

**Letícia Gomes da Luz**

**Mudanças oceanográficas e climáticas nos últimos 50 mil anos no sudoeste do Atlântico com base em registros de paleo-indicadores orgânicos e inorgânicos na Margem Continental do Rio de Janeiro, Brasil.**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro  
Abril de 2019



**Letícia Gomes da Luz**

**Mudanças oceanográficas e climáticas nos últimos 50 mil anos no sudoeste do Atlântico com base em registros de paleo-indicadores orgânicos e inorgânicos na Margem Continental do Rio de Janeiro, Brasil**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Renato da Silva Carreira**

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Carlos German Massone**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Jose Marcus Godoy**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Dr. Cristiano Mazur Chiessi**

Escola de Artes, Ciências e Humanidades – USP

**Prof. Marcelo Corrêa Bernardes**

Programa de Geoquímica – UFF

**Prof. Thiago Pereira dos Santos**

Programa de Geoquímica – UFF

Rio de Janeiro, 08 de abril de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

## Letícia Gomes da Luz

Formou-se como Técnica em Química pela Escola Técnica Federal de Química, em 1999. Graduiu-se em Oceanografia pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), em 2002. Obteve grau de Especialista em Planejamento e Controle Ambiental (*Lato sensu*) pela Universidade Veiga de Almeida, em 2004. Obteve grau de Mestre em Química pela PUC-Rio em 2007 na área de Geoquímica Orgânica Marinha.

### Ficha Catalográfica

<p>Luz, Letícia Gomes</p> <p>Mudanças oceanográficas e climáticas nos últimos 50 mil anos no sudoeste do Atlântico com base em registros de paleo-indicadores orgânicos e inorgânicos na Margem Continental do Rio de Janeiro, Brasil/ Letícia Gomes da Luz; orientador: Renato da Silva Carreira – Rio de Janeiro PUC-Rio, Departamento de Química, 2019.</p> <p>v., 188 f.; il. ; 29,7 cm</p> <p>1. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.</p> <p>Inclui referências bibliográficas.</p> <p>1. Química – Teses. 2. Lipídios biomarcadores 3. Indicadores inorgânicos 4. Paleoceanografia 5. Atlântico Sudoeste. I. Carreira, Renato da Silva II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.</p>
---

CDD: 540

Às minhas avós Rita e Hilda (*in memorian*)  
Aos meus pais e ao Rodrigo  
À Sinai Silva (*in memorian*)

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Governo Federal pelo apoio financeiro com as bolsas de Doutorado e do Programa Doutorado Sanduíche no Exterior e à PUC-Rio, pelo auxílio de isenção concedido.

Os agradecimentos desta tese cabem perfeitamente na definição *gratidão*:

Sou grata ao meu orientador Prof. Renato Carreira pela confiança, orientação e apoio na execução do trabalho.

Gratidão ao Prof. Timothy Eglinton (ETH-Zurique) pela supervisão estrangeira.

Sou grata ao Prof. Arthur Scofield, pela assistência e paciência com a parte instrumental dos cromatógrafos e ao professor e amigo Carlos Massone, por toda ajuda instrumental, com os gráficos do R e as conversas *out-lab*.

Sou grata às amigas do LabMAM, Ivy de Souza (Ivyzinha) por sempre ter uma palavra de confiança, pelas conversas, pelos desfiles, pelas risadas, pela amizade <3 e pela ajuda com alcanos e toda ajuda (não calculável!) no lab; Milena Ceccopieri (Mi) por ser realmente a melhor parceira de doutorado (= seu agradecimento...), por dividir as aflições e tensões, mas também por compartilhar conversas e cervejas, viagens, congressos, sorrisos, pela amizade <3 e pela ajuda nos mapas e referências; Letícia Lazzari (Gu) por ouvir minhas lamentações com tanta paciência, pelas conversas paleo desta vida, pelos muitos momentos divertidos (na Urca, na Gávea, na Bahia, em Boston, etc...), pela amizade <3 e pelo super apoio com o CG-MS e F3 (inclusive envio de amostras para Suíça); e Livia Gebara (Livinha) pela amizade que alcança décadas <3 e pelo apoio no laboratório e na análise de esteróis.

Sou grata à Lilian, Laura e Otoniel, tão especiais no dia a dia do laboratório, pelas conversas descontraídas e apoio. Ao Ricardo (Richard), sempre com um sorriso de confiança. Sou grata às minhas queridas estagiárias Vivian, Mareely e Raquel do LabMAM, pelo apoio fundamental de bancada (muita bancada!).

Sou grata pelo apoio da Prof. Silvia Helena e técnico Edi de Oliveira do IO-USP por ter me ensinado o procedimento de triagem e lavagem dos foraminíferos e Prof. Renata Nagai que juntamente com Prof. Silvia e técnico Edi de Oliveira realizaram as triagens de *G. ruber* (composição isotópica).

Sou grata à Prof. Ana Albuquerque da Geoquímica da UFF pelo curso de paleoceanografia e os comentários da Qualificação, que aprimoraram minha pesquisa e meu pensamento. À Bruna Dias que me mostrou como triar os lindinhos foraminíferos bentônicos cibicides. Especialmente ao Thiago Santos, pelas conversas, modelo de idade, designs gráficos, trocas de ideia, enfim por me fazer ampliar a visão paleo dos meus dados (meu “*quasi-co-orientador*”).

Às amigas (em 1º lugar!!!) e professoras Angela Wagener, Cássia Farias, Cláudia Hamacher, Juliana Leonel e Ana Cecília que representam grande inspiração da luta da mulher na ciência oceanográfica.

Sou grata ao grupo de Biogeociências do ETH-Zurique na Suíça. Pela disponibilidade no acompanhamento das minhas análises: à Negar Haghipour pela determinação de radiocarbono, ao Daniel Montluçon pelas análises de D-alquenonas, à Blanca Ausin pelo apoio do método de isolamento das alquenonas e na integração dos GDGTs, à Madalina Jaggi (Instituto de Climatologia) pelas análises de isótopos de oxigênio e carbono, à Lydia Zehnder (Instituto de Petrologia) pelas análises de elementos majoritários e traço. Em especial ao Tim Eglinton, que me incluiu no seu grupo e possibilitou uma experiência inesquecível, à Gabi Santilli e Cris Vasconcelos (e Giselle) que me fizeram sentir “de casa” desde o primeiro momento na Suíça.

Sou grata à empresa Seaseep e equipe R/V Inspector II pela amostragem dos testemunhos.

Sou grata à Márcia França, Alex Borges, Ana Falcão e toda equipe NOAA-Petrobras, por me darem o apoio necessário na reta final.

Sou grata a todo pessoal do departamento de química, em especial à Fátima. Aos amigos Stephanie, Jose, Marlin, Luis Miguel, Leonardo e Wendy, amigos de turma.

Sou grata às minhas sempre amigas: minha comadre Nilce, Bia, Carol e Michelle da Oceanografia da UERJ e todos os amigos do Departamento de Oceanografia. Aos amigos da vida: Sandro, Alessandra, Gisele, Marga, Lilian, Flávia e André da Escola Técnica Federal. À Karla Tellini (Karlina) e Marina pelas conversas. À Simone Santos (Si), por toda a ajuda em todos os aspectos (desde triagem de foraminíferos, *dogsitter* da Pretara entre outras tantas...) e pela amizade <3

Sou grata e dedico esta tese a minha amiga que a PUC-Rio me proporcionou, Sinai Silva pela sua alegria e sabedoria, que nos deixou recentemente fisicamente, mas que estará presente para sempre tanto no meu coração quanto em minha vida.

Sou muito grata aos meus pais, pelo exemplo de humanidade, empatia e luta, responsáveis por todas minhas vitórias. Sou muito grata aos meus irmãos Felipe e Patrícia, minha sogra Sueli, cunhados e toda minha família por também fazerem parte da minha vitória. A todos meus afilhados que alegam minha vida: Thiago, Guilherme e Miguel <3

Sou muito grata ao Rodrigo, melhor amigo e marido, pela compreensão nos meus momentos (muitos momentos) de impaciência e mau-humor, por toda ajuda e amizade. Obrigada à Pretara, minha filha de quatro patas que me ajudou mais do que se possa imaginar.

Gratidão a Deus, por tudo que me proporciona!

## Resumo

Luz, Letícia Gomes; Carreira, Renato da Silva (orientador). **Mudanças oceanográficas e climáticas nos últimos 50 mil anos no sudoeste do Atlântico com base em registros de paleo-indicadores orgânicos e inorgânicos na Margem Continental do Rio de Janeiro, Brasil.** Rio de Janeiro, 2019. 188 p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As condições do aporte e a composição do material que é depositado no talude continental brasileiro e sua relação com a paleoceanografia e o paleoclima da margem continental sudeste brasileira (SEBCM) entre os períodos eventos glacial e interglacial ainda são pouco estudados e assim a pesquisa da tese tem como eixo principal a aplicação de indicadores orgânicos e inorgânicos para reconstruir variações das condições paleoambientais na porção sudoeste do Atlântico Sul. Adicionalmente, a pesquisa aplica métodos analíticos e ferramentas interpretativas recentes desenvolvidas para a análise de compostos orgânicos aplicada de forma inédita em amostras da região, como a determinação de  $^{14}\text{C}$ -alquenonas. Além disso, neste estudo a discussão de biomarcadores específicos como esteróis e glicerol dialquil glicerol tetraéteres (GDGTs) é feita a partir da mais antiga reconstrução destes marcadores na região da SEBCM.

Amostras de registros sedimentares da SEBCM foram utilizadas para aplicar uma metodologia de isolamento das alquenonas pela primeira vez na literatura (Capítulo 4). A purificação se apresentou eficiente para isolar as alquenonas de forma adequada para análise isotópica ( $^{14}\text{C}$ -alquenonas), importante para avaliar processos paleoambientais. O modelo de idade foi desenvolvido para dois testemunhos e uma descrição geral do ambiente de sedimentação (Capítulo 5) foi realizada a partir de parâmetros *bulk* (%COT, %NT, %carbonatos), granulometria e elementos majoritários (Ti/Ca, Fe/Ca, Ti/Al e Si/Al) que mostrou diferenças na composição do material depositado no transecto do talude e permitiu estimar processos sedimentares que influenciaram a transição entre glaciação e interglaciação em relação aos aportes continentais, em que a distância da costa e a profundidade da coluna d'água são fatores controladores da composição sedimentar.

Foi possível observar um gradiente de profundidade bem definido em relação a composição do material orgânico entre a região de quebra de plataforma e talude intermediário a partir de uma abordagem de investigação de biomarcadores múltiplos (registros de alquenonas, esteróis, *n*-álcoois e *n*-alcanos e também sucessões dos ecossistemas entre os eventos MIS3 a MIS1 (Capítulo 6). Na região mais externa, o perfil de temperatura acoplada com as mudanças na composição de organismos planctônicos evidenciou uma importante contribuição de dinoflagelados no MIS3, diatomáceas durante condições climáticas mais adversas (MIS2) e cocolitoforídeos associados a maiores temperaturas no Holoceno (MIS1). O aporte de lipídeos terrígenos na região de quebra de plataforma refletiu a história da cobertura vegetal e clima na região e indicou predomínio de plantas adaptadas a clima mais seco durante

os MIS3 e MIS2 e expansão de plantas de clima úmido (ex. Mata Atlântica) a partir do início do Holoceno.

A reconstrução da oceanografia das águas do Atlântico sudoeste foi realizada em uma abordagem inédita a partir da composição isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de foraminíferos planctônicos, determinação da temperatura superficial e subsuperficial ( $U_{37}^K$  e  $\text{TEX}_{86}^H$  respectivamente) e da estimativa salinidade ( $\delta\text{D}$ -alquenonas e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{água do mar}}$ ) (*Capítulo 7*). Dois registros sedimentares possibilitaram a investigação das diferenças entre a história oceanográfica costeira e oceânica da região. Apesar da proximidade dos dois registros, as histórias glaciais são distintas, em que as condições oceanográficas históricas de circulação revelaram acoplamentos entre temperatura e salinidade das águas superficiais da SEBCM e as condições do clima continental adjacente (anomalias do Sistema de Monções do Atlântico Sul) durante o glacial, Terminação I e Holoceno. Há indícios que este gradiente é controlado na quebra da plataforma pelos processos influenciados pela dinâmica das Águas de plataforma e no talude intermediário pelos processos oceânicos externos (Corrente do Brasil e Giro Subtropical do Atlântico Sul). Por fim, os resultados mostraram que o enfraquecimento da Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico (CRMA) no período e após a Terminação I pode transportar águas mais quentes para região mais próxima à costa, que pode acarretar aumento gradativo de chuva sobre a região costeira sudeste do Brasil.

## Palavras-chave

Lipídios biomarcadores, Indicadores inorgânicos, Paleoceanografia, Atlântico Sudoeste.



## Abstract

Luz, Leticia Gomes; Carreira, Renato da Silva (orientador). **Oceanographic and climatic changes over the last 50,000 years in the Southwest Atlantic as registered by organic and inorganic paleoproxies in the Continental Margin of Rio de Janeiro, Brazil.** Rio de Janeiro, 2019. 188 p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The conditions of the inputs and the composition of burial material and its relations with paleoceanography and paleoclimate in the Southeast Brazilian Continental Margin (SEBCM) during glaciation and interglaciation has been insufficiently researched. The goal of study in this thesis is the application of organic and inorganic proxies to reconstruct the variations in the paleoenvironmental conditions in the southwestern portion of the South Atlantic. Additionally, the survey applies analytical methods and recent interpretative tools developed for the analysis of organic compounds, which were applied in an unprecedented way to samples of the region, such as the determination of  $^{14}\text{C}$ -alkenones. Furthermore, the discussion of specific biomarkers in this study, such as sterols and Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers (GDGTs), is done based on the oldest reconstruction of these proxies in the SEBCM region.

Samples of cores collected from SEBCM were used to apply a methodology of alkenone isolation (*Chapter 4*) the first time. The purification methodology was efficient in adequately isolating the alkenones for isotopic analysis ( $^{14}\text{C}$ -alquenonas), an important tool to evaluate paleoenvironmental processes. Age model from two cores was determinate and a general description of the sedimentary environment (from bulk parameters, grain size, and major elements: %TOC, %TN, %carbonates, Ti/Ca, Fe/Ca, Ti/Al and Si/Al) showed an estimate of the differences in the overall composition of the material deposited on a transect through the southeastern Brazilian slope, which enabled an estimate of the sedimentary processes that influenced the transition between glaciation and inter-glaciation in relation to continental input. The coast distance and water column are the main driver factors (*Chapter 5*).

The succession of ecosystems between the temporal events MIS3 to MIS1 could be observed based on the multi-biomarker approach (from records of alkenones, sterols and alcohols, *n*-alcohols and *n*-alkanes) and a depth gradient relating to the organic matter composition (*Chapter 6*). The temperature profile in the more external site fitted with the changes in the composition of planktonic organisms revealed an important contribution of dinoflagellates in MIS3, of diatoms during the most adverse climatic conditions (MIS2) and of coccolithophores associated to higher temperatures in the Holocene (MIS1). The terrigenous lipids input in shallower station reflected the history of vegetation cover and climate in the region, thus indicating a predominance of plants adapted to drier climates during MIS3 and MIS2 and expansion of plants of humid climates (ex. Rain forest) after the Early Holocene.

The reconstruction of waters oceanography of the South Atlantic was studied based on  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ -foram isotopic composition, determination of the superficial and sub-superficial temperature (from  $\text{U}_{37}^{\text{K}}$  and  $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ ), and the estimated salinity (from  $\delta\text{D}$ -alkenone and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ ) for the first time (*Chapter 7*). The two records provided an opportunity to investigate the differences between coastal and oceanic oceanographic history, despite their proximity. Based on the cross-slope approach was noted a circulation history gradient revealed a connection between superficial temperature and salinity and the continental climate conditions (South Atlantic Monsoon System anomalies) during glacial, Termination I and Holocene. There is evidence to suggest that this depth gradient have been controlled by hydrodynamics processes of the Shelf Waters in shelf continental break region and of the oceanic processes (Brazil Current and South Atlantic Subtropical Gyre) in the intermediate slope. At last, there are indications that the weakening of Atlantic Meridional Overturning Cell during and after Termination I can carry warmer waters to the Southeast coastal region of Brazil that a rain increase could result.

## Keywords

Lipids biomarker, Inorganic proxies, Paleoceanography, Southwest Atlantic.

# Sumário

<b>Capítulo 1. Introdução e Estrutura Geral da Tese</b>	<b>24</b>
1.1. Introdução e Objetivos da Tese	24
1.2. Descrição da Tese	25
 <b>Capítulo 2. Bases Teóricas e Características Ambientais da Área de Estudo</b>	 <b>29</b>
2.1. Ferramentas: Marcadores Orgânicos e Inorgânicos como Indicadores Paleambientais	29
2.1.1. Lipídios Biomarcadores	29
a. <i>n-Alcanos, n-Alcanóis e as plantas continentais</i>	30
b. <i>Esteróis e as classes de microalgas</i>	32
c. <i>Alquenonas, U37K' e paleotermometria</i>	33
d. <i>Glicerol dialquil glicerol tetraéteres (GDGTs), TEX86 e a paleotermometria</i>	34
e. <i><math>\delta D</math>-Alquenonas e a paleosalinidade</i>	35
2.1.2. Indicadores Inorgânicos	37
a. <i>Uso de isótopos de carbono e oxigênio em foraminíferos</i>	37
b. <i>Elementos majoritários e traço</i>	38
2.2. Características Gerais da Área de Estudo	38
2.2.1. Localização dos Testemunhos Sedimentares Utilizados na Tese	38
2.2.2. Características Ambientais da Margem Continental Sudeste Brasileira (SEBCM)	40
2.2.3. Paleoambiente da Área de Estudo: Desafios	44
 <b>Capítulo 3. Seção Experimental: Métodos de Amostragem, Análises e Modelo de Idade</b>	 <b>47</b>
3.1. Amostragem: Campanha Oceanográfica	47
3.2. Métodos Analíticos	47
3.2.1. Composição Elementar (C e N) e Carbonatos	47
3.2.2. Análise Granulométrica	48
3.2.3. Determinação de Lipídios Biomarcadores	48
<i>Extração, Saponificação e Fracionamento</i>	48
<i>Análise Instrumental e Quantificação</i>	49
a. <i>n-Alcanos e Alquenonas</i>	49
b. <i>Esteróis e n-Alcanóis</i>	50
c. <i>Glicerol dialquil glicerol tetraéteres (GDGTs)</i>	50
d. <i><math>\delta D</math>-Alquenonas</i>	51

3.2.4.	<sup>14</sup> C-Alquenonas	52
3.2.5.	Determinação de Elementos Traço e Majoritários	52
3.2.6.	Inspeção do Material ( $\geq 150 \mu\text{m}$ ) através de Imagens	52
3.2.7.	Determinação de Isótopos Estáveis em Foraminíferos Planctônicos e Bentônicos	53
3.2.8.	Determinação de Radiocarbono em Foraminíferos Planctônicos	54
3.3.	Geocronologia e Desenvolvimento do Modelo de Idade	55
3.3.1.	Geocronologia	55
	<i>A partir da análise de radiocarbono em foraminíferos planctônicos</i>	55
	<i>A partir da interpolação da análise de isótopos de oxigênio em foraminíferos bentônicos</i>	56
3.3.2.	Desenvolvimento do Modelo de Idade	56
	<i>Idade do Testemunho RJ-1501</i>	56
	<i>Idade do Testemunho RJ-1502</i>	57

## **Capítulo 4. Isolamento de Alquenonas da Fração Lipídica em Sedimentos do Talude Sudeste Brasileiro**

		<b>62</b>
4.1.	Introdução	62
4.2.	Seção Experimental	64
4.2.1.	Amostragem da Matriz de Análise	64
4.2.2.	Extração, Saponificação (SAP-N) e Fracionamento (F2)	65
4.2.3.	Etapas de Isolamento de Alquenonas (Fração G2)	67
	<i>Separação de compostos lineares: Aduto de Ureia</i>	67
	<i>Separação de compostos com 2 a 4 insaturações: Coluna SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub></i>	67
	<i>Limpeza da Fração G2</i>	67
4.2.4.	Monitoramento dos Compostos por CG-DIC	68
4.2.5.	Determinação de <sup>14</sup> C-Alquenonas por AMS	68
4.3.	Resultados e Discussão	68
4.3.1.	Qualidade do Isolamento e Recuperação das Alquenonas	68
4.3.2.	Integridade das Alquenonas nas Etapas de Isolamento	71
4.3.3.	Performance da Medição de Radiocarbono	73
4.4.	Conclusão	75

## **Capítulo 5. Resultados dos Parâmetros do Sedimento Bruto e Elementos Majoritários e o Ambiente de Sedimentação no Talude da SEBCM**

		<b>77</b>
5.1.	Taxas de Sedimentação e Acumulação do Material Sedimentar	77
5.2.	Distribuição do Tamanho do Grão	79
5.3.	Distribuição de Parâmetros de Sedimento bruto: CO <sub>3</sub> , COT e NT	80
5.4.	Inspeção da Composição do Material Depositado ( $\geq 150 \mu\text{m}$ )	84

5.5. Geoquímica dos Sedimentos: Elementos Majoritários	85
5.6. Mudanças na Composição dos Principais Elementos Contribuintes do Material Depositado	86
5.7. Considerações sobre os Resultados dos Indicadores do Sedimento Bruto	89

## **Capítulo 6. Lipídios Biomarcadores como Indicadores da Matéria Orgânica Terrígena e Marinha na Margem Continental Subtropical (SE do Brasil) nos Últimos 50 ka**

6.1. Introdução	91
6.2. Características Regionais	93
6.3. Materiais e Métodos	95
6.3.1. Amostragem	95
6.3.2. Geocronologia	95
6.3.3. Composição Elementar (C e N) e Carbonatos	96
6.3.4. Análise Granulométrica	96
6.3.5. Determinação de Lipídios Biomarcadores	96
6.3.6. Temperatura da Água (TSM a partir de Alquenonas)	98
6.3.7. Análise Estatística	98
6.4. Resultados	98
6.4.1. Modelo de Idade e Taxa de Sedimentação	98
6.4.2. Propriedades do Sedimento Bruto	99
<i>Tamanho do Grão</i>	99
<i>Composição elementar da matéria orgânica e CaCO<sub>3</sub></i>	100
6.4.3. Distribuição de Lipídios Biomarcadores	103
<i>Alquenonas</i>	103
<i>Esteróis</i>	103
<i>n-Alcanos de cadeia longa</i>	104
<i>n-Alcanóis (n-alcan-1-óis) de cadeia longa</i>	106
6.5. Discussão: Reconstrução da MO Depositada na SEBCM	106
6.5.1. Temperatura da Superfície do Mar (TSM) vs. Lipídios e Parâmetros de Sedimento Bruto	106
6.5.2. Classificação das Fontes da MO utilizando PCA como Ferramenta	108
6.5.3. Contribuições dos Aportes Alóctones e Autóctones da MO	109
6.5.4. Mudanças na composição da MO no Gradiente Espacial (Cross-Talude)	115
6.6. Conclusões	121

## **Capítulo 7. Reconstrução Multi-indicadores da Camada Superior do Oceano e Relação com o Paleoclima da Margem Continental Sudeste Brasileira**

7.1.	Introdução	124
7.2.	Características Oceanográficas e Climáticas	126
7.3.	Materiais e Métodos	129
7.3.1.	Amostragem	129
7.3.2.	Geocronologia	130
7.3.3.	Análise de Isótopos Estáveis de Oxigênio	130
7.3.4.	Análise de Lipídios (Alquenonas e GDGTs)	131
7.3.5.	Análise de $\delta D$ de alquenonas	132
7.4.	Resultados	133
7.4.1.	Modelo de Idade	133
7.4.2.	Temperatura da Água a partir de Lipídios Marcadores	135
	<i>TSM a partir de Alquenonas</i>	135
	<i>Temperatura do mar a partir de GDGTs</i>	135
7.4.3.	Estimativa de Salinidade a partir de $\delta D$ de alquenonas e $\delta^{18}O$ da água do mar	138
	<i><math>\delta D</math> de alquenonas</i>	138
	<i><math>\delta^{18}O_{\text{água mar}}</math> (<math>\delta^{18}O_{sw}</math>)</i>	138
7.4.4.	$\delta^{18}O$ de foraminíferos planctônicos	140
7.5.	Discussão	140
7.5.1.	Paleoceanografia da SEBCM nos últimos 50 ka	140
	<i>Mudanças ambientais baseadas nos dados de <math>\delta^{18}O</math> de foraminíferos planctônicos</i>	140
	<i>Reconstrução da TSM e conexão com os domínios costeiro e oceânico da paleocirculação da margem continental sudeste</i>	141
7.5.2.	Mudanças nas Temperaturas Superficiais e Subsuperficiais da SEBCM usando Lipídios Biomarcadores	144
	<i>Fatores influenciadores das variações de TSM-U37K' e T-TEX86H</i>	144
	<i>Variações no gradiente de temperatura vertical <math>\Delta T_{(U37K' - TEX86H)}</math></i>	145
7.5.3.	Conexões entre Paleoclima Continental e as Águas Superficiais no Sudeste do Brasil entre os MIS3 tardio e MIS1	148
7.6.	Conclusões	150
	<b>Capítulo 8. Considerações Finais</b>	<b>153</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>155</b>
	<b>MS-1. Informações da Campanha Oceanográfica</b>	<b>177</b>
	<b>MS-2. Controles Analíticos dos Compostos Lipídicos</b>	<b>179</b>
1.	Cartas Controle das Análises de Compostos Lipídicos	179

