do Brasil**, Estudo metodológico. 2003.

Rodríguez-Tovar. **Impact of the Paleocene–Eocene Thermal Maximum on the macrobenthic community: Ichnological record from the Zumaia section, northern Spain**, *Marine Geology* 282 (2011) 178–187. 2011.

Robles, S.; Quesada, S.; Rosales, I; Aurell, M. **El Jurásico marino de la Cordillera Cantábrica** in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España*, Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 279 – 285. 2004.

Röhl, U. et al. **The Third and Final Early Eocene Thermal Maximum: Characteristics, Timing and Mechanisms of the ‘X’Event.** *GSA. Acta* 57, 2010.

Ruttenberg K. C. and Berner R. A. **Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling continental margins.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 991–1007. 1993.

Ruttenberg, K. C. **Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments.** *Limnol. Oceanogr.* 37:1460-1482. 1992.

Ruttenberg K. C. Mayer, L.M., L.L. Schick, M. **Marine vs. terrigenous organic matter in Louisiana coastal sediments: The uses of bromine:organic carbon ratios.** *Marine Chemistry*, 107: 244-254. 2007.

Ruttenberg, K.C, Ogawa N.O, F. Tamburini, R.A. **Improved, high-throughput approach for phosphorus speciation in natural sediments via the SEDEX sequential extraction method,** *American Society of Limnology and Oceanography, Inc. Methods* 7, 2009, 319–333. 2009.

Schenau, S. J., and G. de Lange. **A novel chemical method to quantify fish debris in marine sediments.** *Limnol. Oceanogr.* 45:963-971.2000.

Seilacher, A. **Paleontological studies on turbidite sedimentation and erosion.** *Journal of Geology*, v. 70, pp. 227-234.1962.

Slomp, C. P.,W. Helder, and W. Van Raaphorst. **A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments.** *J. Mar. Res.* 54:1179-1205. 1996.

Smit, J. and Ten Kate, W. G. **Trace-element patterns at the Cretaceous/Tertiary boundary: consequences of a large impact.** *Cretaceous Research*, v. 3, pp. 307-332. 1982.

Sluijs, A. et al. **Subtropical Arctic ocean temperatures during the Palaeocene/Eocene thermal maximum.** *Nature* 441, 610–613. 2006.

Scheibner, C., Speijer, R.P., Marzouk, A.M. **Turnover of larger foraminifera during the Paleocene–Eocene ThermalMaximum and paleoclimatic control on the evolution of platform ecosystems.** *Geology* 33 (6), 493–496. 2005.

Scheibner, C., Speijer, R.P. **Late Paleocene-early Eocene Tethyan carbonate platform evolution – A response to long- and short-term paleoclimatic change.** *Earth Sci. Rev.* 90 (3–4), 71–102. 2008.

Schmitz, B., Charisi, S. D., Thompson, E. **Barium, SiO₂-excess and P₂₀₅ as proxies of biological productivity in the Middle East during the Paleocene and the latest Paleocene benthic extinction event.** *Terra Nova*, v. 9, pp. 95-99. 1997.

Schmitz, B., Molina, E. and von Salis, K. **The Zumaya section in Spain: A possible global stratotype section for the Selandian and Thanetian stages.** *Newsletters on Stratigraphy*, v. 36, pp. 35- 42.. 1998.

Schmitz, B., Pujalte, V. and Núñez-Betelu, K. **Climate and sea-level perturbations during the Initial Eocene Thermal Maximum: evidence from siliciclastic units in the Basque Basin (Ermua, Zumaia and Trabakua Pass), northern Spain.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 165 pp. 299- 320. 2001.

Schmitz, B., et al. **The Global Stratotype Sections and Points for the bases of the Selandian (Middle Paleocene) and Thanetian (Upper Paleocene) stages at Zumaia, Spain,** *Episodes* Vol. 34, no. 4. 2011.

Schneider, L.J., Bralower, T.J., Kump, L.R., Patzkowsky, M.E. **Calcareous nannoplankton ecology and community change across the Paleocene–Eocene Thermal Maximum.** *Paleobiology* 39 (4), 628–647. 2013.

Simões, J. C.; garcia, c. A. **Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade.** São Paulo, Edgard Blucher Ltda, p. 69-101. 2012

Sluijs, A., Bowen, G.J., Brinkhuis, L.J., Thomas, E. **The Paleocene–Eocene ThermalMaximum super greenhouse: biotic and geochemical signatures, agemodels and mechanisms of global change.** In: Williams, M., Haywood, A.M., Gregory, F.J., Schmidt, D.N. (Eds.), *Deep-Time Perspectives on Climate Change: Marrying the Signal from Computer Models and Biological Proxies.* The Micropalaeontological Society, Special Publications, London, pp. 323–350. 2007.