1.1.	<i>Carta controle da análise de n-alcanos</i>	179
1.2.	<i>Carta controle da análise de alquenonas</i>	180
1.3.	<i>Carta controle da análise de n-alcanóis e esteróis</i>	180
2.	<b>Cromatogramas Representativos dos Compostos Lipídicos</b>	181
2.1.	<i>Cromatogramas representativos da fração de n-alcanos (<math>nC_{25-33}</math>)</i>	181
2.2.	<i>Cromatogramas representativos da fração de n-alcanóis</i>	182
2.3.	<i>Cromatogramas representativos da fração de GDGTs</i>	183

<b>MS-3. Registros Fotográficos: Camadas Sedimentares (Material <math>\geq 150 \mu m</math>)</b>	<b>184</b>
--	------------

## Lista de Figuras

<i>Figura 1.1.</i> Estrutura Geral da Tese.	26
<i>Figura 2.1.</i> Esquema de lipídios de plantas terrestres em sedimentos marinhos. Fonte: Eglinton & Eglinton, 2008. Adaptado com inclusão de estrutura molecular de <i>n</i> -alcanos e cromatograma CG-DIC da amostra RJ-1501_156 (abaixo, a direita).	31
<i>Figura 2.2.</i> Estrutura molecular e nomenclatura de esteróis (numeração conforme indicações IUPAC e recomendações de Moss, 1989).	33
<i>Figura 2.3.</i> Estrutura molecular e cromatograma CG-DIC das alquenonas isoladas a partir da matriz lipídica da amostra RJ-1502_117 (30,4 cal ka AP).	34
<i>Figura 2.3.</i> Estruturas dos isoGDGTs (onde I-IV: número de anéis pentacíclicos nas estruturas GDGTs e V: crenarchaeol segundo Schouten et al. (2004)).	35
<i>Figure 2.4.</i> Mapa batimétrico área de estudo com linha de costa moderna: localização dos testemunhos RJ-1501 (coluna d'água: 328 m) e RJ-1502 (coluna d'água: 1598 m). Destaque em azul para as distâncias entre os pontos de amostragem dos registros sedimentares e a linha de costa.	39
<i>Figura 2.5.</i> Esquema do Giro Subtropical do Atlântico Sul: Corrente do Brasil (CB); Corrente das Malvinas (CM); Corrente do Atlântico Sul (CAS); Corrente Circumpolar Antártica (CCA); Corrente das Agulhas (CAG); Corrente de Benguela (CBG); ramo sul da Corrente Sul Equatorial; Contracorrente Sul Equatorial. Dados baseados em Peterson & Stramma (1991).	42
<i>Figura 2.6.</i> Esquema da Circulação do Domínio de Plataforma Sul-Sudeste do Brasil: Corrente do Brasil (CB); Corrente das Malvinas (CM); Água de Plataforma Subantártica (APSA); Água de Plataforma Subtropical (APST); Pluma do Rio de Prata (PRP). Dados baseados em Piola et al., (2008). Localização dos testemunhos sedimentares pesquisados na tese (RJ-1501 e RJ-1502, em laranja).	43
<i>Figura 2.7.</i> Temperatura da Superfície do Mar (TSM) em 07 de março de 2019. Disponível em <a href="https://www.ospo.noaa.gov/data/sst/contour/">https://www.ospo.noaa.gov/data/sst/contour/</a> acesso em março de 2019.	43
<i>Figura 2.8.</i> Média mensal de precipitação para verão (a) e inverno (b). Fonte: Xie & Arkin (1997).	44
<i>Figura 3.1.</i> Esquema da extração e fracionamento de lipídios nas amostras de sedimentos. Sequência das etapas analíticas a partir do sedimento bruto: amostras congeladas, liofilizadas são extraídas utilizando o extrator de solvente com acelerador (ASE). Os extratos de total de lipídios extraíveis foram saponificados. A fração neutra (SAP-N) é fracionada em colunas de sílica de 4 cm em 3 frações: <u>F1</u> , <u>F2</u> e <u>F3</u> .	49
<i>Figura 3.2.</i> Sistema do AMS MICADAS do ETH Zurique utilizado para análise de radiocarbono nas amostras de foraminíferos planctônicos. Fonte: ETH Zurich, 2018, adaptado.	55
<i>Figura 3.3.</i> Profundidade sedimentar <i>versus</i> modelo de idade e taxa de sedimentação para o testemunho RJ-1501 (linha contínua preta: idades calibradas; linhas pontilhadas: $\pm 1\sigma$ error; barras cinza: $\pm 1\sigma$ error nas amostras com análise de $^{14}\text{C}$ ; linha verde: taxa de sedimentação).	57
<i>Figura 3.4.</i> Profundidade sedimentar <i>versus</i> modelo de idade e taxa de sedimentação para o testemunho RJ-1502 (linha contínua preta: idades	



calibradas; linhas pontilhadas:  $\pm 1\sigma$  error; barras cinza:  $\pm 1\sigma$  error nas amostras com análise de  $^{14}\text{C}$ ; linha verde: taxa de sedimentação). 58

*Figura 3.5.* Definição dos *tie points* para teste de extrapolação do modelo de idade do testemunho RJ-1502, software Analyseries®. 59

*Figura 3.6.* Comparações das reconstruções das curvas de isótopo de oxigênio de foraminíferos entre as amostras (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502 e registros de referência de escala global LR04 (Lisiecki & Raymo, 2005) e LS16 (Lisiecki & Stern, 2016) e regional GL-1090 (Santos et al., 2017). 60

*Figura 3.7.* Comparações das reconstruções entre 70-50 ka cal AP das curvas de isótopo de oxigênio de foraminíferos entre as amostras RJ-1502 e registro de referência de escalaregional GL-1090 (Santos et al., 2017). 60

*Figura 4.1.* Esquema de análise para isolamento das alquenonas em sedimentos marinhos. Fonte: adaptado de Ohkouchi et al. (2005), adaptado. Sequência dos extratos produzidos nas etapas analíticas a partir do sedimento bruto: (1) Total de Lipídeos Extraíveis (TLE, etapa de extração); (2) Fração de Lipídeos Neutros (SAP-N, etapa de saponificação); (3) Fração de hidrocarbonetos aromáticos, alquenonas e alquenoatos (F2, etapa de cromatografia de coluna aberta  $\text{SiO}_2$ ); (4) Fração de compostos lineares (Fração retida no aduto, etapa de aduto de ureia); e (5) Fração de alquenonas isoladas (G2, etapa de cromatografia de coluna aberta  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ). 66

*Figura 4.2.* Exemplo de cromatogramas CG-DIC das frações obtidas nas etapas do isolamento das alquenonas (amostra 2-117): (a) F2, fração antes do isolamento; (b) fração retida no aduto de ureia e (c) G2, fração após o isolamento. 70

*Figura 4.3.* Variação de recuperação das alquenonas  $\text{C}_{37}\text{-C}_{39}$  ao longo das etapas de isolamento (F2: fração antes do isolamento; Retido na ureia: fração retida o aduto de ureia; e G2: fração após o isolamento). Símbolo: média, caixa: percentis de 25% e 75% e linha sólida: mínimo e máximo. 71

*Figura 4.4.* (a) Razão entre as alquenonas  $\text{C}_{37}$  e as alquenonas  $\text{C}_{38}$ ,  $\Sigma\text{C}_{37}/\Sigma\text{C}_{38}$ , e (b) Razão de alquenonas  $\text{C}_{37}$  di-insaturadas pelo somatório de cetonas  $\text{C}_{37}$  di- e tri-insaturadas,  $\text{U37K}' (\text{C}_{37:2}/\text{C}_{37:2} + \text{C}_{37:3})$ , nas frações antes (F2, colunas em cinza) e após (G2, colunas com traços radiais) as etapas de isolamento. 72

*Figura 4.5.* Relação dos valores de  $\text{U37K}' (\text{C}_{37:2}/\text{C}_{37:2} + \text{C}_{37:3})$  determinados nas frações antes (F2) e após (G2) as etapas de isolamento. Linha sólida representa a regressão linear e linha tracejada nível de significância de 99%. 73

*Figura 4.6.* Dados das razões  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ( $10^{-12}$ ) versus razões  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  (%) adquiridas nas análises de espectrometria de massas com aceleradores (AMS, MICADAS) de alquenonas isoladas (fração G2, em azul); de carapaças calcárias de foraminíferos (em verde); e dos padrões de controle de performance instrumental: IAEA-C1 (em preto) e NIST SRM 4990C (ácido oxálico II, em cinza). 74

*Figura 5.1.* Perfis de (a) taxa de sedimentação, (b) taxa de acumulação sedimentar e (c) registro global do nível relativo do mar (Grant et al., 2012) plotados versus a idade (cal ka AP) das estações RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos). 78

*Figura 5.2.* Perfis da distribuição relativa do tamanho do grão (argila [%ARG], silte [%SIL] e areia fina [%AF]) dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502, (a) e (d), respectivamente. Perfis dos teores do  $\text{CaCO}_3$  e COT dos testemunhos RJ-1501 (a) e RJ-1502 (b). 82

*Figura 5.3.* COT versus NT, em %, agrupados em intervalos MIS (em preto: MIS3; em roxo: MIS2 e em verde: MIS1) para o testemunho (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502.

COT versus CO <sub>3</sub> , em %, agrupados em intervalos MIS (em preto: MIS3; em roxo: MIS2 e em verde: MIS1) para o testemunho (c) RJ-1501 e (d) RJ-1502.	83
<i>Figura 5.4.</i> Elementos Majoritários (EM): perfis das razões Ti/Ca, Fe/Ca, Ti/Al e Si/Al plotados <i>versus</i> a idade (cal ka AP) medidos nos testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos).	86
<i>Figura 5.5.</i> Abundâncias relativas dos principais elementos e compostos contribuintes (somatório > 50%) do sedimento depositado na SEBCM: COT, CO <sub>3</sub> e EM (Si, Al, Fe e Ca) nos testemunhos (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502.	88
<i>Figure 6.1.</i> Mapa batimétrico área de estudo com linha de costa moderna: localização dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502.	94
<i>Figura 6.2.</i> Parâmetros de sedimento bruto para os testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos) plotados vs. Idade (cal ka AP). Linhas contínuas representam a média móvel.	102
<i>Figura 6.3.</i> Média (barras) e DP (linhas) das concentrações normalizadas por TOC de (a) esteróis individuais (barra preta), (b) <i>n</i> -alcanos de cadeia longa C <sub>25-33</sub> (barras cinzas escuras) e (c) <i>n</i> -álcoois cadeia longa C <sub>24-32</sub> (barras cinza claro) agrupados nos estágios isotópicos marinhos (MIS1, MIS2 e MIS3) nos testemunhos RJ-1501 (painéis a direita) e RJ-1502 (painéis a esquerda). Nas distribuições de <i>n</i> -alcanos e <i>n</i> -álcoois estão incluídos os valores médios do índice de preferência de carbono (IPC) e o comprimento médio da cadeia (ACL); <i>n</i> representa o número de amostras em cada grupo de amostras.	105
<i>Figura 6.4.</i> (a) e (b) Perfil de TSM-U37K' e (c) e (d) Perfil de lipídios totais = somatório de alquenonas, esteróis, <i>n</i> -alcanóis e hidrocarbonetos alifáticos determinados nos testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos) representados vs. da idade (cal ka AP).	107
<i>Figura 6.5.</i> Fontes de MO: Projeções (VARIMAX rotacionadas) dos dois primeiros fatores das variáveis (compostos lipídicos). Os grupos (cores, azul e vermelho) foram baseados nas distâncias entre as variáveis para indicar os lipídios que apresentam fonte análoga. Grupo vermelho representa MO terrígena e grupo azul representa MO marinho para (a) RJ-1501 e para (b) RJ-1502.	109
<i>Figura 6.6.</i> Fator 1 <sub>PCA</sub> para (a) RJ-1501 e para (b) RJ-1502 plotado vs. idade (cal ka AP). Barras vermelhas representam sinal terrígeno e barras azuis sinal marinho.	111
<i>Figura 6.7.</i> (a) Insolação de verão a 30°S; (b) δ <sup>18</sup> O de espeleotemas a partir de Cruz et al., 2005 (caverna Botuvera); (c) índice preferencial de carbono de <i>n</i> -alcanos de cadeia longa (IPC <sub>25-33</sub> ); (d) comprimento médio da cadeia (ACL <sub>25-33</sub> ); e (e) Índice de plantas aquáticas continentais (Paq).	112
<i>Figura 6.8.</i> Biomarcadores marinhos para os testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos vazios) representados vs. idade (cal ka AP): (a) Fitoesteróis (28Δ <sup>5,22</sup> + 30Δ <sup>22</sup> , µg gCOT <sup>-1</sup> ); (b) Fitól (µg gCOT <sup>-1</sup> ) e (c) alquenonas C <sub>37:2-3</sub> (µg gCOT <sup>-1</sup> ).	114
<i>Figura 6.9.</i> Abundâncias relativas da MO terrígena (em vermelho) a partir de <i>n</i> -alcanos de cadeia longa <i>n</i> C <sub>27</sub> , <i>n</i> C <sub>29</sub> , <i>n</i> C <sub>31</sub> e <i>n</i> C <sub>33</sub> para (a) RJ-1501 e (f) RJ-1502 e Abundância relativa de MO de organismos marinhos (em azul) a partir de marcadores lipídicos (algas haptófitas a partir de alquenonas, diatomáceas a partir de diatomesterol, dinoflagelados a partir de dinosterol e zooplâncton a partir de colesterol) para (c) RJ-1501 e (g) RJ-1502. Perfil do Índice Mar vs. Terr (28Δ <sup>5,22</sup> + 30Δ <sup>22</sup> vs. <i>n</i> -alcanos de cadeia longa) (em cinza).	116
<i>Figura 6.10.</i> Fontes de MO: <i>Score plot</i> do PCA das 48 amostras de sedimento do testemunho RJ-1501 (à esquerda) e 42 amostras de sedimento do RJ-1502 (à	

direita). Os casos em verde, roxo e laranja representam as idades (cal ka AP) dos MIS1, MIS2 e MIS3, respectivamente.

121

*Figura 7.1.* Área de estudo e domínios de circulação oceânica. À esquerda - Giro Subtropical do Atlântico Sul: Corrente do Brasil (CB); Corrente das Malvinas (CM); Corrente do Atlântico Sul (CAS); Corrente Circumpolar Antártica (CCA); Corrente das Agulhas (CAG); Corrente de Benguela (CBg); ramo sul da Corrente Sul Equatorial; Contracorrente Sul Equatorial. Dados baseados em Peterson & Stramma (1991). À direita - Domínio de plataforma sul-sudeste do Brasil: Corrente do Brasil (CB); Corrente das Malvinas (CM); Água de Plataforma Subantártica (APSA); Água de Plataforma Subtropical (APST); Pluma do Rio de Prata (PRP). Dados baseados em Piola et al., (2008). Localização dos testemunhos sedimentares RJ-1501 e RJ-1502 (em laranja)

128

*Figura 7.2.* Modelos de idade *versus* profundidade sedimentar e taxa de sedimentação dos testemunhos (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502: Para o modelo de idade, as linhas pretas contínuas mostram as idades calibradas produzidas no software OxCal® v4.3.2; linhas pretas pontilhadas mostram  $\pm 1\sigma$  error, e símbolos em cinza no painel indicam  $\pm 1\sigma$  error das posições dos dados de  $^{14}\text{C}$  de foraminíferos planctônicos das amostras. Linhas verdes representam a taxa de sedimentação.

134

*Figura 7.3.* Reconstrução da temperatura e salinidade da superfície da margem sudoeste do Atlântico Sul: (a) composição isotópica de hidrogênio das alquenonas, (b) composição isotópica da água do mar; (c) TSM e (d) isótopos estáveis de oxigênio de *G. ruber* para RJ-1501 (azul escuro), RJ-1502 (azul claro) e GL-1090 (laranja, Santos et al., 2017) do intervalo entre os estágios isotópicos MIS3 Tardio e MIS1. Linhas contínuas representam a média móvel.

139

*Figura 7.4.* Registros de temperatura e circulação costeira vs oceânica da superfície do oceano: (a)  $\delta^{18}\text{O}$  do gelo da Antártica, EDML (EPICA, 2006); (b) TSM-U37K' do ODP-1234 (de Bar et al., 2018); (c) TSM-LDI do ODP-1234 (de Bar et al., 2018); (d) TSM-U37K' do RJ-1501 (este estudo); (e) TSM-Mg/Ca do GL-1090 (Santos et al., 2017); e (f) TSM-U37K' do RJ-1502 (este estudo) dos estágios isotópicos MIS3, MIS2 e MIS1. Linhas contínuas representam a média móvel.

143

*Figura 7.5.* Reconstrução de indicadores oceanográficos na margem sudeste do Atlântico Sul: (a) Razão Pa/Th nos SU90-03 (Burckel et al., 2016) e MD03-2705 (Meckler et al., 2016), (b) TSM-U37K' dos RJ-1501 e RJ-1502 (este estudo), (c) temperatura reconstruída a 100m (Portilho-Ramos et al., 2015) e (d) T-TEX86H dos RJ-1501 e RJ-1502 (este estudo) dos estágios isotópicos MIS3, MIS2 e MIS1. Linhas contínuas representam a média móvel.

146

*Figura 7.6.* Comparação dos dois diferentes indicadores de temperatura do mar a partir de U37K' e TEX86H nos testemunhos da estação RJ-1501 (a) e RJ-1502 (b). Os números apresentados se referem as idades (cal ka AP) das amostras distribuídas nos estágios MIS1 (verde), MIS2 (roxo) e MIS3 (preto).

147

*Figura 7.7.* Reconstrução de indicadores continentais e costeiros na margem sudeste do Brasil. (a) Mudanças globais do nível médio do mar (Grant et al., 2012), (b) Estimativa de salinidade baseada no  $\delta\text{D}$  das alquenonas, (c)  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas a partir de Cruz et al., 2005 (caverna Botuvera) e Novello et al., 2017 (caverna Jaragua, JAR), (d) Insolação média de verão a 30°S, (e) Índice preferencial de carbono  $n\text{C}_{25-33}$  ( $\text{IPC}_{25-33}$ ), (f) Razão Ti/Ca e (g) Somatório de  $n$ -alcanos continentais  $n\text{C}_{25-33}$ . Linhas contínuas representam a média móvel.

149

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1.</i> Coordenadas e características dos testemunhos sedimentares coletados na Margem Continental Sudeste Brasileira. <i>Datum</i> : Sirgas 2000.	38
<i>Tabela 3.1.</i> Datações $^{14}\text{C}$ e idades calibradas obtidas no testemunho RJ-1501.	57
<i>Tabela 3.2.</i> Datações $^{14}\text{C}$ e idades calibradas obtidas no testemunho RJ-1502.	58
<i>Tabela 4.1.</i> Informações das camadas sedimentares selecionadas para o isolamento das alquenonas: idades (anos AP), profundidades sedimentares (cm) e massas de sedimento (gp.s).	65
<i>Tabela 4.2.</i> Resultados das massas ( $\mu\text{g}$ ) de alquenonas C37-C39 obtidas nas etapas do isolamento.	69
<i>Tabela 4.3.</i> Resultados nominais dos padrões de performance instrumental do sistema AMS MICADAS.	74
<i>Tabela 5.1.</i> Estatística descritiva dos parâmetros <i>bulk</i> dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502: COT, NT, razão C/N, carbonatos, frações granulométricas e taxa de sedimentação e acumulação.	80
<i>Tabela 5.3.</i> Estatística descritiva dos elementos majoritários (EM) expressos em %p.s. e da razão Ti/Ca dos testemunhos sedimentares RJ-1501 e RJ-1502.	85
<i>Tabela 5.4.</i> Matriz de correlação (Pearson) entre os parâmetros de sedimento bruto ( <i>bulk</i> ), EM e tamanho do grão das amostras dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502. Correlações marcadas em negrito/azul são significativas a $p < 0,05$ .	87
<i>Tabela 6.2.</i> Valores das médias (Min-Max) de TSM-U37K', tamanho médio do grão, carbonatos ( $\text{CO}_3$ ), carbono orgânico Total (COT), e lipídios biomarcadores (alquenonas $\text{C}_{37:2+3}$ , esteróis totais, <i>n</i> -alcanóis $\text{C}_{24-32}$ , e <i>n</i> -alcanos $\text{C}_{25-33}$ ) para os testemunhos RJ-1501 e RJ-1502. Os dados estão agrupados por estágios isotópicos marinhos (MIS1 a MIS3) e subdivisões.	101
<i>Tabela 7.1.</i> Idades de radiocarbono a partir de espectrometria de massa com aceleradores (MICADAS, ETH-Zurique) e idades calibradas utilizadas para construção dos modelos idade-profundidade dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502.	134
<i>Tabela 7.2.</i> Valores médios $\pm$ desvio-padrão de TSM-U37K', índice U37K', T-TEX86H, índice TEX86H, $\delta\text{D}$ -alquenonas $\text{C}_{37:2}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ . Os dados estão agrupados por estágios isotópicos (MIS3 a MIS1) e subdivisões.	137

## Lista de Abreviaturas

$\Delta R$ : efeito reservatório	HCl: ácido clorídrico
AC: antes de Cristo	HCO <sub>3</sub> : bicarbonato
ACAS: Água Central do Atlântico Sul	IRMS: espectrometria de massas de razões isotópicas (em inglês: <i>isotope ratio mass spectrometry</i> )
ACL: comprimento médio da cadeia (em inglês: <i>average chain length</i> )	ZCIT: zona de convergência intertropical
AgNO <sub>3</sub> : nitrato de prata	K: potássio
AIA: Água Intermediária Antártica	ka: mil anos ( <i>kiloannum</i> )
AMS: espectrometria de massas com aceleradores (em inglês: <i>accelerator mass spectrometry</i> )	KCl: cloreto de potássio
AP: antes do presente	KOH: hidróxido de potássio
APAN: Água Profunda do Atlântico Norte	M: molar
APSA: Água de Plataforma Subantártica	MeOH: metanol
APST: Água de Plataforma Subtropical	MIS: estágio isotópico marinho (em inglês: <i>marine isotope stage</i> )
ASE: extração acelerada por solventes (em inglês: <i>Accelerated Solvent Extraction</i> )	mo: matéria orgânica
AT: Água Tropical	N <sub>2</sub> : nitrogênio
BSTFA: N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida	NT: nitrogênio total
C: carbono	PCA: análise de componentes principais (em inglês: <i>principal component analysis</i> )
cal: calibrado	PRP: Pluma do Rio da Prata
CB: Corrente do Brasil	R: coeficiente de determinação
CCA: Corrente Circumpolar Antártica	SEBCM: margem continental sudeste brasileira (em inglês: <i>Southeast Brazilian Continental Margin</i> )
CCO: corrente de contorno oeste	SiO <sub>2</sub> : sílica
CFUS: sistema de ressurgência de Cabo Frio	SMAS: Sistema de Monções da América do Sul
CG: cromatografia gasosa	SSM: salinidade da superfície do mar
CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência	sw: água do mar (em inglês: <i>sea water</i> )
CO <sub>2</sub> : dióxido de carbono	TSM: temperatura da superfície do mar
CO <sub>3</sub> : carbonatos	TEX <sub>86</sub> : índice tetraéteres de 86 carbonos
COT: carbono orgânico total	TMCS: trimetilclorosilano
CRMA: Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico	TLE: total de lipídeos extraídos
IPC: índice preferencial de carbono	TSM: temperatura da superfície do mar
D: deutério	U <sub>37</sub> <sup>K'</sup> : índice de insaturação de alquenonas
DCM: diclorometano	UMG: Último Máximo Glacial
DIC: detector ionização por chama	VPDB: Vienna Pee Dee Belemnite
EM: espectrometria de massas	VSMOW: Vienna Standard Mean Ocean Water
FPST: Frente de água de plataforma subtropical	YD: Younger Dryas
FPST: Frente de água de plataforma subantártica	ZCIT: zona de convergência intertropical
GDGTs: glicerol dialquil glicerol tetraéteres	ZCAS: zona de convergência do Atlântico Sul
HS: evento Heirinch	
H <sub>2</sub> O <sub>Milli-Q</sub> : água ultrapura	

*“O tempo é uma tira de elástico que estica e encolhe.  
Estar perto ou longe, lá ou cá, só depende da vontade”*  
José de Sousa Saramago

# **PARTE I**

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO E ESTRUTURA GERAL DA TESE**

# CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E ESTRUTURA GERAL DA TESE

## 1.1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA TESE

O clima é uma expressão estatística dos eventos de tempo diários, que podem ser mais prováveis (média ou tendência central da distribuição) ou mais extremas (menos frequentes). Dados paleoclimáticos fornecem base para reconstrução do clima do passado e também testam as hipóteses sobre as causas das variações climáticas e previsões futuras (Bradley, 2010). A reconstrução histórica dos oceanos requer informações dos registros sedimentares. As determinações de paleotemperaturas e paleosalinidades são importantes elementos das condições paleoceanográficas e paleoclimáticas. Os registros de temperatura da superfície do mar, em particular, fornecem informações sobre as alterações em correntes oceânicas, intensidade de ressurgências, produtividade dos oceanos e estratificação da superfície do mar, fatores influenciados no passado climático. Indicadores (*proxies*) geoquímicos (orgânicos e inorgânicos) de paleoprodutividade ou paleotemperatura podem ser utilizados como ferramenta para reconstrução de processos marinhos específicos de avaliação das variações ambientais em diferentes escalas de tempo. Estas ferramentas são utilizadas para reconstruir as condições ambientais do passado e têm fornecido uma enorme variedade de informações desde os anos 1950.

A pesquisa apresentada tem como **objetivo geral** a *aplicação de indicadores orgânicos e inorgânicos para reconstruir variações das condições paleoambientais do talude Atlântico sudoeste dos últimos 50 mil anos* a partir de dois registros de testemunhos sedimentares.

Abaixo estão relacionados os **objetivos específicos** estabelecidos na tese:

- Determinar modelos de idade de dois testemunhos sedimentares do talude sudeste brasileiro baseados na determinação de radiocarbono de foraminíferos planctônicos
  - *Questão testada: Os modelos de idade aplicados nos registros foram válidos?*
- Aplicar a metodologia para isolamento de alquenonas para determinação radiométrica
  - *Questão testada: Qual eficiência do protocolo de separação e isolamento das alquenonas em sedimentos do talude brasileiro?*



- Investigar as mudanças no ambiente de sedimentação a partir dos parâmetros carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), teor de carbonatos, granulometria e elementos majoritários (Ti, Al, Fe e Ca)
  - *Questão testada: Quais as principais mudanças na composição dos principais contribuintes do material sedimentado na SEBCM nos últimos 50.000 anos?*
- Avaliar a história dos aportes marinhos e continentais e as mudanças de ecossistemas através da determinação de lipídios biomarcadores *n*-alcanos, *n*-álcoois, esteróis e alquenonas
  - *Questão testada: Quais as variações nas fontes de matéria orgânica no sedimento do talude da SEBCM?*
- Reconstruir as condições paleoceanográficas e paleoclimáticas de (i)  $\delta^{18}\text{O}$ -foraminíferos, (ii) temperatura superficial (TSM a partir de alquenonas, índice  $U_{37}^K$ ) e subsuperficial (temperatura a partir de GDGTs, índice  $\text{TEX}_{86}^H$ ) e (iii) salinidade superficial (SSM) a partir de  $\delta\text{D}$ -alquenonas e  $\delta^{18}\text{O}$ -água do mar.
  - *Questão testada: Quais flutuações das características da camada superior do oceano do sudeste brasileiro ocorreram nos últimos 50.000 anos e como estão conectadas com as variações do clima continental?*

## 1.2. DESCRIÇÃO DA TESE

A Parte I (*Figura 1.1*) da tese se refere aos capítulos introdutórios, que inclui além deste, os *Capítulos 2* e *3* e tem como objetivo a apresentação das condições climáticas e oceanográficas da região e o uso de indicadores como ferramenta (**Capítulo 2**). A descrição das metodologias utilizadas e a determinação do modelo de idade dos testemunhos sedimentares baseados na determinação de radiocarbono  $^{14}\text{C}$  de foraminíferos são apresentados nos **Capítulo 3**. A metodologia e os resultados adquiridos do método de isolamento das alquenonas (desenvolvido no ETH-Zurique, Suíça) é apresentado no **Capítulo 4** e contemplado na Parte II da tese.

A região do estudo é reconhecidamente sujeita a mudanças de salinidade e temperatura durante transições glaciais-interglaciais. Estudos mostram que as correntes de contorno oeste do Atlântico Sul representam um sistema sensível a variações históricas da circulação termohalina global (Pivel et al., 2013; Santos et al., 2014). Porém, as variações de temperatura no Hemisfério Sul e a ligação com as variações ocorridas no Hemisfério Norte ainda não são claras, especialmente no Atlântico Sul que tem recebido comparativamente menos atenção, principalmente sua margem oeste em

comparação com sua contraparte leste. Assim, para estudar as variações paleoambientais da região, a **Parte II** da tese (*Capítulos 4-7*) se refere aos capítulos de Resultados e Discussão e apresenta a aplicação dos indicadores escolhidos no presente estudo, como segue:

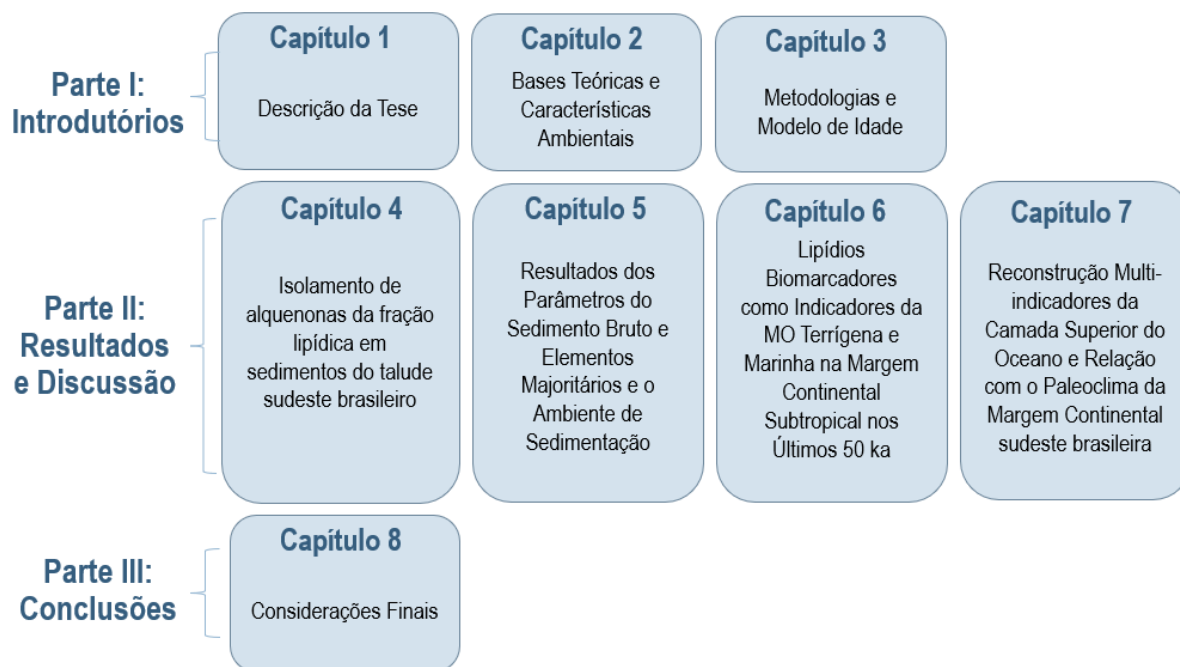


Figura 1.1. Estrutura Geral da Tese.

**Capítulo 5** “Resultados dos Parâmetros do Sedimento Bruto e Elementos Majoritários e o Ambiente de Sedimentação no Talude da SEBCM”, que expõe uma breve apresentação geral do ambiente de sedimentação a partir dos registros de dados geoquímicos brutos do sedimento (COT, NT, carbonatos, tamanho do grão) e elementos majoritários (Si, Fe, Al, Ti e Ca e razões Ti/Ca, Fe/Ca, Ti/Al e Si/Al) nos dois testemunhos.

**Capítulo 6** “Lipídios Biomarcadores como Indicadores da MO Terrígena e Marinha na Margem Continental Subtropical nos Últimos 50 ka”, que descreve os registros de *n*-alcanos, *n*-álcoois, esteróis e alquenonas e também dos parâmetros complementares COT, NT, razão C/N e tamanho médio do grão para avaliar as assinaturas continentais e marinhas, as fontes predominantes e as sucessões dos ecossistemas em uma abordagem ao longo de duas faixas batimétricas no talude.

**Capítulo 7** “Reconstrução Multi-indicadores da Camada Superior do Oceano e Relação com o Paleoclima da Margem Continental sudeste brasileira”, que apresenta reconstruções da temperatura superficial TSM a partir do índice  $U_{37}^{K'}$  (alquenonas), temperatura subsuperficial a partir do índice  $TEX_{86}^H$  (GDGTs) e  $\delta^{18}O$ -foraminíferos e da SSM a partir de  $\delta D$ -alquenonas e  $\delta^{18}O$ -água do mar para descrever as alterações na dinâmica oceânica e as flutuações da camada superior do oceano e as conexões com o clima do continente adjacente.

# **PARTE I**

## **CAPÍTULO 2**

### **BASES TEÓRICAS E CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS DA ÁREA DE ESTUDO**

## CAPÍTULO 2. BASES TEÓRICAS E CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS DA ÁREA DE ESTUDO

### 2.1. FERRAMENTAS: MARCADORES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS COMO INDICADORES PALEOAMBIENTAIS

As propriedades altamente diversas e complexas registradas nos sedimentos marinhos são avaliadas a partir de vários métodos geoquímicos que envolvem indicadores de estudos paleoambientais, lipídios biomarcadores (por exemplo, Eglinton e Eglinton, 2008; Kim et al., 2010; Rampen et al., 2012, 2014; Rontani et al., 2013; Schouten et al., 2013; Peterse et al., 2012), isótopos estáveis (por exemplo, Wang et al., 2000; Lisiecki & Stern, 2016; Cook et al., 2016), assembleias de microfósseis (por exemplo, Hessler et al., 2011; Caniupán et al., 2011; Lopes dos Santos et al., 2013; Almeida et al., 2015; Rodríguez-Tovar et al., 2015; Toledo et al., 2016) e razões elementares (por exemplo, Henderson, 2002; Tribovillard et al., 2006; Calvert e Pedersen, 2007). A seguir apresentamos uma visão geral dos indicadores geoquímicos usados neste estudo. Detalhes são fornecidos nos respectivos capítulos.

#### 2.1.1. LIPÍDIOS BIOMARCADORES

Fósseis moleculares, marcadores moleculares ou, simplesmente, biomarcadores são moléculas de diferentes classes de substâncias orgânicas – ou seus produtos de decomposição – preservados em compartimentos ambientais que podem traçar uma fonte particular de tipo ou grupo de organismos ou, ainda, um processo biológico específico, como a fotossíntese (Rampen et al., 2009; Castaneda & Schouten, 2011; Robinson & Siddall, 2012). Estes compostos têm propiciado uma enorme variedade de informações nos últimos 35 anos e uma de suas importantes aplicações é a descoberta de técnicas para determinar de forma eficiente a temperatura da superfície do mar (TSM), fundamental para o entendimento de processos oceânicos e climáticos (Farrimond et al., 1986; Bradley, 2010). Indicadores (ou *proxies*) geoquímicos moleculares paleoambientais podem ser utilizados como ferramenta para reconstrução de processos marinhos específicos para avaliar as variações ambientais em diferentes escalas de tempo. Os indicadores têm sido largamente utilizados para reconstruir as condições ambientais do passado. A matéria orgânica (MO) que alcança o ambiente marinho é transportada associada ao material particulado em suspensão – e também na forma dissolvida – e posteriormente pode ser preservada no sedimento e assim

fornecer indicadores das condições ambientais ao longo do tempo de deposição e transporte (Eglinton & Eglinton, 2008).

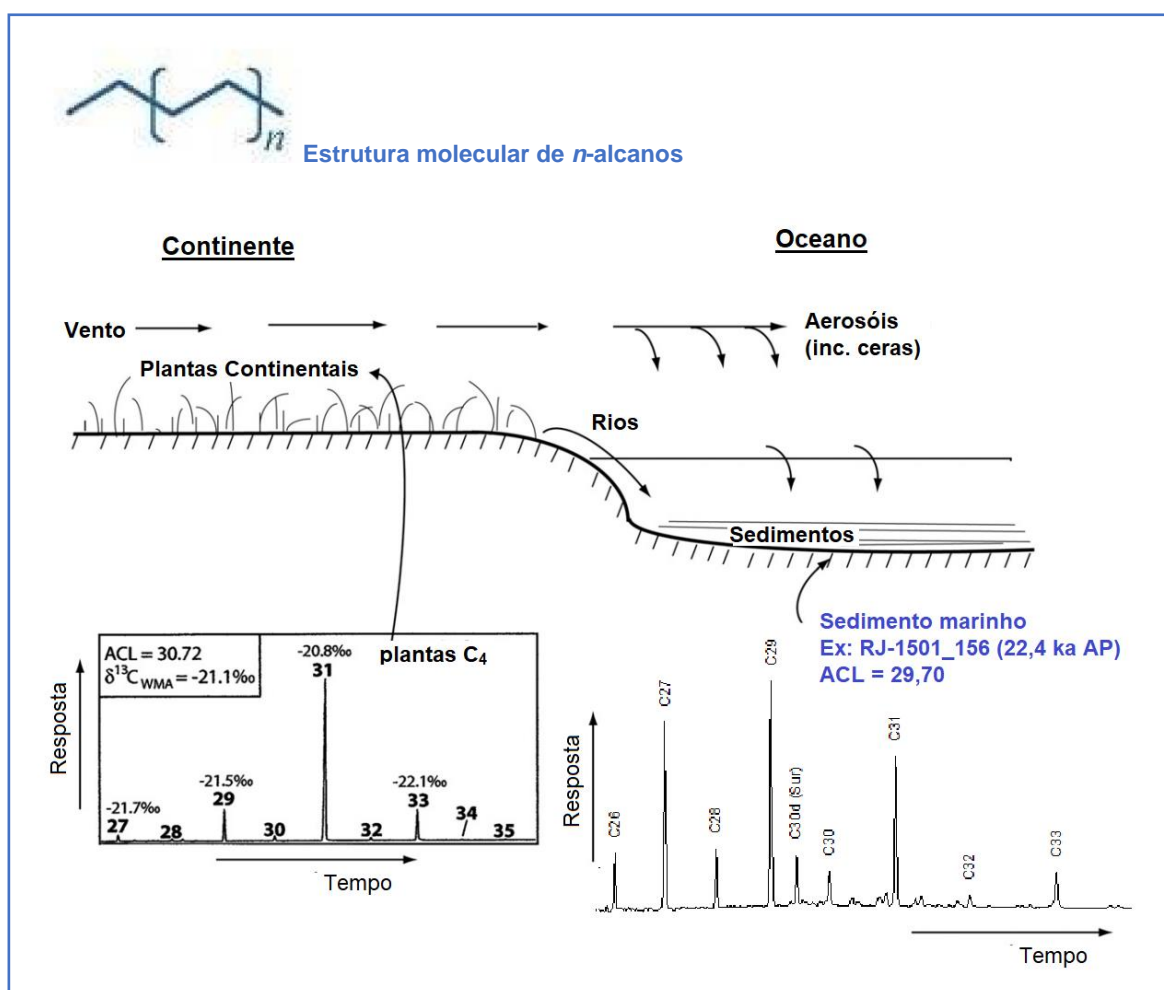
No caso dos sedimentos, embora apenas uma pequena quantidade da MO produzida na coluna d'água fique preservada nesse compartimento, as propriedades geoquímicas podem fornecer uma gama de informações (Rampen et al., 2009; Castaneda & Schouten, 2011). Nos estudos dos processos sedimentares relacionados à paleoprodutividade e interpretação de dinâmica de massas d'água, por exemplo, uma das ferramentas mais importantes é o conhecimento das origens da MO dos sedimentos depositados (Mahiques et al., 2009). Desta forma, a MO presente nos sedimentos é composta de um conjunto de compostos como lipídios, carboidratos, proteínas, entre outros que são produzidos por organismos presentes na coluna d'água e em áreas adjacentes. Essa complexa mistura pode fornecer informações sobre mudanças ambientais ocorridas naturalmente ou pela ação antropogênica em diferentes escalas e são usadas como ferramentas na reconstrução paleoambiental (Eglinton et al., 1993).

Além das propriedades geoquímicas de sedimento bruto (ou *bulk*) da MO, como carbono orgânico total (COT), razões carbono-nitrogênio (C/N) e isótopos de carbono  $\delta^{13}\text{C}$  e nitrogênio  $\delta^{15}\text{N}$ , a investigação da MO pode ser realizada a nível molecular através de fósseis químicos (ou biomarcadores moleculares) que fornecem informações mais específicas dos registros das condições ambientais do passado por representar a mistura de fontes alóctones e autóctones (Castaneda & Schouten, 2011). Estes lipídios biomarcadores (e seus subprodutos) após serem biossintetizados a partir do organismo precursor vivo ou a partir dos processos de degradação após a morte são dispersos no ambiente. Alguns destes compostos possuem grupos funcionais polares e reativos (principalmente os grupos hidroxila, carboxila e amina) que adsorvem ou incorporam covalentemente em matrizes minerais como partículas de argila que podem ser transportadas no ambiente (Eglinton & Eglinton, 2008). A seguir estão apresentados de forma sucinta os biomarcadores utilizados na tese:

a. *n-Alcanos, n-Alcanóis e as plantas continentais*

*n*-Alcanos das ceras protetoras que cobrem as superfícies das folhas de quase todas as plantas terrestres são ambientalmente persistentes (Brassell et al., 1986; Eglinton et al., 1993). Estes compostos possuem uma distribuição em que o número ímpar dos *n*-alcanos é formado devido à perda de um carbono a partir de um precursor ácido *n*-alcanóico de número par. Podem ser utilizados como indicadores de vegetação

continental devido às características de permanência no ambiente por longos períodos de tempo (insolubilidade na água, baixa volatilidade ( $>nC_{20}$ ), baixa atividade química e resistência à biodegradação) após ser transportados a longas distâncias pelo vento e pela água (*Figura 2.1*). Na utilização dos  $n$ -alcanos compostos de cadeia longa ( $nC_{25}$ - $nC_{33}$ ) como biomarcadores, as distribuições são descritas principalmente em termos de número de carbonos dos homólogos mais abundantes, comprimento médio da cadeia (*average chain length*,  $ACL_{C27-C35} = \sum(ci*[ci])/\sum[ci]$ , em que  $ci$  é a concentração do homólogo  $n$ -alcano, *Sachse et al., 2006*) e índice preferencial de carbono (*carbon-number preference index*,  $IPC = \frac{1}{2} ((\sum C_{\text{impar-25-33}}/\sum C_{\text{par-24-32}}) + (\sum C_{\text{impar-25-33}}/\sum C_{\text{par-26-34}}))$ , *Bray & Evans, 1961*).



*Figura 2.1.* Esquema de lipídios de plantas terrestres em sedimentos marinhos. Fonte: Eglinton & Eglinton, 2008. Adaptado com inclusão de estrutura molecular de  $n$ -alcanos e cromatograma CG-DIC da amostra RJ-1501\_156 (abaixo, a direita).

Como descrito, as ceras cuticulares de plantas terrestres possuem papel importante em funções fisiológicas e ecológicas da interação de plantas com o ambiente

(Brassell et al., 1986), auxiliando no controle do fluxo de água para o interior da planta. Estes controles dependem das condições climáticas secas ou úmidas do ambiente e as características são utilizadas na avaliação dos efeitos paleoclimáticos a partir de alcanos de cadeia longa, que permanecem relativamente estáveis em escalas geológicas e são um dos principais componentes da contribuição de plantas para os registros sedimentares (Eglinton & Eglinton, 2008; Handley et al., 2008 ; Zech et al., 2011; Vasiliev et al., 2013). Os compostos *n*-alcanóis de cadeia longa ( $nC_{24}$ - $nC_{32}$ ) também estão presentes em todas as plantas superiores e juntamente com os *n*-alcanos podem representar mais de 60% dos lipídios epicuticulares relativamente resistentes a degradação (Poynter, 1989). Os compostos *n*-alcanóis ocorrem nos sedimentos tipicamente na faixa entre 22 e 30 carbonos com o predomínio par/ímpar de números de carbono (Sun & Wakeham, 1994).

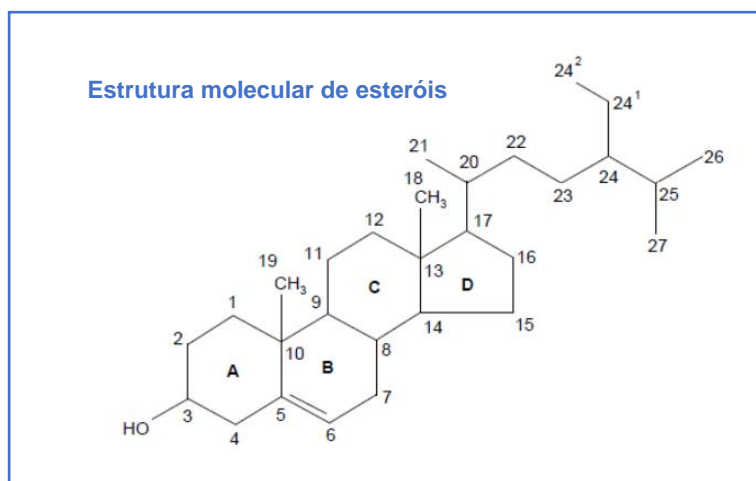
*b. Esteróis e as classes de microalgas*

Esteróis e seus derivados são importantes compostos lipídios biomarcadores. A estrutura dos esteróis é caracterizada basicamente por uma estrutura tetracíclica ciclopenta ( $\alpha$ ) fenantreno com anéis A, B, C e D e uma cadeia alifática (R) no  $C_{17}$  do anel D (Figura 2.2). Possuem uma estrutura polar devido ao grupo polar hidroxila (-OH) no  $C_3$  do anel A e apolar no restante da estrutura (Moss, 1989). Esteróis são lipídios que pertencem ao grupo dos triterpenóides e existem em uma grande variedade de organismos, como plantas (ex: campesterol e estigmasterol) e microalgas (ex: dinosterol e diatomesterol), animais (ex: colesterol) e fungos (ex: ergosterol) (Volkman et al., 1998). Os esteróis estão presentes em todos os organismos eucarióticos, através de síntese ou absorvidos do ambiente e são importantes componentes estruturais da membrana celular e têm importantes funções na regulação da fluidez e permeabilidade da membrana (Volkman, 1986).

Nos sedimentos, os compostos esteróis são oriundos de três fontes principais: (i) aportes a partir da coluna d'água ou dos ambientes continentais, (ii) formados secundariamente *in situ* pela transformação de produtos, e (iii) pela síntese de organismos bentônicos e podem ser utilizados para avaliação das fontes nos registros sedimentares (Conte et al., 1994). Esta classe de lipídios é extensivamente distribuída na biosfera e por isso é usada como biomarcadores específicos capazes de investigar composições de microalgas e ser aplicado como ferramenta em estudos de geoquímica orgânica e de paleoprodutividade (Christodoulou et al., 2009). Pancost e coautores (2009) mostraram que ao longo do Plioceno não há diferenças diagenéticas significativas (decomposição) nas estruturas dos esteróis mais frequentemente



utilizados como bioindicadores e podem ser utilizados como indicadores das condições históricas em testemunhos sedimentares. Exemplos de indicadores de paleoprodutividade incluem as contribuições dos esteróis dinosterol ( $30\Delta^{22}$  ou 5,22-Colestadien-24beta-metil-3beta-ol) e diatomesterol ( $28\Delta^{5,22}$  ou (24R)-4alfa,23,24-Trimetil-5alfa-colesta-22-eno-3beta-ol) (Rontani et al., 2009).



**Figura 2.2.** Estrutura molecular e nomenclatura de esteróis (numeração conforme indicações IUPAC e recomendações de Moss, 1989).

c. *Alquenonas,  $U_{37}^{K'}$  e paleotermometria*

Cetonas insaturadas de cadeia longa ( $nC_{36}$ - $C_{39}$ ) ou alquenonas (cromatograma CG-DIC das alquenonas isoladas pode ser observada na [Figura 2.3](#)) são lipídios biomarcadores produzidos exclusivamente por microfitoplâncton calcário presentes na superfície dos oceanos, os cocolitoforídeos (Farrimond et al., 1986). As alquenonas são produzidas nas partes moles e calcárias de grupos de haptófitas, microalgas marinhas (Volkman et al., 1980; Conte et al., 1994) e a função que estas desempenham para os organismos produtores não é totalmente conhecida. Os organismos produtores produzem metil e etil cetonas em que o número de duplas ligações podem fornecer um indicador da temperatura das águas nas quais os organismos vivem (Brassell et al., 1986).

A paleotermometria de alquenonas é muito utilizada e fornece uma estimativa direta da temperatura do oceano próximo à superfície. Como as alquenonas e alquenoatos estão relacionados a poucas espécies de algas haptófitas que requerem luz do sol, geralmente estes compostos estão associados à zona fótica superior (Prahil & Wakeham, 1987). Os produtores primários são sensíveis aos ambientes que vivem sendo os primeiros a responder às forçantes ambientais o que os torna excelentes indicadores paleoceanográficos (Volkman et al., 1980; Schneider et al., 1995; Sachs et

al., 2000). Estudos mostram que as insaturações das alquenonas auxiliam na regulação e troca de material nas membranas das células em diferentes temperaturas em analogia com a conhecida função das membranas lipídicas dos organismos (Robinson & Siddall, 2012; Rontani et al., 2013; Chivall et al., 2014). As alquenonas são assim empregadas como paleotermômetro através da utilização da relação entre as moléculas  $C_{37}$  com duas ou três insaturações, que permanecem preservadas nos sedimentos marinhos. Este é o denominado índice de insaturação das alquenonas ou  $U_{37}^{K'}$  ( $C_{37:2}/C_{37:2}+C_{37:3}$ ) originalmente definido pelo grupo de Geoquímica Orgânica da Universidade de Bristol (Brassell et al., 1986) e utilizado para determinar a história da temperatura da superfície da água (TSM) (Prahl & Wakeham, 1987).