Speijer, R.P., Scheibner, C., Stassen, P., Morsi, A.-M.M. **Response of marine ecosystems to deep-time global warming: a synthesis of biotic patterns across the Paleocene–Eocene thermal maximum (PETM).** *Austrian J. Earth Sci.* 150 (1), 6–12. 2012.

Steurbaut, E., Dupuis, C., Arenillas, I., Molina. **The Kalaat Senan section in central Tunisia: A potential reference section for the Danian/Selandian boundary.** *GFF*, v. 122, pp. 158-160. 2000.

Stoll, H.M., Bains, S. **Coccolith Sr/Ca records of productivity during the Paleocene– Eocene maximum from the Weddell Sea.** *Paleoceanography* 18 (2), 1049. doi:10.1029/2002PA00087. 2003.

Storey, M., Duncan, R.A., Swisher, C.C.I. **Paleocene–Eocene thermal maximum and the opening of the Northeast Atlantic.** *Science* 316, 587–589. 2007.

Svensen, H., Planke, S., Malthe-Sorensen, A. **Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming.** *Nature* 429 (6991), 542–545. 2004.

Svensen, H., Planke, S, Myklebust, R., Eidem, T.R., Rey, S.S. **Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming.** *Nature* 429, 542–545. 2004.

Ten Kate, W. G. and Sprenger A. **Orbital cyclicities above and below the Cretaceous/Paleogene boundary at Zumaya (N Spain),** Agost and Rellu (SE Spain). *Sedimentary Geology*, v. 87, pp. 69-101. 1993.

Thomas, E. **Late Cretaceous–early Eocene mass extinctions in the deep sea.** In: **Sharpton, V.L., Ward, P.D. (Eds.),** *Global Catastrophes in Earth History: Geological Society of America Special Publication*, 247, pp. 481–495. 1990.

Van Vliet, A. **Submarine fans and associated deposits in the lower Tertiary of Guipúzcoa (northern Spain).** Ph. D. thesis, Lanbouwhogeschool Wageningen, 45 p. 1982.

Varol, O. **Palaeocene calcareous nannofossil biostratigraphy.** In: Crux, J.A. and van Heck, S.E. (Eds.). *Nannofossils and their Applications.* British Micropaleontological Society, v. 12, pp. 267- 310. 1989.

Vera, J. A. et al. Zonas Externas Béticas in Vera, J. A. (ed.) **Geología de España,** Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 354 – 389. 2004.

Vera, J. A.(ed). **Geología de España,** Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 880pp. 2004.

Vera, J. A.; Martín-Algarra, A. **Divisiones mayores y nomenclatura** in Vera, J. A. (ed.) *Geología de España,* Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 348 – 350. 2004.

Ward, P. and Kennedy, K. G. **Maastrichtian ammonites from the Biscay region (France, Spain).** *Journal of Paleontology*, v. 67, pp. 1-58. 1993.

Wefer G., Berger W.H., Bijma J., Fischer G. **Clues to Ocean History: a Brief Overview of Proxies.** In: Fischer G., Wefer G. (edit.). *Use of proxies in Paleooceanography: Examples from the South Atlantic.* Springer. 1999. p. 1-68. 1999.

Wiedmann, J. **Macro-invertebrates and the Cretaceous/Tertiary boundary.** In: Walliser, O. (Ed.). *Global Bio-Events. Lecture Notes in Earth Sciences*, v. 8, pp. 397-409. 1986.

Yan, M.; LI, Y.; Wen, J.; Wang, D. **Oxygen isotope composition of surface snow collected along the traverse route from Zhongshan Station toward Dome A, Antarctica.** *Polar Meteorology and Glaciology*, n. 16, p. 133-139. 2002.

Zachos, J.C., et al. **Proceedings of the Ocean Drilling Program**, Initial Report 208. Available at http://www-odp.tamu.edu/publications/208_IR/208ir.htm. 2004.

Zachos, J.C. et al. **A Transient Rise in Tropical Sea Surface Temperature During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum.** *Science*, 302(5650), pp.1551–1554. Available at: <http://www.sciencemag.org/content/302/5650/1551.full>. 2003.