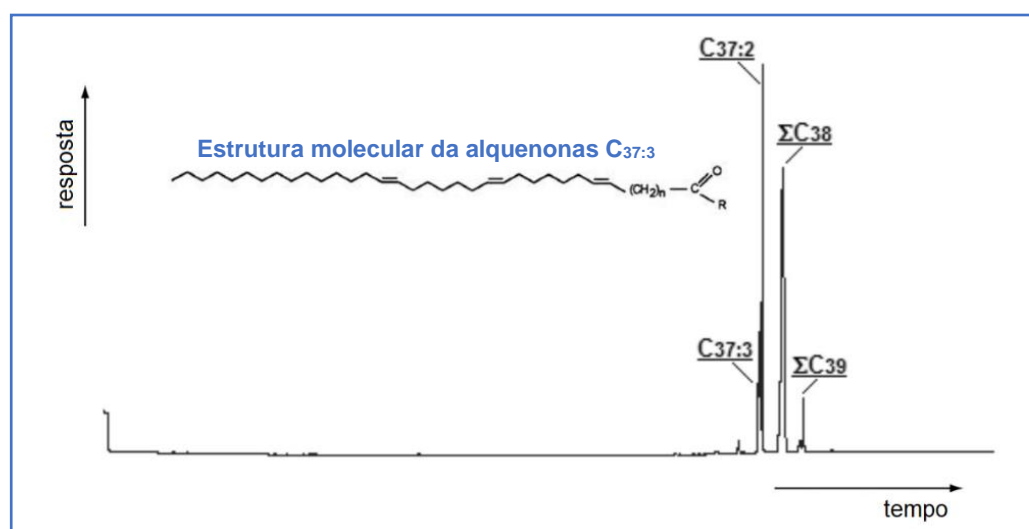


Figura 2.3. Estrutura molecular e cromatograma CG-DIC das alquenonas isoladas a partir da matriz lipídica da amostra RJ-1502\_117 (30,4 cal ka AP).

d. *Glicerol dialquil glicerol tetraéteres (GDGTs),  $TEX_{86}$  e a paleotermometria*

Mais recentemente que as alquenonas, a classe de lipídios de glicerol dialquil glicerol tetraéteres (GDGTs na sigla em inglês) tem sido usada como paleotermômetro a partir dos anos 2000 (Figura 2.4) (Schouten et al., 2002). Estes compostos são produzidos por um determinado grupo de organismos, archaea que se refere a um reino animal que no presente é encontrado nos mais diversos biomas marinhos (Huguet et al., 2006; Schouten et al., 2013). Porém, apesar das estruturas de GDGTs isoprenóides derivarem principalmente de Archaea do ambiente marinho, as estruturas ramificadas são produzidas por bactérias com origem principalmente terrígena (Schouten et al., 2013). Em analogia ao índice  $U_{37}^{K'}$ , definido a partir das alquenonas, Schouten e coautores (2002) propuseram uma relação entre a formação das cadeias de isoprenóides alquil cíclicas dos GDGTs e a temperatura da água do mar, o índice  $TEX_{86}$  ou Tetra-

*Ether indeX* que é baseado em tetra éteres de 86 átomos de carbono. O índice  $TEX_{86}$  é calculado baseada em termos das abundâncias relativas de quatro GDGTs que se diferem no número de anéis e cadeias metil:

$$TEX_{86} = \frac{iGDGT\ 2 + iGDGT\ 3 + cren'}{iGDGT\ 1 + iGDGT\ 2 + iGDGT\ 3 + cren'}$$

Onde os números representam a quantidade de frações de ciclopentano e cren' representa o isômero crenarchaeol. Neste estudo, utilizamos a equação desenvolvida por Kim et al. (2010) para ambientes de maiores temperaturas ( $> 15^{\circ}C$ ), o índice  $TEX_{86}^H$  ( $= \log(TEX_{86})$ ).

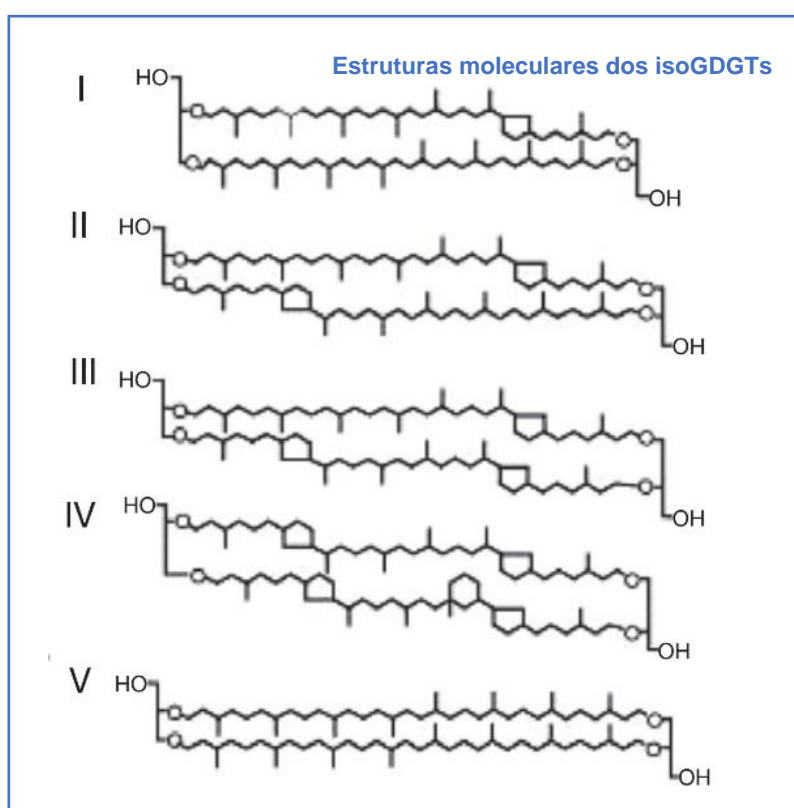


Figura 2.3. Estruturas dos isoGDGTs (onde I-IV: número de anéis pentacíclicos nas estruturas GDGTs e V: crenarchaeol segundo Schouten et al. (2004)).

#### e. $\delta D$ -Alquenonas e a paleosalinidade

O hidrogênio é o elemento mais comum no planeta (abundância  $\sim 75\%$ ) e exibe dois isótopos estáveis, um leve  $^1H$  (H) que ocorre em uma proporção  $> 99,98\%$  e um pesado  $^2H$  (D) que possui uma porcentagem  $< 0,002$  (Englebrecht & Sachs, 2005). A razão dos isótopos estáveis de hidrogênio (D/H) determinada em compostos orgânicos preservados em testemunhos (solos e sedimentos) tem sido cada vez mais usada para revelar as condições climáticas e oceanográficas do passado pois estes lipídios

incorporam, em menores quantidades, a composição isotópica D da água do ambiente (Eglinton & Eglinton, 2008; Sachse et al., 2012). A partir dos anos 2000, houve o desenvolvimento das técnicas de análise de isótopos de compostos específicos (CSIA, *Compound-Specific Isotope Analysis*), o que possibilitou as análises de  $\delta D$ ,  $\delta^{13}C$  e  $\Delta^{14}C$  em marcadores orgânicos moleculares presentes em amostras naturais (Pearson & Eglinton, 2000; Ingalls & Pearson, 2005; Sessions, 2006). Estudos realizados (Schwab, 2009; Schwab & Sachs, 2011; Vasiliev, 2013; Chivall, 2014; Kasper, 2015; Wolhowe, 2015) começam a esclarecer os desafios no uso do D/H de compostos orgânicos para inferir condições ambientais. Dentre os pontos mais importantes a serem elucidados na utilização de D/H de substâncias orgânicas estão os controles ambientais na distribuição de D/H entre atmosfera, superfície do mar e águas subterrâneas; os efeitos temporais das fontes de D/H na água e nos compostos biológicos e as interpretações ambientais e biológicas a partir de D/H em moléculas orgânicas (Sachse et al., 2012).

Nas aplicações ambientais, a razão D/H de compostos biomarcadores podem inferir informações acerca das alterações climáticas. A partir de experimentos com cultura de duas espécies de algas oceânicas (*E. huxleyi* and *G. oceanica*), Schouten e coautores (2006) demonstraram que o fracionamento isotópico de hidrogênio das alquenonas  $C_{37:2-3}$  não é constante e que o fator de fracionamento  $\alpha$  ( $\alpha_{\text{alquenonas-água}} = (1000 + \delta D_{\text{alquenonas}})/(1000 + \delta D_{\text{água}})$ ) é dependente da salinidade e da taxa de crescimento das algas produtoras. Combinado a paleotemperatura, a paleosalinidade é o parâmetro oceanográfico mais importante para avaliar as condições oceânicas do passado. As avaliações combinadas de temperatura e salinidade históricas permitem, por exemplo, calcular a densidade da água, importante para avaliar a produção de massas d'água de águas profundas e reconstruir as mudanças na estratificação dos oceanos, a história das massas d'água e da precipitação, fatores que estão estreitamente relacionadas com as alterações climáticas (Schwab & Sachs, 2011; Kasper et al., 2015; Wolhowe et al., 2015).

A medição da distribuição da salinidade nos oceanos modernos é relativamente simples e com alto nível de precisão instrumental. Todavia, a reconstrução da salinidade da superfície do mar (SSM) ainda não pode ser quantificada com precisão razoável (Schmidt, 1999, Kasper et al., 2015), porém esta informação é crucial para a compreensão da dinâmica oceânica global e suas alterações. A abordagem mais comum para a reconstrução da SSM é baseada na medição da composição do isótopo de oxigênio do carbonato de foraminíferos planctônicos ( $\delta^{18}O_{\text{foram}}$ ) a partir da função da composição do isótopo de oxigênio da água do mar ( $\delta^{18}O_{\text{sw}}$ ) e a temperatura de

calcificação (Shackleton, 1974; Bemis et al., 1998; Schwab & Sachs, 2009). Entretanto, além do efeito de fracionamento isotópico durante a evaporação da água do mar, a composição isotópica da precipitação também é controlada por fatores isotópicos de distribuição, incluindo diferenças na altitude, latitude e efeito de quantidade de gelo, produzindo inconstâncias temporais e espaciais na relação  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  vs salinidade (Rohling, 2000). O uso de  $\delta\text{D}$ -alquenonas possui algumas vantagens em relação ao indicador clássico de  $\delta^{18}\text{O}$  de carapaças e no caso de  $\delta\text{D}$ -alquenonas, as limitações são resultantes de fatores como abundância e composição das algas haptófitas e a atenuação do sinal dos compostos (decomposição das moléculas) (Eglinton & Eglinton, 2008; Haggi et al., 2017). Neste contexto, é mais satisfatório a investigação multi-indicadores (ex: a partir de compostos orgânicos – alquenonas e inorgânicos -  $\delta^{18}\text{O}_{\text{foraminíferos}}$ ) nas mesmas camadas de um testemunho sedimentar.

## 2.1.2. INDICADORES INORGÂNICOS

### a. *Uso de isótopos de carbono e oxigênio em foraminíferos*

A geoquímica dos isótopos estáveis de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de foraminíferos é uma das mais antigas ferramentas em estudos paleoclimáticos e paleoceanográficos (Emiliani, 1961; Emiliani & Milliman, 1966; Bradley, 2010; Cook et al., 2016). Os primeiros estudos já mostravam a dependência entre a temperatura e o fracionamento isotópico de oxigênio entre a água e os minerais. Emiliani (1961) empregou a composição isotópica de foraminíferos planctônicos para reconstruir as oscilações glacial-interglacial e mostrou seu potencial para ser utilizado como indicador de paleotemperatura. O uso como ferramenta se deve principalmente às carapaças carbonáticas que são formadas em equilíbrio isotópico com a água do mar o que possibilita a reconstrução ambiental entre períodos glaciais e interglaciais. Mas apesar da ampla utilização desta ferramenta para abordar uma grande variedade de questões relacionadas à evolução e à história do oceano e do clima, as análises de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{foraminíferos}}$  planctônicos são usualmente acompanhadas por algum indicador de paleotemperatura para desacoplar temperatura e salinidade (ex. abordagem multi-indicadores) que visam a compreensão de fatores biológicos ou "efeitos vitais" que causam calcificação de algumas espécies de foraminíferos fora do equilíbrio com a água do mar (Mix et al., 2000; Lisiecki & Raymo, 2005). Por estes motivos,

### b. Elementos majoritários e traço

Os teores dos elementos majoritários e traço e as razões elementares são também ferramentas importantes e utilizados como indicadores geoquímicos em estudos paleoambientais (Calvert & Pedersen, 1993). De forma geral, as reconstruções paleoclimáticas e paleoceanográficas podem ser baseadas em indicadores geoquímicos porque as mudanças climáticas frequentemente causam variações significativas na composição dos sedimentos marinhos, influenciados pelas condições de paleocirculação atmosférica e oceânica e das condições redox deposicionais. Desta forma os elementos majoritários e traço podem ser usados para investigar os aportes continentais (Ti/Ca, Al/Ca e Fe/Ca), a paleoprodutividade (Cd/Al e Ba/Al) ou as condições redox (Fe/Al, V/Al e Mn/Al) (Calvert & Pedersen, 1993; Rinna et al., 2002; Tribovillard et al., 2008; Govin et al., 2012; Martinez-Ruiz et al., 2015).

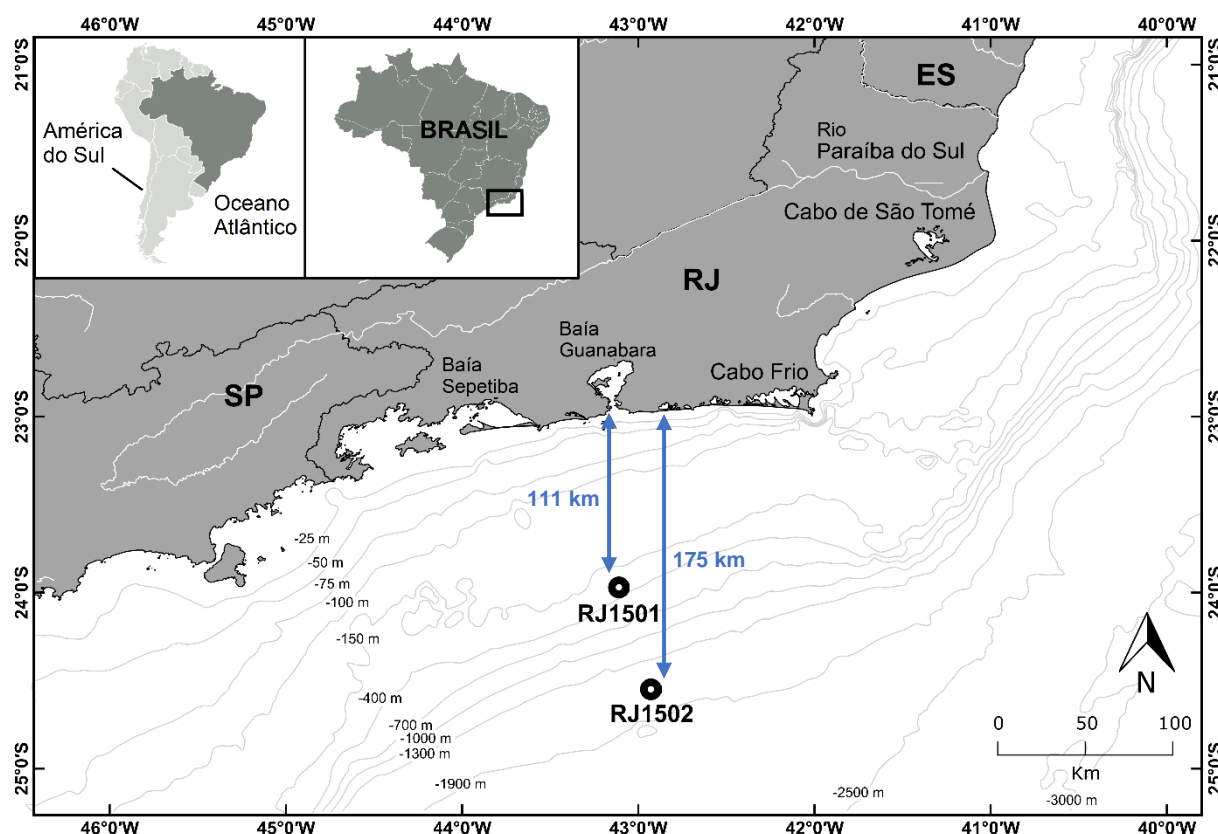
## 2.2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

### 2.2.1. LOCALIZAÇÃO DOS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES UTILIZADOS NA TESE

Os resultados apresentados nesta tese foram adquiridos a partir de dois testemunhos sedimentares (*Tabela 2.1*; *Figura 2.4*) coletados no talude continental do Rio de Janeiro em junho de 2015, a partir do cruzeiro oceanográfico do R/V Inspector II realizado pela empresa Seaseep® (maiores informações sobre a campanha oceanográfica estão apresentadas no material suplementar MS-1).

*Tabela 2.1.* Coordenadas e características dos testemunhos sedimentares coletados na Margem Continental Sudeste Brasileira. *Datum*: Sirgas 2000.

Estações de Coleta	Latitude	Longitude	Profundidade Coluna D'água (m)	Profundidade Sedimentar (cm)
RJ-1501	24°33'17,5" S	42°55'51,7" W	328	390
RJ-1502	23°58'58,8" S	43°02'26,5" W	1598	450



**Figure 2.4.** Mapa batimétrico área de estudo com linha de costa moderna: localização dos testemunhos RJ-1501 (coluna d'água: 328 m) e RJ-1502 (coluna d'água: 1598 m). Destaque em azul para as distâncias entre os pontos de amostragem dos registros sedimentares e a linha de costa.

Os testemunhos estão localizados a Bacia de Santos, que está situada entre 23° e 28°S na Margem Continental Sudeste Brasileira (SEBCM), limitada ao norte pelo alto estrutural de Cabo Frio e ao sul pela plataforma de Florianópolis e possui uma área de cerca de 206 mil km<sup>2</sup> até a isóbata de 2000 m (Moreira et al., 2001). A região de estudo representa um exemplo clássico do sistema de correntes de contorno oeste (CCO) influenciado pelo clima subtropical de verões úmidos e invernos secos (Rocha et al., 1975; Cerda et al., 2014; Nogueira Júnior et al., 2018). A configuração da linha de costa, a batimetria da margem continental e a influência da Corrente do Brasil (CB, corrente de contorno oeste associado ao Giro Subtropical do Atlântico Sul) afetam os padrões de sedimentação e as características geoquímicas da plataforma e talude continentais (Mahiques et al., 1999). O sistema montanhoso da Serra do Mar, próximo à linha de costa, resulta em uma planície costeira estreita e marcada pela ausência de drenagem de grandes rios para a margem continental (Pessenda et al., 2012; Rodrigues et al., 2016). Contudo a entrada de sedimentos terrígenos na região não é negligenciável (Mahiques et al., 2017) devido ao efeito topográfico causado pelo ambiente montanhoso próximo à costa, que facilita o escoamento de materiais continentais para o mar através



de vários pequenos rios durante os períodos chuvosos (Mahiques et al., 2010) e também pela contribuição de baías costeiras, como o escoamento da Baía de Guanabara (Carreira et al., 2012; Lazzari et al., 2018).

### 2.2.2. CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS DA MARGEM CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA (SEBCM)

Os padrões de circulação oceânica e atmosférica, em larga escala são governados pelo aquecimento (energia solar) e a rotação da Terra, que distribui calor de forma desigual (balanço de calor positivo em baixas latitudes e negativo em altas latitudes) nos sistemas atmosférico e oceânico. A circulação oceânica, com base no Teorema de Stokes (equação do movimento) é influenciada por três forças: Força de Coriolis, de Gradiente de Pressão e de Atrito. Sverdrup (1947) apud Belo (2011) apresentou a existência dos grandes giros oceânicos e a sua relação com a força mecânica do vento. Um sistema de Correntes de Contorno Oeste (CCO) pode ser definido como um arranjo estrutural e dinâmico das feições de escoamento (Massas D'água e Correntes Oceânicas) (Silveira, 2006). A circulação dos giros subtropicais consiste assim na alimentação de uma forte CCO pelo escoamento Sverdrupiano originário do interior das bacias oceânicas. Anderson & Gill (1975) sugeriram que o processo de estabelecimento e manutenção das CCO dos oceanos é intensificado nas margens oeste. Estas CCO estão associadas à propagação de energia do interior oceânico por meio de ondas baroclínicas globais.

A Figura 2.5 apresenta o esquema de circulação oceânica para o Atlântico Sul, que mostra o padrão de escoamento dominado pelo forçamento do vento nas primeiras camadas da coluna d'água (centenas de metros) e modificado pela circulação termohalina (Peterson & Stramma, 1991). Diferentes massas d'água e correntes de contorno, em diferentes profundidades configuram a estratificação vertical do Giro Subtropical d Atlântico Sul (GSAS) o que implica em uma estrutura vertical singular na margem oeste do Atlântico Sul. A Corrente do Brasil (CB) é a CCO do Atlântico Sul, possui característica estratificada e relativamente fraca (transporte de volume não excede  $-10 \text{ Sv}$ ,  $1 \text{ Sv} = 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), se origina a partir da bifurcação superficial do ramo sul da Corrente Sul Equatorial (CSE) e fecha o balanço de Sverdrup do GSAS.

A CB apresenta uma estrutura vertical mais complexa que sua contraparte no Atlântico Norte, a Corrente do Golfo (Stommel, 1965), se origina provavelmente em torno de  $15^\circ\text{S}$  e preenche a camada até 150-200 m de profundidade (Soutelino, 2008) e é prioritariamente a Água Tropical (AT). A partir de CB de  $20^\circ\text{S}$  passa a receber a contribuição picnoclínica da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) até 400-500 m de

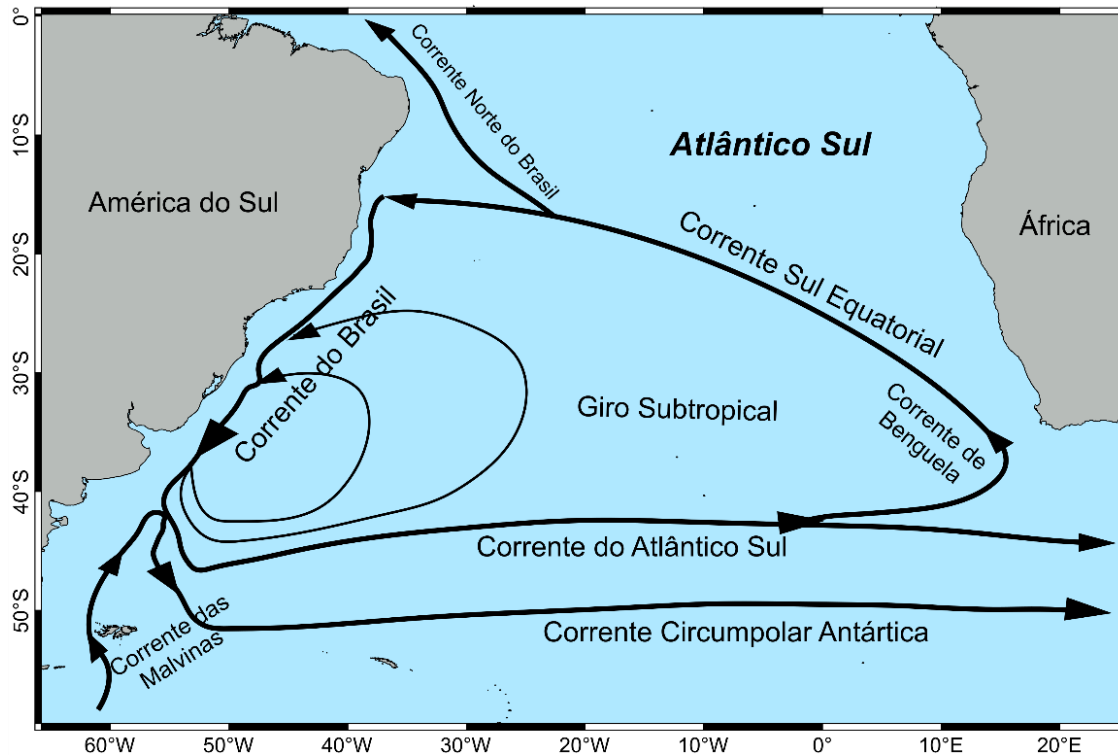


profundidade (Silveira, 2006). Entre 25° e 28°S na Bacia de Santos, a CB é alimentada pela Água Intermediária Antártica (AIA) que passa a ser transportada para o sul onde há a bifurcação da corrente de contorno intermediária (CCI) até cerca de 1000 m de profundidade, que compõe o oceano superior (Silveira, 2006). Além disso, ao escoar para o sul, a CB recebe contribuição de recirculação a partir de 24°S, que aumenta o transporte da CB em 5%. A Água Circumpolar Superior (ACS), em torno de 1000-1300 m, limita o GSAS (Silveira, 2006; Belo, 2011) e por fim, observa-se a Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) entre 1300-3000 m, que escoar para o quadrante sul no contorno do sopé continental, transportada pela Corrente de Contorno Profunda (CCP) (Figura 2.5).

Em relação à circulação costeira da plataforma continental sul e sudeste brasileira, a circulação e distribuição das massas d'água é controlada por uma frente termohalina formada na porção sul da SEBCM, a Frente de Plataforma Subtropical (FPST). A estratificação (inverno do Hemisfério Sul) é controlada pela distribuição de salinidade, que é primariamente associada ao contraste entre a Pluma do Rio da Prata (PRP,  $S < 32,5$ ) e a AT quente e salgada oriunda da CB. A frente FPST separa águas tropicais das subtropicais e é composta pela Água de Plataforma Subantártica (APSA) originada na plataforma sul (Patagônia) e se estende em direção a norte até ~33°S formando uma cunha de água fria que separa o PRP ( $S < 32$ ) e pela Água de Plataforma Subtropical (APST) que é produto da mistura da PRP com a AT e ACAS (Piola et al., 2008; Ciotti et al., 2014) (Figura 2.6). Ao percorrer para norte, as temperaturas da APST são dependentes da mistura com a APSA, com a PRP e com as águas do talude (Piola et al., 2008).

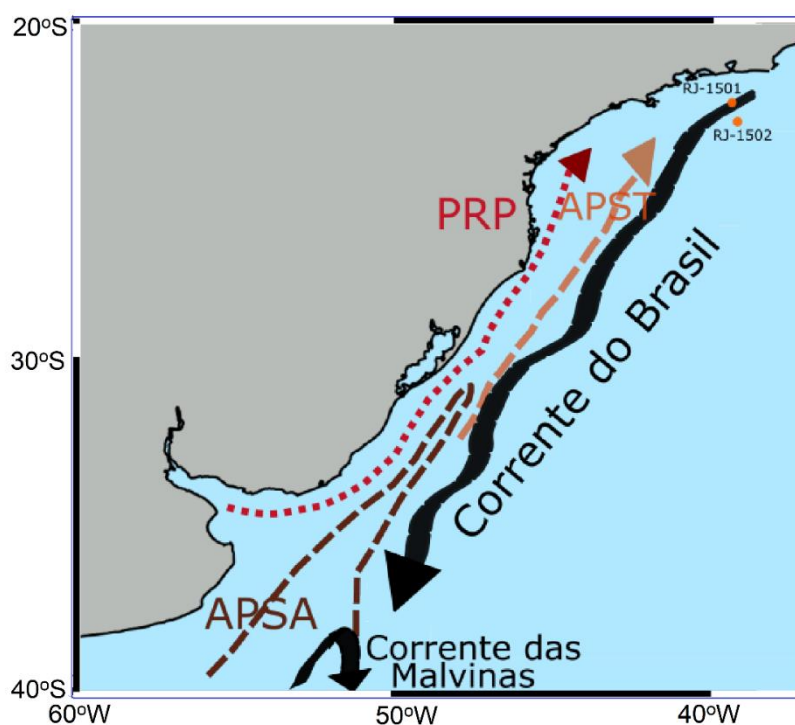
O escoamento da CB ao longo da Margem Continental Brasileira (entre 20° e 38°S) apresenta atividade de mesoescala na forma de meandros e vórtices. Grande parte destes meandros é instável e cresce temporalmente em amplitude e intensidade, que drena a energia do escoamento médio, transformando energia cinética média em energia turbulenta destas perturbações. Estas condições podem ser observadas nos gradientes horizontais de temperatura da superfície do mar (TSM) (Figura 2.7) causados pelos contrastes de águas mais frias sobre a plataforma continental com a AT (Belo, 2011; Evangelista et al., 2014; Chiessi et al., 2014). No padrão de meandramento da CB, a contraste entre as águas mais frias de plataforma e as águas mais quentes associadas à frente térmica da CB evidencia uma onda de vorticidade (Silveira, 2006; Evangelista et al., 2014). Estes componentes compõem o padrão de TSM da região, apresentado na Figura 2.7. Há uma variação meridional da TSM entre as estações de

verão e inverno na margem de contorno oeste, com uma intrusão de águas mais frias sobre a plataforma continental e região do talude devido ao caminho da CB, que está enfraquecida com avanço da PRP (Chiessi et al., 2007; Belo, 2011).

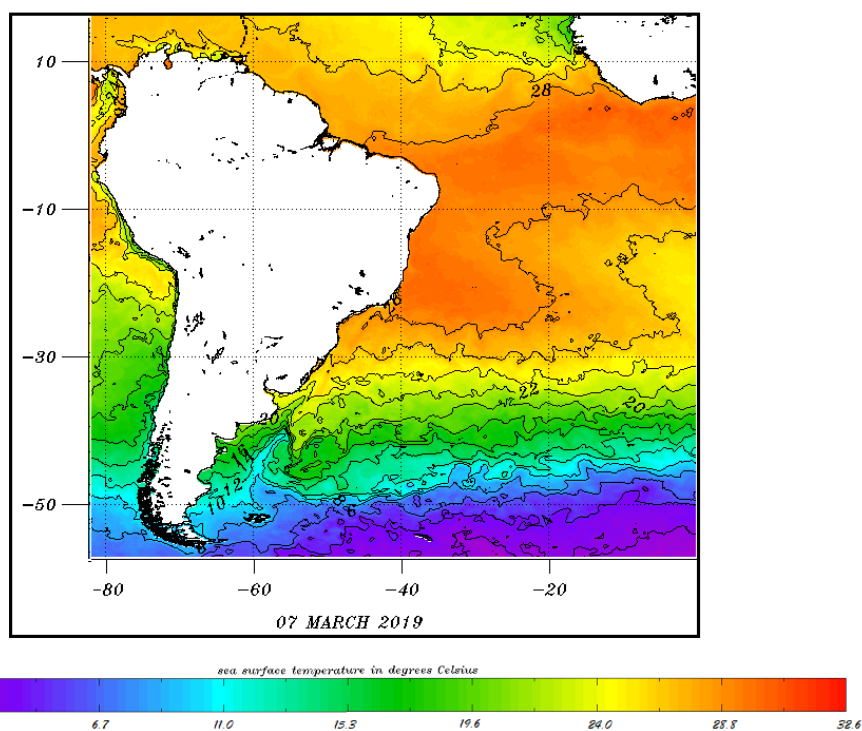


**Figura 2.5.** Esquema do Giro Subtropical do Atlântico Sul: Corrente do Brasil (CB); Corrente das Malvinas (CM); Corrente do Atlântico Sul (CAS); Corrente Circumpolar Antártica (CCA); Corrente das Agulhas (CAg); Corrente de Benguela (CBg); ramo sul da Corrente Sul Equatorial; Contracorrente Sul Equatorial. Dados baseados em Peterson & Stramma (1991).

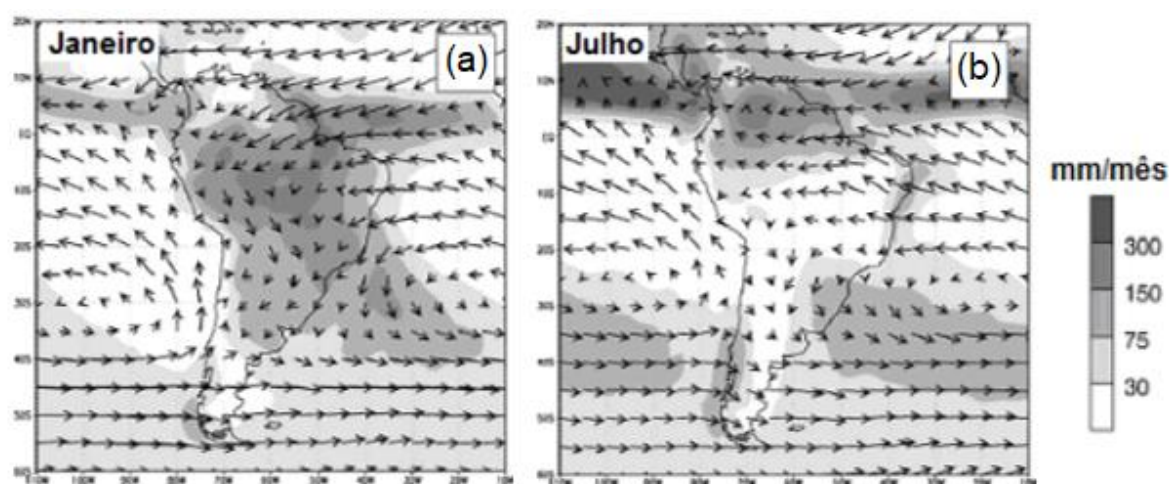
A circulação atmosférica é dominada pelo sistema anti-ciclônico do Atlântico Sul, sistema de alta pressão permanente, localizado em torno de 30°S. Possui uma extensão vertical de mais de 10 km, desde a superfície do mar até a tropopausa e consiste em uma grande área de ar seco e quente subsidente associado às células de Hadley (Lau & Nath, 1994; Stríkis et al., 2018). No verão as temperaturas sobre os continentes são maiores e os centros de alta pressão estão localizados sobre os oceanos e são mais determinados. Durante o inverno as temperaturas são menores sobre os continentes e assim, os centros de alta pressão migram para o continente (ventos consideravelmente mais fraco) das regiões sul e sudeste. Alterações neste padrão estão relacionadas a perturbações causadas por frentes frias polares que ao se encontrarem com massas tropicais produzem intensa precipitação no sul do Brasil (Baker & Fritz, 2015; Stríkis et al., 2018).



**Figura 2.6.** Esquema da Circulação do Domínio de Plataforma Sul-Sudeste do Brasil: Corrente do Brasil (CB); Corrente das Malvinas (CM); Água de Plataforma Subantártica (APSA); Água de Plataforma Subtropical (APST); Pluma do Rio de Prata (PRP). Dados baseados em Piola et al., (2008). Localização dos testemunhos sedimentares pesquisados na tese (RJ-1501 e RJ-1502, em laranja).



A zona de convergência intertropical (ZCIT) corresponde a uma feição meteorológica caracterizada por uma área de mínima pressão atmosférica e intensa convergência de ventos alísios e pela radiação solar intensa e uniforme na faixa equatorial (*Figura 2.8*). A ascensão destes ventos promove resfriamento em níveis mais altos com perda de umidade por condensação e precipitação o que a faz ser a feição mais importante no sistema gerador de precipitação sobre a região equatorial do Atlântico, Pacífico e Índico (Wang et al., 2006; Them li et al., 2015). A ZCIT é também fundamental para o clima tropical e da circulação oceânica para a região da América do Sul. A ZCIT se movimenta durante o ano sob a ação do deslocamento do sol, se posicionando mais a sul entre março e mais a norte em setembro. Esta migração sazonal da precipitação é parte integrante do Sistema de Monções da América do Sul (SMAS) e em conjunto com a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS, orientação noroeste/sudeste) é responsável pela chuva nas regiões sul e sudeste e parte da região nordeste e centro-oeste do Brasil (Xie & Arkin, 1997).



*Figura 2.8.* Média mensal de precipitação para verão (a) e inverno (b). Fonte: Xie & Arkin (1997).

### 2.2.3. PALEOAMBIENTE DA ÁREA DE ESTUDO: DESAFIOS

Muitas questões ainda estão abertas em relação as alterações paleoceanográficas ocorridas na região da SEBCM nos últimos períodos glaciais. Um dos fatores responsáveis pela dificuldade de estabelecimento de uma teoria definitiva sobre a circulação atmosférica é o pequeno número de registros no Hemisfério Sul, principalmente no Atlântico Sudoeste tropical e subtropical e a falta de estudos das correntes regionais que tem uma importante função na Célula de Revolvimento Meridional Atlântico (CRMA) (Arz et al., 1999; Kageyama et al., 2010; Lopes dos Santos et al., 2010; Garzoli et al., 2011; Bender et al., 2013; Chiessi et al., 2014; Mulitza et al., 2017; Pedro et al., 2018). A CRMA é considerada o processo oceânico primário de

distribuição de calor meridionalmente entre os dois hemisférios através do Oceano Atlântico e carrega águas superficiais quentes para o Atlântico Norte, onde esfriam e afundam. Estima-se que a CRMA redistribui cerca de 25% do fluxo de calor global entre atmosfera-oceano e que explica as condições climáticas brandas observadas no setor leste do Oceano Atlântico Norte (Lippold et al., 2009; Kageyama et al., 2010).

Registros paleoclimáticos de alta resolução (séries isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas) no Brasil revelam que o ciclo hidrológico da América do Sul é dinâmico e que mudanças na umidade do Atlântico para o interior da bacia Amazônica estão relacionadas a variações da posição latitudinal média da ZCIT que alteram de forma significativa a quantidade e distribuição de chuva no Brasil, em particular na região da SEBCM (Zech et al., 2009; Stríkis et al., 2015; Bernal et al., 2016; Rodrigues et al., 2016; Zhang et al., 2017; Novello et al., 2017). Durante o Pleistoceno Tardio, ao longo das últimas glaciações do Quaternário, o regime hidrológico da América do Sul foi fortemente controlado por variações da insolação de verão moduladas pelos ciclos orbitais de Milankovitch (Stríkis & Novello, 2014). Na região tropical e subtropical, o ciclo de precessão modulado pelo ciclo de excentricidade exerce influência no regime hidrológico (SMAS). Adicionalmente, estudos (Belem et al., 2013; Santos et al., 2013; Chiessi et al., 2014; Chiessi et al., 2015; Santos et al., 2017; Venancio et al., 2018) têm mostrado a existência de bruscas mudanças no gradiente meridional de TSM do Atlântico Sul também associadas a variações na precipitação (SMAS e ZCIT) que parecem estar associadas à intensidade da CRMA. A presença de todas estas lacunas evidencia a importância da evolução de conhecimento do paleoambiente da área de estudo.

# **PARTE I**

## **CAPÍTULO 3**

### **SEÇÃO EXPERIMENTAL:**

#### **MÉTODOS DE AMOSTRAGEM, ANÁLISES E MODELO DE IDADE**

## CAPÍTULO 3. SEÇÃO EXPERIMENTAL: MÉTODOS DE AMOSTRAGEM, ANÁLISES E MODELO DE IDADE

Neste capítulo é apresentada uma visão geral e descrição dos métodos de amostragem, das análises dos parâmetros determinados e o desenvolvimento dos modelos de idade desenvolvidos nos dois registros sedimentares.

### 3.1. AMOSTRAGEM: CAMPANHA OCEANOGRÁFICA

Dois testemunhos sedimentares foram coletados no talude continental da margem continental sudeste brasileira (ver [Figura 2.4](#)), no talude continental do Rio de Janeiro (RJ-1501: 23°58'14,3"S/ 43°06'35,1"W, coluna d'água de 328 m, 402 cm de profundidade sedimentar e RJ-1502: 24°32'57,6"S/42°55'42,9"W, coluna d'água de 1598 m, 450 cm de profundidade sedimentar) em junho de 2015, a partir do cruzeiro oceanográfico do R/V Inspector II realizado pela empresa Seaseep®. A amostragem foi realizada com testemunhador de pistão (com barrilete externo de aço de 6 m, diâmetro interno de 16 polegadas e tubo de polipropileno transparente). As camadas sedimentares foram seccionadas a cada 3 cm de profundidade sedimentar e acondicionadas sob refrigeração (< 20°C) em frascos de alumínio previamente descontaminados (450°C, 12 h). Maiores informações sobre a campanha oceanográfica estão apresentadas no material suplementar MS-1.

### 3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

#### 3.2.1. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (C E N) E CARBONATOS

Os teores de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram determinados em um analisador elementar CHN (Thermo Scientific, modelo Flash 2000, LabMAM, PUC-Rio) com metodologia descrita por [Hedges & John, 1984](#), usando cerca de 10 mg ( $\pm 0,01$  mg) de sedimento liofilizado e descarbonatado com HCl 10% de todas as camadas sedimentares dos dois testemunhos (RJ-1501 e RJ-1502). O teor de carbonatos foi estimado gravimetricamente a partir da reação com o ácido. O excesso de ácido foi removido por lavagens sucessivas com água deionizada. A quantificação foi baseada na curva de calibração com padrão de ácido aspártico (C = 36,09%; N = 10,52%). Para investigar a precisão do método, foi realizada a análise no material de referência NIST – SRM 1941b (Sedimento Marinho, valores de Carbono Orgânico Total



= 2,99 %  $\pm$  0,24 % e Nitrogênio Total < 0,5 % em relação ao peso seco), com desvio padrão < 2% para as replicatas (n = 7). A exatidão foi avaliada com a comparação do material de referência certificado de sedimento marinho (NIST – SRM 1941b). O limite de quantificação foi estimado em 0,10% para COT e 0,01% para NT a partir de 5 vezes o valor do limite de detecção obtido na curva de calibração.

### 3.2.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As amostras de todas as camadas sedimentares dos dois testemunhos (cerca de 1g) foram analisadas utilizando o analisador a laser Cilas® Particle Size Analyser (PSA) 1190 no Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). As medidas foram realizadas no modo de dispersão úmido (em suspensão) e as amostras foram dispersas em Na-hexametafosfato 45,7 g L<sup>-1</sup>. O tamanho da partícula foi descrito a partir do diâmetro de esferas equivalentes do valor D, diâmetro médio de todas as partículas na faixa de tamanho de grão entre 0,04 a 2500  $\mu$ m.

### 3.2.3. DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS BIOMARCADORES

As etapas de análise seguiram o esquema analítico utilizado é apresentado na [Figura 3.1](#).

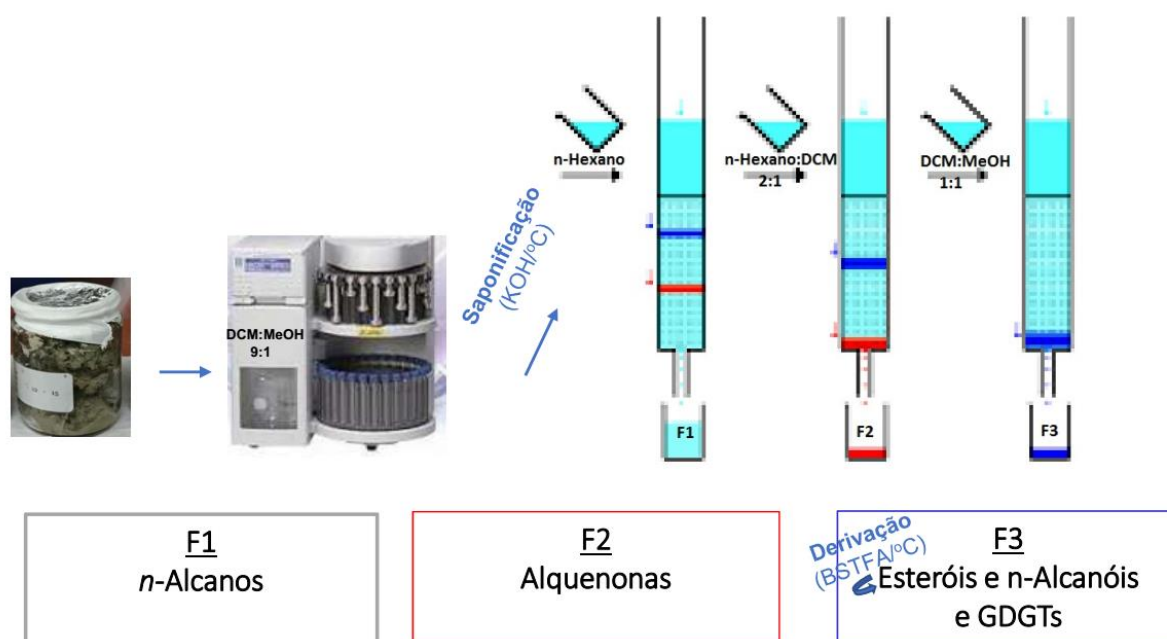
#### *Extração, Saponificação e Fracionamento*

Entre 15-30 g ( $\pm$  0,1 mg) das amostras de sedimento liofilizadas dos dois testemunhos (n = 139) foram extraídas com a utilização de um extrator ASE (Dionex® ASE-200, *Accelerated Solvent Extraction*, temperatura de 100 °C e pressão de 1000 psi, 3 ciclos de 20 mL de solvente, tempo total de extração de 11 minutos) com Diclorometano/Metanol (DCM/MeOH, 9:1, v/v) no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Anteriormente às extrações quantidades conhecidas dos seguintes compostos foram adicionadas como padrões sub-rogados: *n*-triacontano deuterado (*n*-C<sub>30d</sub>), 2-nonadecanona e nonadecanol. O acompanhamento do desempenho dos processos de medição dos compostos foi feito através da elaboração de cartas controle de *n*-C<sub>30d</sub> e *n*-C<sub>19OH</sub> que estão apresentadas no *Material Suplementar MS-2*.

Os extratos do total de lipídios extraíveis foram evaporados em um rotavapor (Buchi® R-300) e saponificados com solução de KOH 0,1 M (Sigma-Aldrich®, p.a.,  $\geq$ 86%) em MeOH:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v, 3 mL, 85°C, 2h, ausência de ar). O pH (> 12) foi verificado no



final do aquecimento. O extrato neutro (SAP-N) foi fracionado em uma coluna de 4 cm de sílica ativada (H<sub>2</sub>O 5%) em três frações: Hidrocarbonetos alifáticos; cetonas; e esteróis e álcoois e GDGTs foram eluídos com (F1) 4 mL de *n*-hexano, (F2) 4 mL de *n*-hexano/DCM (2:1 v/v) e (F3) 4 mL de DCM/MeOH (1:1 v/v), respectivamente. As recuperações das frações obtiveram uma média de 79% ( $\pm$  21%) para *n*-alcanos e 76% ( $\pm$  26%) para *n*-álcoois e esteróis. A precisão analítica foi estimada em 12% ou melhor para *n*-alcanos, alquenonas, *n*-alcanóis, esteróis e GDGTs, baseada nos resultados das análises em triplicata das amostras de sedimento.



**Figura 3.1.** Esquema da extração e fracionamento de lipídios nas amostras de sedimentos. Sequência das etapas analíticas a partir do sedimento bruto: amostras congeladas, liofilizadas são extraídas utilizando o extrator de solvente com acelerador (ASE). Os extratos de total de lipídios extraíveis foram saponificados. A fração neutra (SAP-N) é fracionada em colunas de sílica de 4 cm em 3 frações: F1, F2 e F3.

### Análise Instrumental e Quantificação

#### a. *n*-Alcanos e Alquenonas

As frações de *n*-alcanos (F1) e alquenonas (F2) foram identificadas e quantificadas em um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (CG-DIC, Thermo® Focus) no LabMAM, PUC-Rio. O cromatógrafo é equipado com uma coluna capilar de 60 m x 250  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m. Para monitorar as frações, a temperatura inicial do forno foi de 50°C mantida em isoterma por 1 min e na sequência duas rampas térmicas (até 300°C por 30 minutos e até 320°C por 5 minutos), a temperatura do

detector foi de 320°C, e hidrogênio foi utilizado como gás de arraste. Para injeção, as frações de F1 foram avolumadas com Hexano e F2 com Diclorometano. O modo de injeção foi *splitless* (1 min) utilizando 1 µL da amostra. A identificação de *n*-alcanos foi baseada no tempo de retenção de padrões comerciais e alquenonas foi realizada conforme Prahl & Wakeham (1987). A quantificação foi feita através dos padrões internos *n*-tetracosano deuterado (*n*-C<sub>24</sub>d) e alcano *n*-C<sub>36</sub>, respectivamente. Brancos de extração foram processados em paralelo com as amostras e não identificaram picos de contaminação. Exemplos de cromatogramas representativos de alquenonas podem ser visualizados no Capítulo 4 e de *n*-alcanos no Material Suplementar MS-2.

#### b. Esteróis e *n*-Alcanóis

Antes da injeção no cromatógrafo, a fração composta por esteróis, *n*-alcanóis e GDGTs (F3) foi tratada com bistrimetil-silyl-trifluoroacetamida (BSTFA, 85°C for 1h) para derivar os éteres metil silyl das amostras e analisadas utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas (Thermo® Trace ISQ) no LabMAM, PUC-Rio. A análise qualitativa dos esteróis foi feita através dos tempos de retenção e de alguns íons característicos produzidos. Estes íons foram definidos através de injeções de padrões autênticos, em corridas no modo *full scan* (massa de 50 a 550 amu) e uma coluna capilar do tipo DB-5 (30 m x 320 µm diâmetro x 0,25 µm filme). O programa inicial de temperatura do forno foi de 60°C e na sequência três rampas térmicas (até 220°C a uma taxa de 20°C min<sup>-1</sup> [rampa 1], até 280°C a uma taxa de 2°C min<sup>-1</sup> [rampa 2] e até 300°C a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup> [rampa 3] mantida por 15 min). O modo de injeção foi *splitless* (1 min) utilizando 1 µL da amostra e He foi utilizado como gás de arraste em fluxo constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Os esteróis e *n*-álcoois foram identificados por comparação dos espectros de massas de dados de padrões autênticos e da literatura e a quantificação foi realizada a partir da curva de calibração e a resposta em relação ao padrão interno 5-colestano e as áreas dos íons (*m/z* 129 ou 215 para esteróis, 103 para álcoois e 217 para padrão interno). Brancos de extração foram processados em paralelo com as amostras e não identificaram picos de contaminação. Exemplos de cromatogramas representativos de *n*-alcanóis podem ser visualizados no Material Suplementar MS-2.

#### c. Glicerol dialquil glicerol tetraéteres (GDGTs)

Após a injeção e análise dos compostos esteróis e álcoois (item (c)), a fração F3 foi utilizada para a análise de GDGTs no Laboratório de Biogeociências do ETH, Universidade de Zurique (ETH-Zurique). A fração foi filtrada através de filtro PTFE 0,45

$\mu\text{m}$ , secagem sob fluxo de  $\text{N}_2$ , adição de padrão interno ( $\text{C}_{46}$  GDGT) e foram dissolvidos em hexano:isopropanol (99:1, v/v) como eluente. As amostras foram analisadas pelo método modificado descrito por [Peterse et al., 2012](#) através de cromatografia líquida de alta performance-espectrometria de massa com ionização química à pressão atmosférica (HPLC/APCI-MS; Agilent Technologies® 1260 Infinity acoplado a um Quadrupole MS 6130), coluna capilar Grace Prevail ciano (150 mm x 2,1 mm, 3  $\mu\text{m}$ ) e uma outra coluna auxiliar (7.5 mm x 2,1 mm, 5  $\mu\text{m}$ ). Os compostos GDGTs foram mensurados a partir do método de [Hopmans et al. \(2016\)](#) a uma temperatura de 30°C. 10-20  $\mu\text{L}$  das amostras foram injetadas a uma taxa de fluxo de 0,2 mL/min. Cada amostra foi eluída de forma isocrática com 90% de A e 10% de B por 5 min e depois um gradiente linear de 18% de B por 34 min (sendo a A = hexano e B = hexano:isopropanol 9:1 (v/v)). Monitoramento seletivo de íons de  $[\text{M}+\text{H}]^+$  foi utilizado para detectar e quantificar os diferentes GDGTs a partir dos fatores de resposta de padrões apropriados, de acordo com [Huguet et al. \(2006\)](#). A quantificação foi realizada utilizando padronização interna ( $\text{C}_{46}$  GDGT,  $m/z$  744). Além do padrão interno ( $m/z$  744), os íons monitorados foram  $m/z$  1302, 1300, 1298, 1296 e 1292. Exemplos de cromatogramas representativos de *n*-alcanóis podem ser visualizados no *Material Suplementar MS-2*.

#### d. $\delta\text{D}$ -Alquenonas

A fração F2 foi utilizada para determinação da composição isotópica de hidrogênio das alquenonas ( $\delta\text{D}$ -alquenonas) no Laboratório de Biogeociências do ETH-Zurique. A fração de  $\delta\text{D}$ -alquenonas foram analisadas utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas de razão isotópica (GC-IRMS; Delta<sup>plus</sup>XP). O programa de temperatura do forno foi de 50°C por 1 min e na sequência duas rampas térmicas (até 300°C a uma taxa de 40°C  $\text{min}^{-1}$  por 50 min [rampa 1] e até 320°C a uma taxa de 20°C  $\text{min}^{-1}$  por 5 min [rampa 2]). O modo de injeção foi *vent* utilizando entre 1 e 8  $\mu\text{L}$  (ajuste de cerca de 200-300 ng da amostra para análise na coluna) com uma coluna capilar Agilent VF-1ms 60m x 0,25mm x 0,5  $\mu\text{m}$ . He foi utilizado como gás de arraste. Padronização externa (alcano *n*- $\text{C}_{27}$ , padrão do Laboratório de Biogeoquímica Arnt Schimmelmann – Universidade de Indiana). A razão D/H foi quantificada e calibrada com uma coinjeção com padrão de referência (*Vienna Standard Mean Ocean Water*, VSMOW) e os valores de  $\delta\text{D}$ -alquenonas são reportados em ‰ relativo a este padrão de referência. As amostras foram injetadas em duplicatas, desvio padrão  $\leq 2\text{‰}$ .

### 3.2.4. $^{14}\text{C}$ -ALQUENONAS

A determinação de  $^{14}\text{C}$ -Alquenonas foi aplicada em camadas sedimentares selecionadas dos dois testemunhos (três amostras de cada) de forma a abranger diferentes tempos de deposição do sedimento. Apesar destes resultados não serem objeto de discussão desta tese (os dados da cronologia das alquenonas não é apresentado neste estudo), a aplicação da metodologia de isolamento das alquenonas para análise de composição isotópica específica inédita em amostras da SEBCM é apresentada em um capítulo dedicado a este tema no *Capítulo 4*.

### 3.2.5. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO E MAJORITÁRIOS

A análise de fluorescência de raio-X foi usada para investigar o comportamento das fases minerais nas amostras e a técnica apresenta vantagens por utilizar a amostra no sedimento total e preparação da amostra menos complexa. Foram selecionadas 51 amostras (25 amostras no testemunho RJ-1501 e 26 no RJ-1502) para análise de elementos traço e majoritários, determinados por fluorescência de raio-X (XRF, Axios PANalytical®) no Instituto de Geoquímica e Petrologia, ETH-Zurique conforme protocolo padrão do laboratório. As amostras foram secas a 60 °C, maceradas até pulverização em grau de ágata e secas ao longo de uma noite (12h) a 110 °C. Aproximadamente 1,5 g são pesadas em balança analítica (0,01 mg) e aquecidas a 1050 °C por 2h, resfriadas por 10 min e pesadas novamente. Estes dados de perda de massa por ignição são calculados (*loss on ignition*, LOI) para correção das quantidades finais. Cada amostra foi misturada a tetraborato de di-lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , Merck KGaA) em uma exata razão 1:5 (0,01 mg). Após a homogeneização da amostra com  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  no grau de ágata e a mistura é inserida em cadinhos de platina-ouro. As cápsulas de vidro das amostras foram obtidas a partir da fusão e homogeneização completa foi realizada em um dispositivo de rotação Claisse M4® *fluxer*. As determinações dos elementos foram feitas por um espectrômetro de fluorescência de comprimento de onda dispersivo de raio-X (WD-XRF, Axios, PANalytical®) equipado com cinco cristais de difração. As cápsulas dos padrões de acompanhamento analítico contêm óxidos, carbonatos, fosfatos, cloretos e fluoretos em várias proporções.

### 3.2.6. INSPEÇÃO DO MATERIAL ( $\geq 150 \mu\text{m}$ ) ATRAVÉS DE IMAGENS

Vinte e seis camadas sedimentares (RJ-1501: 2,5; 3,3; 4,1; 9,2; 12,8; 20,0; 23,1; 27,7; 31,8; 38,1 e 42,4 cal ka AP e RJ-1502: 7,1; 9,9; 11,3; 18,2; 19,8; 25,1; 27,9; 32,2; 38,2; 43,6; 47,9; 55,8; 58,5; 65,6 e 68,4 cal ka AP) peneiradas ( $\geq 250 \mu\text{m}$ ) foram fotografadas com câmera digital equipada com binocular (ZEN® 2012) no Departamento

de Ciências da Terra, Instituto de Geologia, ETH-Zurique. A vídeo-câmera é anexada a uma *framegrabber* que disponibiliza as figuras na tela do computador. A definição das configurações das imagens e inspeção das amostras foi realizada com utilização do programa Snap-209. As imagens adquiridas estão apresentadas no *Material Suplementar MS-3*.

### 3.2.7. DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS EM FORAMINÍFEROS PLANCTÔNICOS E BENTÔNICOS

As determinações da composição isotópica de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) foram realizadas em carapaças de espécimes de foraminífero planctônico *Globigerinoides ruber* [white] nos dois testemunhos (RJ-1501 e RJ-1502) e foraminífero bentônico *Cibicides wuellerstorfi* no testemunho (RJ-1502). Cerca de 10 mL de sedimento das amostras de foraminíferos foram peneiradas em duas malhas: 63  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$  e triadas manualmente. A triagem de *G. ruber* [white] monoespecífica das amostras do testemunho RJ-1501 foi realizada no Laboratório de Bioindicadores Ambientais do IO-USP (orientação da Prof. Silvia Helena de Mello e Sousa) e do testemunho RJ-1502 no Centro de Estudos do Mar da UFPR (orientação da Prof. Renata Hanae Nagai). A triagem de *C. wuellerstorfi* das amostras do testemunho RJ-1502 foi realizada no LabMAM da PUC-Rio. A determinação de baixas contribuições dos isótopos  $^{18}\text{O}$  e  $^{13}\text{C}$  é feita através da utilização das razões com seus respectivos elementos mais abundantes na amostra: e os valores são expressos em relação a um padrão (*Vienna Pee Dee Belemnite*, VPDB) e a diferença entre a amostra e o padrão é o valor apresentado nas equações 1 e 2 respectivamente nas determinações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ . Os valores são expressos em unidades por mil (‰).

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}} * 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}} * 1000 \quad (\text{Eq. 2})$$

As análises de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  nas testas de foraminíferos foram executadas no Laboratório do Grupo Climatologia do ETH-Zurique. Cerca de 5-10 de carapaças foram pesadas em vials de vidro apropriados para serem injetados no sistema automático Kiel IV Thermo Fisher Scientific® (dispositivo automático de obtenção de  $\text{CO}_2$  do carbonato analisado) para as análises dos isótopos de oxigênio e carbono. O Kiel IV carbonato foi

acoplado a um espectrômetro de massa Thermo Fisher Scientific® Delta V Plus. O carbonato das amostras foi dissolvido a vácuo com gotejamento de ácido fosfórico 103% a temperatura de 70°C e transferido para o espectrofotômetro de massas. As massas foram calibradas com padrões internacionais MS2 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 2,13\text{‰}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = 1,81\text{‰}$ ,  $n = 14$ ) e ISOLAB B ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -10,20\text{‰}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -18,59\text{‰}$ ,  $n = 4$ ) e todos os resultados foram reportados pela notação delta convencional em relação ao padrão VPDB. Os desvios-padrão foram de  $^{13}\text{C} = 0,041\text{‰}$  e  $\delta^{18}\text{O} = 0,061$  para o padrão MS2 e  $^{13}\text{C} = 0,039\text{‰}$  e  $\delta^{18}\text{O} = 0,076$  para o padrão ISOLAB B.

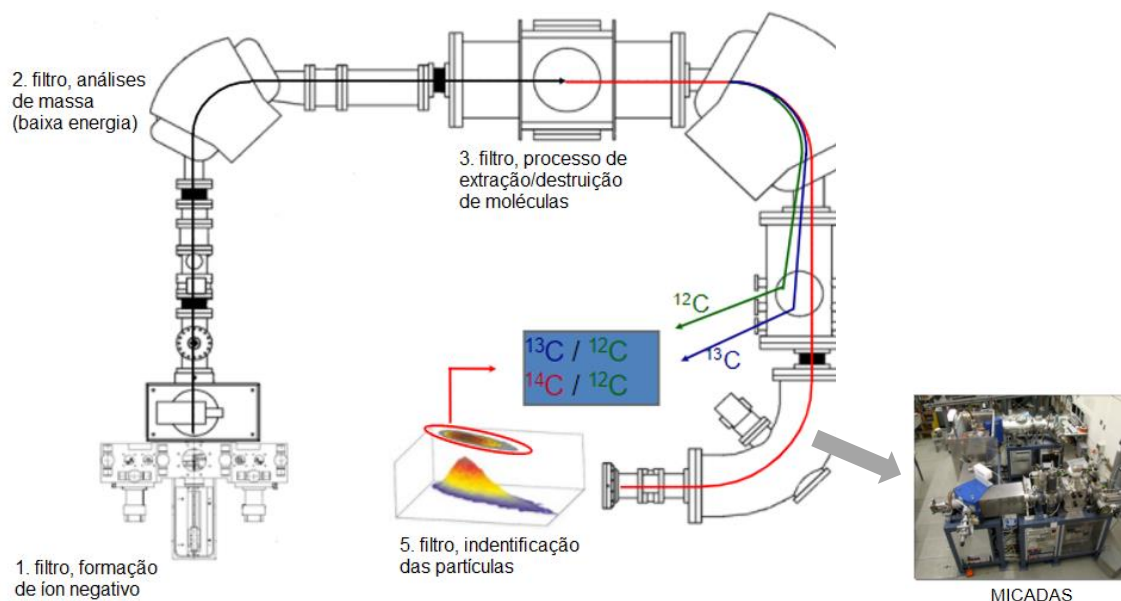
### 3.2.8. DETERMINAÇÃO DE RADIOCARBONO EM FORAMINÍFEROS PLANCTÔNICOS

A determinação de  $^{14}\text{C}$  em foraminíferos planctônicos *G. ruber* foi a ferramenta utilizada para desenvolvimento do modelo de idade dos dois testemunhos. Foram usados espécimes de foraminíferos planctônicos *Globigerinoides ruber* ([white] e [pink]) e *Globigerinoides sacculifer*. Para a triagem das testas de foraminíferos, cerca de 10 mL de sedimento foi peneirado ( $> 150 \mu\text{m}$ ). 10 amostras do testemunho RJ-1501 e sete amostras do testemunho RJ-1502 foram triadas para a determinação de radiocarbono e de cada amostra foram subamostradas cerca de 50 espécimes de testas de foraminíferos no LabMAM da PUC-Rio. Após selecionadas, as amostras foram analisadas através da técnica radiométrica obtida por espectrometria de massa com aceleradores em  $^{14}\text{C}$  (AMS, *Accelerator Mass Spectrometry* MICADAS) no laboratório *Ion Beam Physics* no ETH Zurich na Suíça. A técnica utilizada é capaz de medir baixas concentrações de  $^{14}\text{C}$  devido as altas energias empregadas no acelerador de partículas e aos analisadores de massa magnéticos e eletrostáticos. O *mini carbon dating system* (MICADAS) funciona desde 2007 (Synal et al., 2007), possui dimensões de  $2,5 \times 3 \text{ m}^2$  e é baseado em uma unidade de aceleração com isolamento a vácuo que usa uma fonte de alimentação de 200 kV para gerar campos de aceleração em uma configuração sequencial (*tandem*). No módulo final de alta energia, íons no estado de carga 1+ são selecionados e moléculas interferentes de massa 14 uma são destruídas através de múltiplas colisões (Figura 3.2).

Em 2010, Wacker e coautores apresentaram uma avaliação sobre a rotina de análises de radiocarbono com MICADAS ao longo de dois anos, que confirmou a medição de forma reprodutiva, com precisão de rotina de 3-4‰ na medição de mais de 4000 amostras sólidas e 1000 amostras gasosas. As medidas de  $^{14}\text{C}$  no MICADAS são feitas em bateladas de 20 amostras, incluindo 3 padrões e 2 brancos. Nos dados são aplicadas as seguintes etapas: subtração do valor de *background* molecular baseado na medida do  $^{13}\text{C}_\text{H}$ , subtração do branco, correção do fracionamento utilizando a medida



de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ), e normalização dos padrões. A partir da natureza exponencial de decaimento radioativo, as idades podem ser expressas em idade convencional de radiocarbono (Stuvier and Polach, 1977) e que podem ser transformadas em idades calibradas, que consideram as múltiplas influências dos níveis de  $^{14}\text{C}$  do passado atmosférico, dentre os quais atividade solar, campo magnético e ciclagem de carbono (Reimer et al., 2013).



**Figura 3.2.** Sistema do AMS MICADAS do ETH Zurich utilizado para análise de radiocarbono nas amostras de foraminíferos planctônicos. Fonte: ETH Zurich, 2018, adaptado.

### 3.3. GEOCRONOLOGIA E DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE IDADE

#### 3.3.1. GEOCRONOLOGIA

*A partir da análise de radiocarbono em foraminíferos planctônicos*

Os resultados das idades de  $^{14}\text{C}$  foram calibrados utilizando a curva marinha de calibração recomendada como média oceânica Marine13 (Reimer et al., 2013) em combinação com a correção regional de  $28 \pm 52$  ( $\Delta R$  para região costeira da cidade de Santos determinado por Alves et al., 2015). O modelo de idade apresentado neste trabalho foi calibrado com o programa OxCal® v4.3.2 (27/03/2017), que é um software livre (disponível online <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal/OxCal.html>) e permite gerar um código Chronological Query Language (CQL2) para o estágio de análise (Bronk Ramsey, 1994). Foi utilizado uma taxa de interpolação de 0,5 na função do modelo deposicional.

### *A partir da interpolação da análise de isótopos de oxigênio em foraminíferos bentônicos*

O *modelo* de idade para períodos de tempo mais antigos que a datação com radiocarbono (50 mil anos, testemunho RJ-1502) foi desenvolvido a partir da interpolação dos dados de isótopos de oxigênio em foraminíferos bentônicos. Assim, além da datação  $^{14}\text{C}$  nas amostras do testemunho RJ-1502, o modelo de idade foi composta pela integração de dados de  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminíferos bentônicos *C. wuellerstorfi* (Paillard et al., 1996) em que o software Analyseries® foi utilizado para comparar a curva de  $\delta^{18}\text{O}_{C.wuellerstorfi}$  de referência.

#### 3.3.2. DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE IDADE

A seguir estão apresentados os resultados dos modelos de idade adquiridos nos registros sedimentares RJ-1501 e RJ-1502. A resolução dos testemunhos (3 cm de profundidade das camadas sedimentares) possibilitou uma resolução média de 306 anos ( $\pm 261$  anos; entre 98 e 1556 anos) para RJ-1501 e 523 anos ( $\pm 357$  anos; entre 162 e 2677 anos) para RJ-1502. Os resultados de radiocarbono não indicaram inversão da idade em ambos os testemunhos.

##### *Idade do Testemunho RJ-1501*

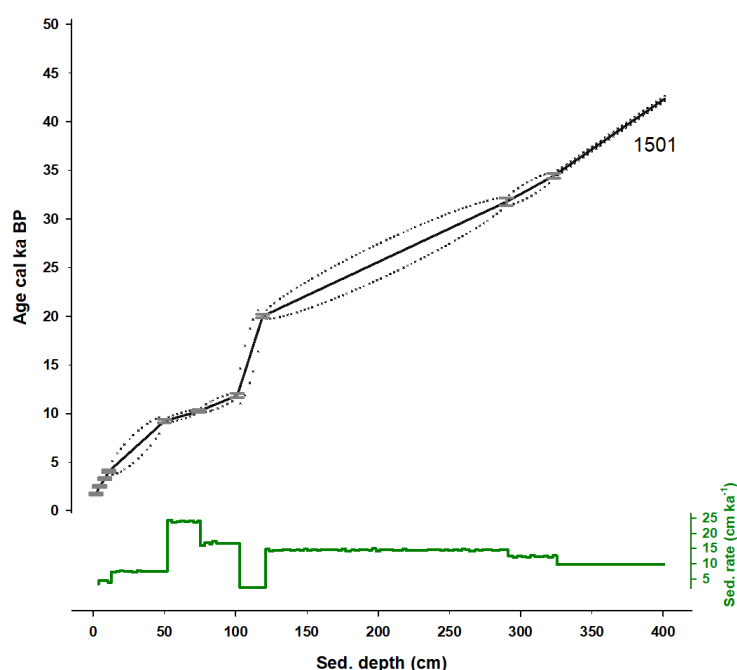
As *camadas* selecionadas para determinação de radiocarbono do testemunho RJ-1501 estão exibidos na [Tabela 3.1](#). O gráfico da curva calibrada (curva marinha Marine13 por Reimer et al. (2013)) gerada para o testemunho e o resultado do modelo de idade do testemunho RJ-1501 estão apresentadas nas [Figura 3.3](#) em que é demonstrado que o registro sedimentar representa os últimos 42,39 ka, em que a camada sedimentar de 401 cm configura a base do testemunho (idade mais antiga) e a camada de 2 cm configura o topo do testemunho com 1,73 cal ka AP.



**Tabela 3.1.** Datações  $^{14}\text{C}$  e idades calibradas obtidas no testemunho RJ-1501.

Prof. Sedimentar <sup>1</sup> (cm)	Espécies Foraminíferos	Idade Radiométrica $^{14}\text{C}$ (anos AP)	$\pm 1\sigma$ error (anos AP)	Idade Radiométrica Calibrada (cal. anos AP)	$\pm 1\sigma$ error (anos AP)
2	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	2168	65	1727	107
5	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	3347	118	3272	120
8	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	3367	68	3288	107
11	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	4078	66	4061	127
50	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	8649	141	9239	180
74	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	9426	84	10242	134
101	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	10614	83	11858	230
119	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	17050	126	20019	189
290	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	28270	282	31782	384
323	<i>G. ruber</i> e <i>G. sacculifer</i>	30927	280	34439	254

<sup>1</sup>representa o valor da profundidade sedimentar média arredondada da respectiva camada sedimentar (exemplo: camada 0-3 cm = 2; 3-6 cm = 5; etc).



**Figura 3.3.** Profundidade sedimentar versus modelo de idade e taxa de sedimentação para o testemunho RJ-1501 (linha contínua preta: idades calibradas; linhas pontilhadas:  $\pm 1\sigma$  error; barras cinza:  $\pm 1\sigma$  error nas amostras com análise de  $^{14}\text{C}$ ; linha verde: taxa de sedimentação).

#### Idade do Testemunho RJ-1502

As camadas selecionadas para análise de  $^{14}\text{C}$  no testemunho RJ-1502 estão exibidas na [Tabela 3.2](#). Assim como desenvolvido para o testemunho RJ-1501, o gráfico da curva calibrada (curva marinha Marine13) foi também gerado para o testemunho RJ-1502 ([Figura 3.4](#)).

Tabela 3.2. Datações <sup>14</sup>C e idades calibradas obtidas no testemunho RJ-1502.

Prof. Sedimentar <sup>1</sup>	Espécies Foraminíferos	Idade Radiométrica <sup>14</sup> C	± 1σ error	Idade Radiométrica Calibrada	± 1σ error
(cm)		(anos AP)	(anos AP)	(cal. anos AP)	(anos AP)
26	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	15418	111	18188	158
38	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	16813	117	19795	166
41	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	18392	129	21670	202
65	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	21259	153	25027	254
116	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	26638	347	30414	357
185	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	34791	413	39039	467
245	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	49358	597	49501	679

<sup>1</sup>representa o valor da profundidade sedimentar média arredondada da respectiva camada sedimentar (exemplo: camada 0-3 cm = 2; 3-6 cm = 5; etc).

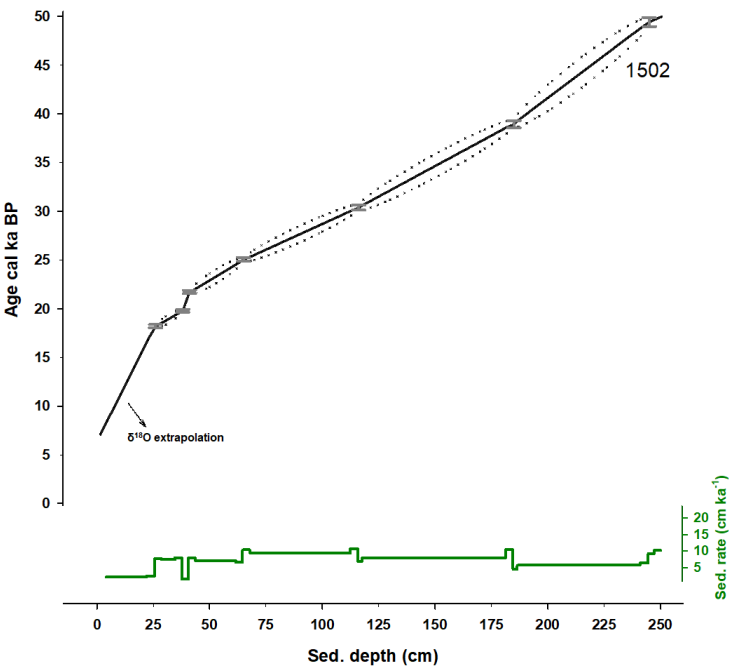
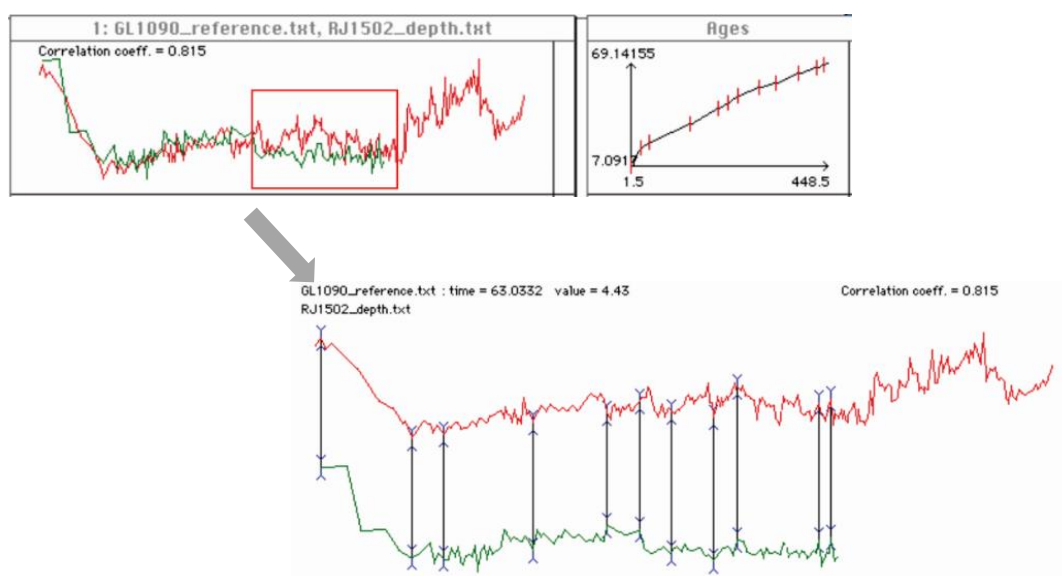


Figura 3.4. Profundidade sedimentar versus modelo de idade e taxa de sedimentação para o testemunho RJ-1502 (linha contínua preta: idades calibradas; linhas pontilhadas: ± 1σ error; barras cinza: ± 1σ error nas amostras com análise de <sup>14</sup>C; linha verde: taxa de sedimentação).

Além da datação <sup>14</sup>C das sete amostras, o modelo de idade do RJ-1502 foi composto pela comparação de dados de δ<sup>18</sup>O de foraminíferos bentônicos *C. wuellerstorfi* com uma curva de δ<sup>18</sup>O<sub>C. wuellerstorfi</sub> de referência, a cronologia do registro GL-1090 (Santos et al., 2017) para idades superiores a 50 mil anos, respectivamente a camada sedimentar de 250 cm. Este testemunho de referência foi escolhido por apresentar correlação significativa com o stack global LR04 (Lisiecki & Raymo, 2005) e

por estar localizado na região da SEBCM, o que possibilita minimizar os desvios regionais. As camadas sedimentares escolhidas (*tie points*) para extrapolação do modelo de idade a partir da análise temporal do software Analyseries® estão apresentadas [Figura 3.5](#) (2 cm: 7.092; 293 cm: 54.292  $\pm$  827 cal anos AP; 332 cm: 57.156  $\pm$  851 cal anos AP; 422 cm: 66.921  $\pm$  803 cal anos AP; e 440 cm: 68.401  $\pm$  758 cal anos AP). O coeficiente de correlação entre os testemunhos GL-1090 e RJ-1502 é  $R = 0,82$ ; com cobertura de aproximadamente 70.000 cal anos AP.



**Figura 3.5.** Definição dos *tie points* para teste de extrapolação do modelo de idade do testemunho RJ-1502, software Analyseries®.

O período entre 70 e 50 cal ka AP, não compreendidos na janela do  $^{14}\text{C}$ , não foram discutidos nos capítulos da tese devido às dificuldades de selecionar pontos de comparação (*tie points*) com os dados de referência (LR04 e GL-1090, apresentado na [Figura 3.5](#)) que ocasionou incertezas na cronologia. A [Figura 3.6](#) apresenta comparações gráficas entre os registros da composição isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminíferos (planctônicos e bentônicos) das curvas globais de referência LR04 (Lisiecki & Raymo, 2005) e LS16 (Lisiecki & Stern, 2016) e também de escala regional GL-1090 (Santos et al., 2017) com os resultados dos modelos de idade dos testemunhos RJ-1501 ([Figura 3.6a](#)) e RJ-1502 ([Figura 3.6a](#)), que confirma a eficiência do desempenho dos modelos desenvolvidos ( $\leq 50$  cal ka AP). A dificuldade em selecionar *tie points* para a faixa entre 70-50 ka cal AP pode ser verificada na ausência de inflexão da curva do RJ-1502 neste período, que desvia da curva de GL-1090 ([Figura 3.7](#)).

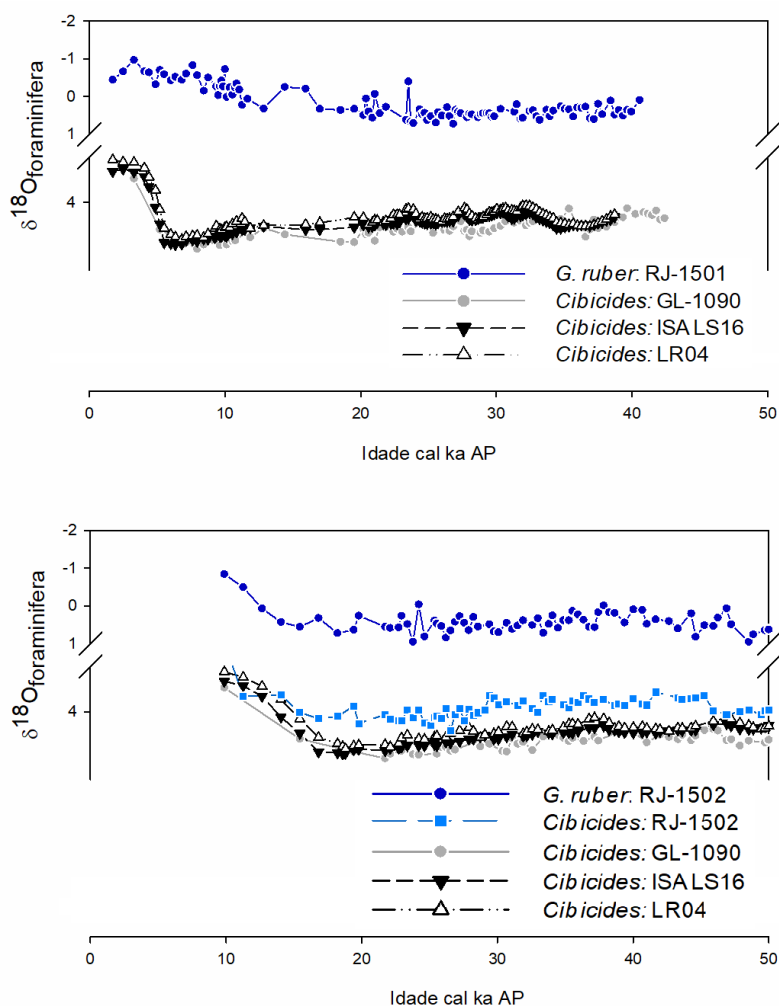


Figura 3.6. Comparações das reconstruções das curvas de isótopo de oxigênio de foraminíferos entre as amostras (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502 e registros de referência de escala global LR04 (Lisiecki & Raymo, 2005) e LS16 (Lisiecki & Stern, 2016) e regional GL-1090 (Santos et al., 2017).

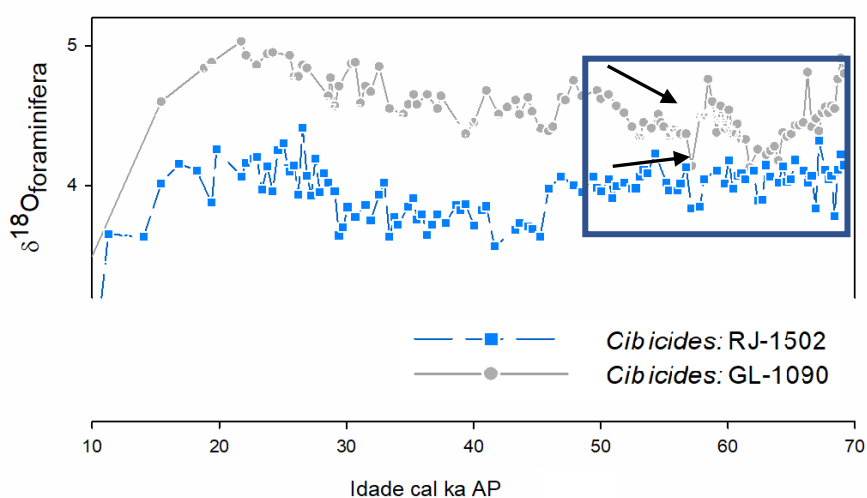


Figura 3.7. Comparações das reconstruções entre 70-50 ka cal AP das curvas de isótopo de oxigênio de foraminíferos entre as amostras RJ-1502 e registro de referência de escala regional GL-1090 (Santos et al., 2017).

## PARTE II

### CAPÍTULO 4

#### ISOLAMENTO DE ALQUENONAS DA FRAÇÃO LIPÍDICA EM SEDIMENTOS DO TALUDE SUDESTE BRASILEIRO

*Texto referente ao artigo publicado na Revista Virtual de Química  
(Rev. Virtual Quím. 2019, 11(1), 364-377)*

por LETICIA G. LUZ<sup>1</sup>, BLANCA AUSIN<sup>2</sup>, NEGAR HAGHIPOUR<sup>2</sup>, TIMOTHY I. EGLINTON<sup>2</sup>, RENATO S. CARREIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LabMAM/Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio),  
Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>Department of Earth Science, Geological Institute, ETH Zürich, Zürich, Switzerland

## CAPÍTULO 4. ISOLAMENTO DE ALQUENONAS DA FRAÇÃO LIPÍDICA EM SEDIMENTOS DO TALUDE SUDESTE BRASILEIRO

### 4.1. INTRODUÇÃO

Cetonas insaturadas de cadeia longa ( $C_{36}$ - $C_{39}$ ), as alquenonas, são biomarcadores moleculares. Alquenonas são uma classe de lipídios produzidos exclusivamente por microfitoplâncton calcário, os cocolitoforídeos presentes na superfície dos oceanos. Estes organismos produzem metil e etil cetonas as quais a quantidade de duplas ligações podem fornecer um indicador da temperatura das águas em que os organismos vivem (Brassell et al., 1986). As alquenonas são comumente empregadas como paleotermômetro através da utilização da relação entre as moléculas  $C_{37}$  com duas ou três insaturações, que permanecem preservadas em sedimentos marinhos. Este é o chamado índice de insaturação das alquenonas ou  $U_{37}^{K'}$  utilizado para determinar a história da temperatura da superfície da água (TSM) (Prah1 & Wakeham, 1987). Além disso, experimentos com cultura de espécies de algas produtoras de alquenonas mostram que o fracionamento isotópico do hidrogênio ( $\delta D_{\text{alquenonas}}$ ) é dependente da salinidade e da taxa de crescimento das algas produtoras e por isso a  $\delta D_{\text{alquenonas}}$  aparece como uma ferramenta para a reconstrução da salinidade (*proxy* de paleosalinidade) da superfície do mar (SSM) (Schouten et al., 2006).

As metodologias utilizadas para a determinação de *proxies* moleculares lipídicos normalmente utilizam extração orgânica, fracionamento e quantificação por cromatografia líquida ou gasosa e/ou espectrometria de massa. Análises combinadas de lipídios marcadores e suas assinaturas isotópicas fornecem uma nova dimensão das fontes e da informação paleoambiental (Pearson et al., 2001; Ingalls & Pearson, 2005). A partir dos anos 2000, houve um o desenvolvimento das técnicas de análise de isótopos de compostos específicos (CSIA, *Compound-Specific Isotope Analysis*) e possibilita análises de  $\delta D$ ,  $\delta^{13}C$  e  $\Delta^{14}C$  em marcadores orgânicos moleculares presentes em amostras naturais (Pearson & Eglinton, 2000; Ingalls & Pearson, 2005; Sessions, 2006).

A cerca de setenta anos, cientistas demonstraram que os raios cósmicos reagem com o nitrogênio ( $^{14}N$ ) da atmosfera e substituem um nêutron por um próton para produzir radiocarbono ( $^{14}C$ ) (Sessions, 2006). Na atmosfera o radiocarbono combina com o dióxido de carbono e o  $^{14}CO_2$  formado e se distribui de forma uniforme. Os seres

autotróficos incorporam o  $^{14}\text{CO}_2$  em seu tecido na forma de proteínas, carboidratos, DNA e lipídios e assim o teor de radiocarbono nos organismos possui a mesma idade da sua fonte de dióxido de carbono. Após a morte, o único processo que afeta o teor de  $^{14}\text{C}$  no tecido dos organismos é o decaimento radioativo (Libby, 1946). Análises de radiocarbono de lipídios individuais (alquenonas, ácidos graxos, alcanos, álcoois, cetóis, dióis, hopanóis, esteróis) em sedimentos marinhos, solos e aerossóis podem ser utilizadas para determinação da origem dos biomarcadores e fornecer aos pesquisadores indicadores de quando e como um determinado organismo ou todo ecossistema vivia no passado (Ingalls & Pearson, 2005; Bradley, 2015). A datação por radiocarbono ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) é a ferramenta mais utilizada para determinação da idade de sedimentos do Quaternário Superior em estudos de variações climáticas, aplicada tradicionalmente em carapaças calcárias de foraminíferos presentes nos sedimentos (Bradley, 2015).

Em compostos-específicos, as determinações de  $\Delta^{14}\text{C}$  podem ser utilizados para determinar as fontes de carbono usadas por um organismo, a idade aparente do reservatório que fornece esta fonte e transporte lateral. Análise simultânea de  $\text{U}_{37}^{\text{K}'}$  e  $^{14}\text{C}$  nas alquenonas de um mesmo testemunho sedimentar, por exemplo, é capaz de determinar a origem do lipídio marcador e também avaliar os caminhos metabólicos do organismo fonte e em escala global, pode fornecer informações da sua contribuição para o ciclo global do carbono (Farrimond et al., 1986; Pearson & Eglinton, 2000). O avanço da técnica radiométrica obtida por espectrometria de massa com aceleradores em  $^{14}\text{C}$  (AMS, *Accelerator Mass Spectrometry*) permitiu a datação de biomarcadores individuais por radiocarbono (Pearson et al., 2001; Ingalls & Pearson, 2005; Ohkouchi et al., 2005). Uma vez que a quantidade de carbono orgânico em sedimentos marinhos varia tipicamente entre 0,1-5,0 % de peso seco, o isolamento dos compostos orgânicos específicos (como as alquenonas) para análise de radiocarbono em quantidade e com pureza apropriada torna-se limitante na geração de dados robustos e precisos.

As alquenonas, assim como os demais compostos lineares, podem ser isoladas das moléculas ramificadas e cíclicas através da adsorção seletiva pela formação do aduto de ureia (Morris et al., 1967; van Soelen et al., 2014). Essa é uma técnica útil, devido utilizar uma baixa carga térmica e possuir uma alta eficiência de separação. Além disso, o aduto pode ser desfeito de forma simples através da adição de água (Swern, 1964; Nwadinigwe et al., 1994; Yan et al., 2015). No início dos anos 1960, a utilização de nitrato de prata na sílica-gel já se mostrava como ferramenta em análises cromatográficas para separação de lipídeos e outros compostos. A interação dos íons  $\text{Ag(I)}$  com a dupla ligação de lipídeos insaturados forma um complexo reversível, que

devido as características eletrônicas (disponibilidade e densidade dos elétrons nos orbitais) é possível separar os compostos de acordo com o número, geometria e posição da dupla ligação (Nikolova-Damyanova et al., 1996).

A pesquisa apresenta os resultados do procedimento de isolamento e da integridade das alquenonas de forma inédita para amostras de testemunhos sedimentares da margem continental sudeste do Brasil, região reconhecidamente sujeita a variações oceanográficas e climáticas durante transições temporais como entre períodos glaciais-interglaciais (Mahiques et al., 2010). A partir das alquenonas isoladas, os dados de radiocarbono deste composto específico podem ser usados na avaliação histórica dos processos deposicionais e das mudanças climáticas em escala regional.

## 4.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 4.2.1. AMOSTRAGEM DA MATRIZ DE ANÁLISE

Dois testemunhos sedimentares foram coletados no talude continental sudeste brasileiro, estações 1501 (latitude: 23°58'14,3"S, longitude: 43°06'35,1"W, profundidade de coluna d'água: 328 m) e 1502 (latitude: 24°32'57,6"S, longitude: 42°55'42,9"W, profundidade de coluna d'água: 1598 m). A amostragem do sedimento foi realizada em junho de 2015, a bordo do R/V Inspector II com testemunhador de pistão (barrilete externo de aço de 6 m, diâmetro interno de 16 polegadas, tubo de polipropileno transparente). As camadas sedimentares foram seccionadas a cada 3 cm de profundidade sedimentar e acondicionadas em frascos de alumínio previamente descontaminados (450°C, 12 h).

As amostras selecionadas para o isolamento das alquenonas foram 1-09, 1-75 e 1-324 do testemunho 1501 e 2-66, 2-117 e 2-180 do testemunho 1502 (Tabela 4.1). Além da necessidade de uma quantidade mínima de alquenonas isoladas de 10,0 µg (sensibilidade instrumental para medição de carbono radioativo <sup>14</sup>C), o critério de seleção das camadas sedimentares foi realizado de forma a abranger diferentes períodos de tempo de deposição do material. A determinação das idades das camadas sedimentares (Tabela 4.1) foi baseada na análise de radiocarbono de espécimes de foraminíferos planctônicos, em que os resultados foram calibrados utilizando a curva marinha de calibração Marine13 (Reimer et al., 2013) recomendada como média oceânica em combinação com a correção regional (Alves et al., 2015).



**Tabela 4.1.** Informações das camadas sedimentares selecionadas para o isolamento das alquenonas: idades (anos AP), profundidades sedimentares (cm) e massas de sedimento (gp.s).

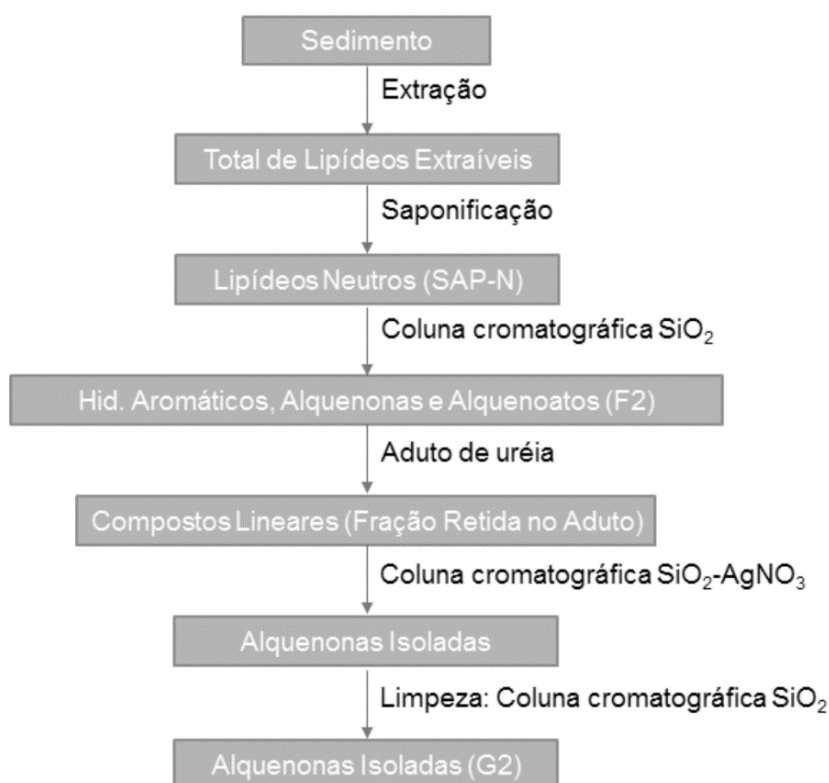
Amostra	Testemunho	Idade (anos AP) <sup>a</sup>	Camada Sedimentar (cm)	Massa de sedimento (gp.s.) <sup>b</sup>
1-09	1501	3288	6-9	54,6
1-75	1501	10242	72-75	86,6
1-324	1501	34440	321-324	112,0
2-66	1502	25059	63-66	57,6
2-117	1502	30374	114-117	50,7
2-180	1502	38232	177-180	34,5

<sup>a</sup> Idade em anos AP (antes do presente), a partir de <sup>14</sup>C de foraminíferos planctônicos.

<sup>b</sup> Massa de sedimento em gp.s (gramas de peso seco).

#### 4.2.2. EXTRAÇÃO, SAPONIFICAÇÃO (SAP-N) E FRACIONAMENTO (F2)

A [Figura 4.1](#) exibe o esquema analítico usado no isolamento das alquenonas, adaptado do método proposto por Ohkouchi, em 2005 ([Ohkouchi et al., 2005](#)). Todos os solventes orgânicos usados foram de alta pureza (grau pureza de pesticida), dedicados a atender à exigência analítica necessária. As massas liofilizadas das seis amostras de sedimento selecionadas estão apresentadas na [Tabela 4.1](#). Após a liofilização, as amostras foram extraídas com a utilização de um extrator ASE (*Accelerated Solvent Extraction*, 3 ciclos de 20 mL de solvente, tempo total de extração de 11 minutos) com Diclorometano/Metanol (DCM/MeOH, 9:1, v/v) no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). No Grupo de Biogeociências do Instituto Federal de Tecnologia da Universidade de Zurique (ETH, Suíça), os extratos do total de lipídios extraíveis foram evaporados em um rotavapor (Buchi® R-300) e com solução de KOH 0,1 M (Sigma-Aldrich®, p.a., ≥86%) em MeOH:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v, 3 mL, 85°C, 2h, ausência de ar). O pH (> 12) foi verificado no final do aquecimento.



**Figura 4.1.** Esquema de análise para isolamento das alquenonas em sedimentos marinhos. Fonte: adaptado de Ohkouchi et al. (2005), adaptado. Sequência dos extratos produzidos nas etapas analíticas a partir do sedimento bruto: (1) Total de Lipídeos Extraíveis (TLE, etapa de extração); (2) Fração de Lipídeos Neutros (SAP-N, etapa de saponificação); (3) Fração de hidrocarbonetos aromáticos, alquenonas e alquenoatos (F2, etapa de cromatografia de coluna aberta SiO<sub>2</sub>); (4) Fração de compostos lineares (Fração retida no aduto, etapa de aduto de ureia); e (5) Fração de alquenonas isoladas (G2, etapa de cromatografia de coluna aberta SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub>).

Foi realizada extração líquido-líquido com Hexano (3 x 1 mL) para obtenção da fração de lipídeos neutra (SAP-N). A SAP-N foi separada em 3 frações através de cromatografia de coluna aberta (6 mm x 4 cm) de sílica gel (Sigma-Aldrich®, grau alta pureza, 200-425 mesh) desativada (H<sub>2</sub>O 5%). Essas frações foram: Hidrocarbonetos alifáticos (F1); cetonas e hidrocarbonetos aromáticos (F2); e esteróis e álcoois (F3). Elas foram eluídas, respectivamente, com Hexano (4 mL), Hexano/DCM (2:1 v/v, 4 mL) e DCM/MeOH (1:1 v/v, 4 mL), respectivamente. A fração F2 foi utilizada na realização das etapas posteriores de isolamento das alquenonas como descrito nos itens a seguir.

#### 4.2.3. ETAPAS DE ISOLAMENTO DE ALQUENONAS (FRAÇÃO G2)

##### *Separação de compostos lineares: Aduto de Ureia*

A separação dos compostos lineares com configuração *cis* dos cíclicos e dos ramificados foi realizada com aduto de ureia (Nwadinigwe et al., 1994). Após a redução da fração F2 sob fluxo de N<sub>2</sub>, esta foi diluída em Hexano/DCM 2:1 (4,5 mL). Uma solução de ureia (Sigma-Aldrich, p.a., ≥99,5%) em MeOH 40 mg mL<sup>-1</sup> (1,5 mL) foi adicionada gota a gota na fração F2. Para formação dos cristais, os frascos de F2 contendo ureia sofreram agitação manual (1 min), sendo acondicionados sob refrigeração (30 min) e evaporados sob fluxo de N<sub>2</sub> até secura. As etapas a partir da adição de ureia, foram realizados mais 2 vezes. Os cristais precipitados formados (que incluem alquenonas e alquenoatos) foram lavados com Hexano (10 mL, agitação 1 min, descarte do Hexano sobrenadante). Em seguida os cristais do aduto foram solubilizados em H<sub>2</sub>O ultrapura (10 mL) e na sequência, a fase orgânica (fração Retida no Aduto) foi separada através de extração líquido-líquido com Hexano (3 x 10 mL).

##### *Separação de compostos com 2 a 4 insaturações: Coluna SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub>*

A partir da fração orgânica da etapa anterior, foi realizada uma cromatografia de coluna aberta (6 mm x 4 cm) de SiO<sub>2</sub> impregnada com AgNO<sub>3</sub> (nitrato de prata em sílica gel, Aldrich Chemistry, +230 mesh, 50°C, 1h) para separação de 3 frações: compostos saturados e monoinsaturados (G1); compostos di-, tri- e tetra insaturados (G2, que inclui as alquenonas); e os compostos com maior instauração (G3) que foram eluídos com DCM (6 mL), DCM/MeOH (1:1 v/v, 4 mL), e MeOH (4 mL), respectivamente. As colunas foram cobertas para evitar a foto-oxidação do nitrato de prata ao longo do fracionamento. A fração G2 foi acondicionada em freezer até a limpeza e preparação para medição radioisotópica.

##### *Limpeza da Fração G2*

Em todos os casos que o período da análise radiométrica (<sup>14</sup>C) seja superior a 24h após a realização da etapa descrita no item 2.3.2, um novo fracionamento em coluna de sílica gel da fração G2 deve ser executado para remoção de possíveis impurezas (presença de interferentes que podem ser adquiridas durante armazenamento).

#### 4.2.4. MONITORAMENTO DOS COMPOSTOS POR CG-DIC

O acompanhamento dos compostos de interesse das 3 etapas do isolamento – frações F2, a Retida no Aduto e G2 – foi realizado por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC, Agilent Technologies® modelo 7890b GC system). O cromatógrafo é equipado com uma coluna capilar de 60 m x 250 µm x 0,25 µm. Para monitorar as frações, a temperatura inicial do forno foi de 50°C mantida em isoterma por 1 min e na sequência 2 rampas térmicas (até 300°C por 30 minutos e até 320°C por 5 minutos), a temperatura do detector foi de 320°C, e hidrogênio foi utilizado como gás de arraste. Para injeção, as frações de G2 foram avolumadas com Hexano:2-Propanol (99:1 v/v, 200 µL). O modo de injeção foi *splitless* (1 min) utilizando 1 a 2 µL da amostra. A identificação das alquenonas foi realizada conforme [Prahl & Wakeham \(1987\)](#) e a quantificação foi feita por padronização externa (*n*-Hexatriacontano, 11,4 ng µL<sup>-1</sup>) para evitar adição de compostos que possam interferir na determinação radiométrica. Brancos de extração foram processados em paralelo com as amostras e não identificaram picos de contaminação.

#### 4.2.5. DETERMINAÇÃO DE <sup>14</sup>C-ALQUENONAS POR AMS

A determinação dos parâmetros radioisotópicos nas amostras de alquenonas isoladas (fração G2) foi realizada através da técnica radiométrica obtida por espectrometria de massa com aceleradores em <sup>14</sup>C (AMS, *Accelerator Mass Spectrometry*) denominada sistema MICADAS (*Mini Radiocarbon Dating System*) no laboratório *Ion Beam Physics* no Instituto Federal de Tecnologia da Universidade de Zurique (ETH, Suíça). A técnica utilizada é capaz de medir baixas concentrações de <sup>14</sup>C devido as altas energias empregadas no acelerador de partículas e aos analisadores de massa magnéticos e eletrostáticos.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1. QUALIDADE DO ISOLAMENTO E RECUPERAÇÃO DAS ALQUENONAS

Um exemplo do monitoramento das frações das diferentes fases de purificação para uma das amostras analisadas (2-117) através da caracterização dos perfis cromatográficos está apresentado na [Figura 4.2](#). Dentre as alquenonas presentes nas amostras, as C<sub>37</sub>-C<sub>38</sub> foram as mais abundantes, como já caracterizadas em estudos anteriores ([Volkman et al., 1980](#); [Conte & Eglinton, 1993](#); [Müller et al., 1998](#)). As quantidades das alquenonas, em µg, a partir das massas de sedimentos marinho inicialmente extraídos estão listados na [Tabela 4.2](#).

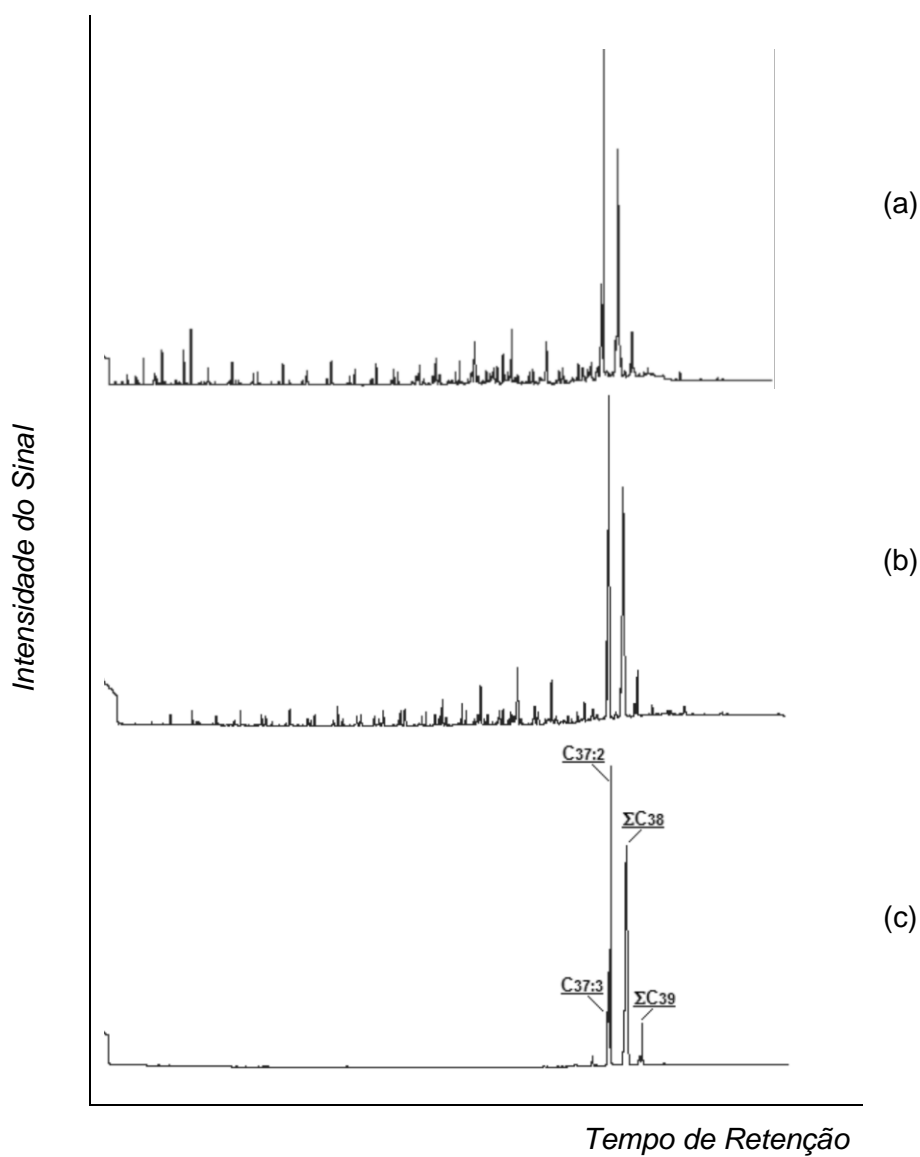
Observa-se que a fração F2, através do comportamento da linha de base de seu cromatograma (*Figura 4.2a*), apresenta muitos compostos diferentes das alquenonas (alquenoatos, aldeídos e hidrocarbonetos aromáticos). A separação dos analitos pelo aduto de ureia foi baseada na oclusão (aprisionamento) seletiva das substâncias lineares e sua eficácia consiste em uma boa recristalização e lavagem dos cristais. Apesar da presença de picos interferentes (compostos lineares) no cromatograma (*Figura 4.2b*), a alta eficiência da extração das alquenonas na fração retida na ureia pode ser confirmada pelo baixo percentual de perda das cetonas ( $< 5\%$ ,  $n = 6$ ) em relação à F2 (*Tabela 4.2*, *Figura 4.3*).

O tratamento da amostra em coluna preenchida com sílica aditivada com íons de Ag(I) mostrou-se útil na separação dos compostos orgânicos insaturados e a fração G2 (*Figura 4.2c*) apresentou alta pureza de alquenonas, com uma quantidade bastante reduzida de interferentes ( $< 2\%$ ,  $n = 6$ ). A média de recuperação global da quantidade de alquenonas foi de  $89,3\% \pm 2,4\%$  ( $n = 6$ , *Figura 4.3*). Proporcionalmente, houve uma maior perda na etapa da coluna de sílica gel impregnada com  $\text{AgNO}_3$  ( $7,0\% \pm 1,8\%$ , ver item 3.2) em comparação ao aduto de ureia ( $3,6\% \pm 0,6\%$ ). As impurezas totais nos cromatogramas foi menor que 2% em todas as amostras analisadas.

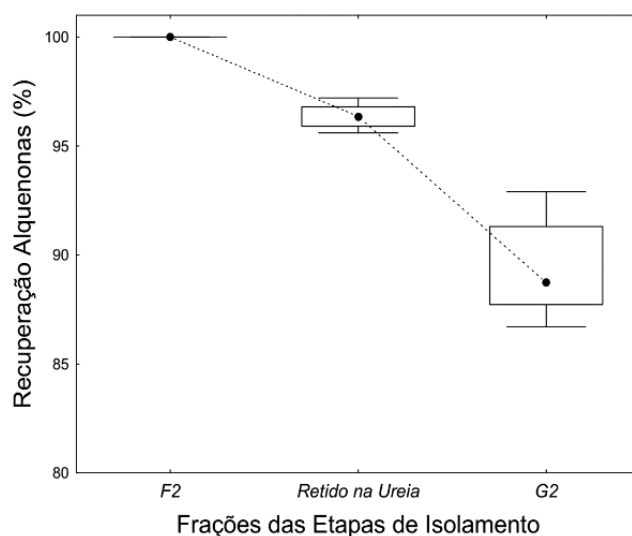
**Tabela 4.2.** Resultados das massas ( $\mu\text{g}$ ) de alquenonas C37-C39 obtidas nas etapas do isolamento.

Amostra	Massas de Alquenonas ( $\mu\text{g}$ ) Etapas de Isolamento		
	F2	Retida no Aduto	G2
1-09	13,7	13,1	12,2
1-75	17,3	16,7	16,1
1-324	39,9	38,8	36,7
2-66	60,9	58,5	55,2
2-117	34,6	33,2	30,8
2-180	22,4	21,7	19,8

F2: fração antes da etapa de isolamento; Retida no Aduto: fração retida no aduto de ureia; e G2: fração após o isolamento.



**Figura 4.2.** Exemplo de cromatogramas CG-DIC das frações obtidas nas etapas do isolamento das alquenonas (amostra 2-117): (a) F2, fração antes do isolamento; (b) fração retida no aduto de ureia e (c) G2, fração após o isolamento.



**Figura 4.3.** Variação de recuperação das alquenonas  $C_{37}$ - $C_{39}$  ao longo das etapas de isolamento (F2: fração antes do isolamento; Retido na ureia: fração retida o aduto de ureia; e G2: fração após o isolamento). Símbolo: média, caixa: percentis de 25% e 75% e linha sólida: mínimo e máximo.

#### 4.3.2. INTEGRIDADE DAS ALQUENONAS NAS ETAPAS DE ISOLAMENTO

Além de estimar a recuperação global, houve o acompanhamento da integridade das alquenonas  $C_{37}$  ( $C_{37:3}$  e  $C_{37:2}$ ) e  $C_{38}$  (somatório total) no procedimento de isolamento. Para realizar esta avaliação, este estudo utiliza 2 razões: (i) somatório da quantidade de alquenonas  $C_{37:3}$  e  $C_{37:2}$ /somatório da quantidade de alquenonas  $C_{38}$ ,  $\Sigma C_{37}/\Sigma C_{38}$ ; e (ii) cetonas  $C_{37}$  di-insaturada/somatório das cetonas  $C_{37}$  di- e tri-insaturada,  $C_{37:2}/C_{37:2} + C_{37:3}$  ou índice  $U_{37}^{K'}$  (grau de insaturação das alquenonas) desenvolvido em 1987 por [Prahl & Wakeham](#). As taxas  $\Sigma C_{37}/\Sigma C_{38}$  e  $U_{37}^{K'}$  foram determinadas tanto na fração de alquenonas isoladas (G2, fração após o isolamento), como na fração F2 (fração antes do isolamento), que é a utilizada regularmente para a determinação de índices paleoclimáticos ([Figura 4.3](#)).

Apesar de não comumente encontrado na literatura como índice histórico, a razão  $C_{37}/C_{38}$  das alquenonas tem sido utilizada em amostras ambientais e cultura de algas para indicar a distribuição do comprimento das cadeias de carbono das alquenonas e estimar se a temperatura superficial da água afeta a proporção  $C_{37}$ - $C_{38}$  ([Conte & Eglinton, 1993](#); [Yamamoto et al., 2000](#)). O procedimento de isolamento das alquenonas ocasionou uma perda relativa dos compostos  $C_{37}$  em relação aos  $C_{38}$  em todas as amostras analisadas ([Figura 4.4a](#)), em que a razão  $\Sigma C_{37}/\Sigma C_{38}$  no G2 foi de  $0,86 \pm 0,18$  ( $n = 6$ ) enquanto no F2 foi de  $1,09 \pm 0,26$  ( $n = 6$ ). Os resultados da razão  $\Sigma C_{37}/\Sigma C_{38}$  na fração G2 e F2 não revelaram uma correlação significativa para  $p < 0,05$  ( $r^2 = 0,68$ ;  $p = 0,137$ ;  $n = 6$ ), o que indica um fracionamento diferenciado entre as alquenonas  $C_{37}$  e  $C_{38}$  ao longo das etapas do isolamento.

O índice  $U_{37}^{K'}$  representa a relação entre o grau de insaturação de alquenonas  $C_{37}$  e é largamente utilizado para determinar a história da temperatura da superfície do mar (TSM) de uma dada região. Este indicador de paleotemperatura depende somente das proporções relativas das cetonas  $C_{37}$  comuns, que varia positivamente com a temperatura pois os produtores das alquenonas, principalmente os coccolitoforídeos *Emiliania huxleyi* e *Gephyrocapsa oceanica*, alteram o padrão de síntese de insaturação das cetonas de cadeia longa di-, tri- e tetra-insaturadas em função da temperatura das águas superficiais onde vivem (Volkman et al., 1980; Yamamoto et al., 2000; Beltran et al., 2011). A Figura 4.4b apresenta os resultados de  $U_{37}^{K'}$  ( $C_{37:2}/C_{37:2} + C_{37:3}$ ) e evidencia a perda preferencial das alquenonas  $C_{37:2}$  em comparação às  $C_{37:3}$  ao longo dos procedimentos de purificação, em que são observados maiores valores de  $U_{37}^{K'}$  na fração de alquenonas isoladas G2 ( $0,82 \pm 0,06$ ;  $n = 6$ ) do que na fração F2 ( $0,75 \pm 0,06$ ;  $n = 6$ ), antes das etapas de isolamento.

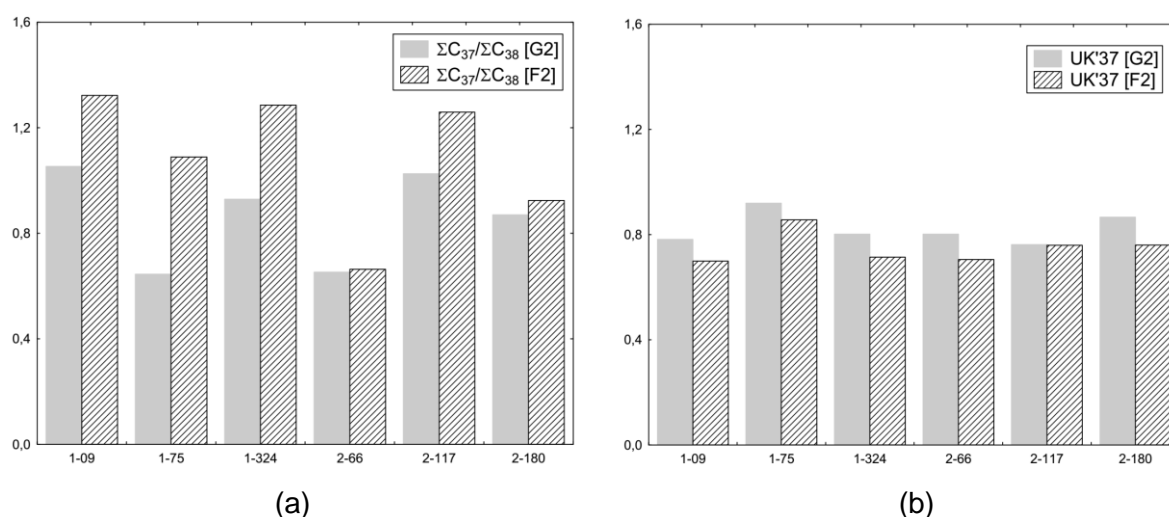
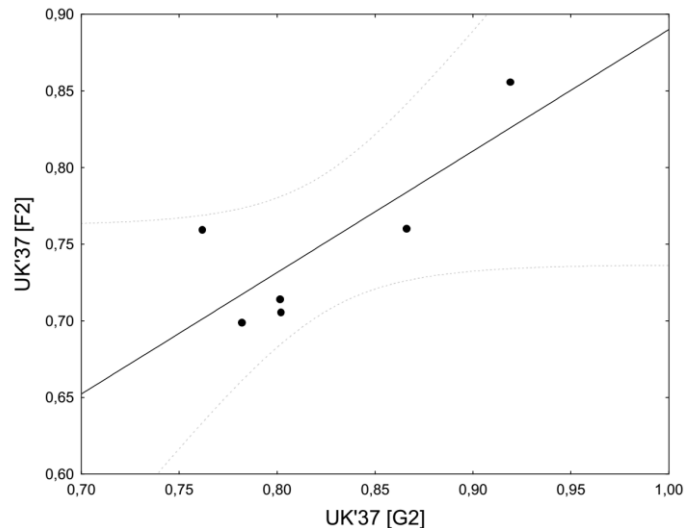


Figura 4.4. (a) Razão entre as alquenonas  $C_{37}$  e as alquenonas  $C_{38}$ ,  $\Sigma C_{37}/\Sigma C_{38}$ , e (b) Razão de alquenonas  $C_{37}$  di-insaturadas pelo somatório de cetonas  $C_{37}$  di- e tri-insaturadas,  $U_{37}^{K'}$  ( $C_{37:2}/C_{37:2} + C_{37:3}$ ), nas frações antes (F2, colunas em cinza) e após (G2, colunas com traços radiais) as etapas de isolamento.

Apesar de não conseguirmos revelar uma razão clara, é possível que as diferentes interações de densidade eletrônica entre as cetonas  $C_{37:2}$  e  $C_{37:3}$  e a variada afinidade com  $SiO_2-AgNO_3$  ocasionem este desvio. Compostos com maior número de ligações múltiplas conjugadas possuem maior afinidade pela fase estacionária devido à alta densidade eletrônica, com formação de complexos estáveis e maior retenção (Nikolova-Damyanova et al., 1996; Yan et al., 2015). A regressão linear dos dados de  $U_{37}^{K'}$  das frações G2 e F2 está exibida na Figura 4.5 e apesar do coeficiente de determinação indicar um elevado ajuste de regressão linear ( $r^2 = 0,80$ ), a correlação não se apresentou significativa para 95% dos dados ( $p = 0,058$ ). Na prática ao aplicar o cálculo da TSM



conforme a calibração de Muller e coautores (1998), há uma discrepância média de  $2,2^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  ( $0,1^{\circ}\text{C}$  a  $2,9^{\circ}\text{C}$ ) entre as frações G2 e F2, valor acima do erro padrão estimado pela equação ( $1,5^{\circ}\text{C}$ ;  $n = 370$ ). Este resultado indica que fração após o isolamento (G2) pode não ser adequada como *proxy* de paleotemperatura.



**Figura 4.5.** Relação dos valores de  $UK'_{37}$  ( $C_{37:2}/C_{37:2} + C_{37:3}$ ) determinados nas frações antes (F2) e após (G2) as etapas de isolamento. Linha sólida representa a regressão linear e linha tracejada nível de significância de 99%.

#### 4.3.3. PERFORMANCE DA MEDIÇÃO DE RADIOCARBONO

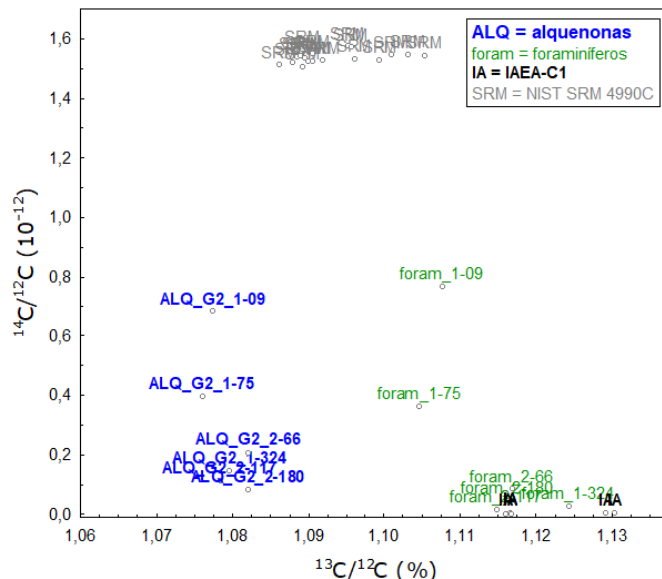
Foram utilizados dois padrões de acompanhamento da performance do sistema AMS MICADAS (ETH-Zurique) durante as determinações de  $^{14}\text{C}$  das amostras. Nos dados são aplicadas as etapas de subtração do *background* e branco e correção do fracionamento (fração moderna, Fm) utilizando a medida de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ). O padrão de ácido oxálico II (NIST SRM 4990C) é um material de referência certificado para radioatividade e foi utilizado como padrão de normalização para definição da Fm (Stuiver, 1983), em que os resultados demonstraram um erro instrumental adequado para as análises, inferior a 0,001 unidades de Fm. O padrão de material de referência IAEA-C1 (material antigo com pouca quantidade de radiocarbono) (Molnár et al., 2013) de atividade de  $^{14}\text{C}$  conhecida também foi analisado em paralelo com as amostras, e evidenciou valores aceitáveis como estimativa de branco instrumental (Tabela 4.3).

A Figura 4.6 exibe os resultados experimentais AMS MICADAS da relação entre as razões  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  das alquenonas isoladas (fração G2) e das carapaças calcárias de foraminíferos (dados não publicados) nas camadas sedimentares (1-09, 1-75, 1-324, 2-66, 2-117 e 2-180), além dos padrões descritos. Com exceção das amostras 1-09 e 1-75, as baixas razões  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  de cetonas e foraminíferos atestam a presença de carbono antigo nas demais camadas sedimentares. Comparativamente,

nestas camadas sedimentares existe maior quantidade de radiocarbono nas alquenonas (em azul, *Figura 4.6*) do que nas carapaças de foraminíferos (em verde, *Figura 4.6*). Este diferente período de tempo em que as alquenonas alcançaram o sedimento (idade aparente) pode representar processos distintos de transporte e sedimentação do material depositado entre épocas mais recentes (ex. Holoceno) e mais antigas (ex. período glacial) do testemunho sedimentar (Pearson & Eglinton, 2000; Pearson et al., 2001; Mahiques et al., 2010). Adicionalmente, os padrões exibiram resultados médios (*Tabela 4.3*) e distribuição espacial (*Figura 4.6*) que podem confirmar a qualidade da análise radiométrica (reprodutibilidade e exatidão) das amostras.

**Tabela 4.3.** Resultados nominais dos padrões de performance instrumental do sistema AMS MICADAS.

Padrões utilizados	N	F <sup>14</sup> C	δ <sup>13</sup> C (‰)	Valores de Referência
NIST SRM 4990C	18	1,3409 ± 0,0066	-17,6 ± 2,5	(F = 1,3407; δ <sup>13</sup> C = -17,8) (Stuiver, 1983)
IAEA-C1	5	0,0029 ± 0,0009	-	(F = 0,00 ± 0,002) (Molnár et al., 2013)



**Figura 4.6.** Dados das razões  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ( $10^{-12}$ ) versus razões  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  (‰) adquiridas nas análises de espectrometria de massas com aceleradores (AMS, MICADAS) de alquenonas isoladas (fração G2, em azul); de carapaças calcárias de foraminíferos (em verde); e dos padrões de controle de performance instrumental: IAEA-C1 (em preto) e NIST SRM 4990C (ácido oxálico II, em cinza).

#### 4.4. CONCLUSÃO

O método de isolamento das alquenonas foi aplicado em amostras de sedimentos marinhos coletados no talude continental sudeste brasileiro e os resultados mostraram que os procedimentos com aduto de ureia e com sílica gel impregnada com íons Ag(I) foram eficientes na separação de compostos individuais de cetonas insaturadas de longa cadeia a partir de matrizes complexas. A alta recuperação e o baixo teor de compostos interferentes possibilitaram a obtenção de alquenonas isoladas em quantidade necessária para medição de radiocarbono por AMS, ferramenta de elevada importância em estudos de avaliação histórica do material orgânico depositado em ambientes marinhos. A partir da avaliação da integridade das alquenonas ao longo do processo de purificação, há indícios de modificação na proporção das cetonas mais abundantes ( $C_{37}$  e  $C_{38}$ ), o que salienta que índices paleoclimáticos comuns de alquenonas (como  $U_{37}^{K'}$ ) não devem ser avaliados a partir da fração isolada.

---

#### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES). Agradecemos à empresa SeaSeep® pelo suporte com embarcação e amostragem e ao Grupo de Biogeociências do ETH-Zurique, Suíça por disponibilizar instalações e equipamentos para os ensaios e análises.

## **PARTE II**

### **CAPÍTULO 5**

#### **RESULTADOS DOS PARÂMETROS DO SEDIMENTO BRUTO E ELEMENTOS MAJORITÁRIOS E O AMBIENTE DE SEDIMENTAÇÃO NO TALUDE DA MARGEM CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA**

*Apresentação de Resultados*

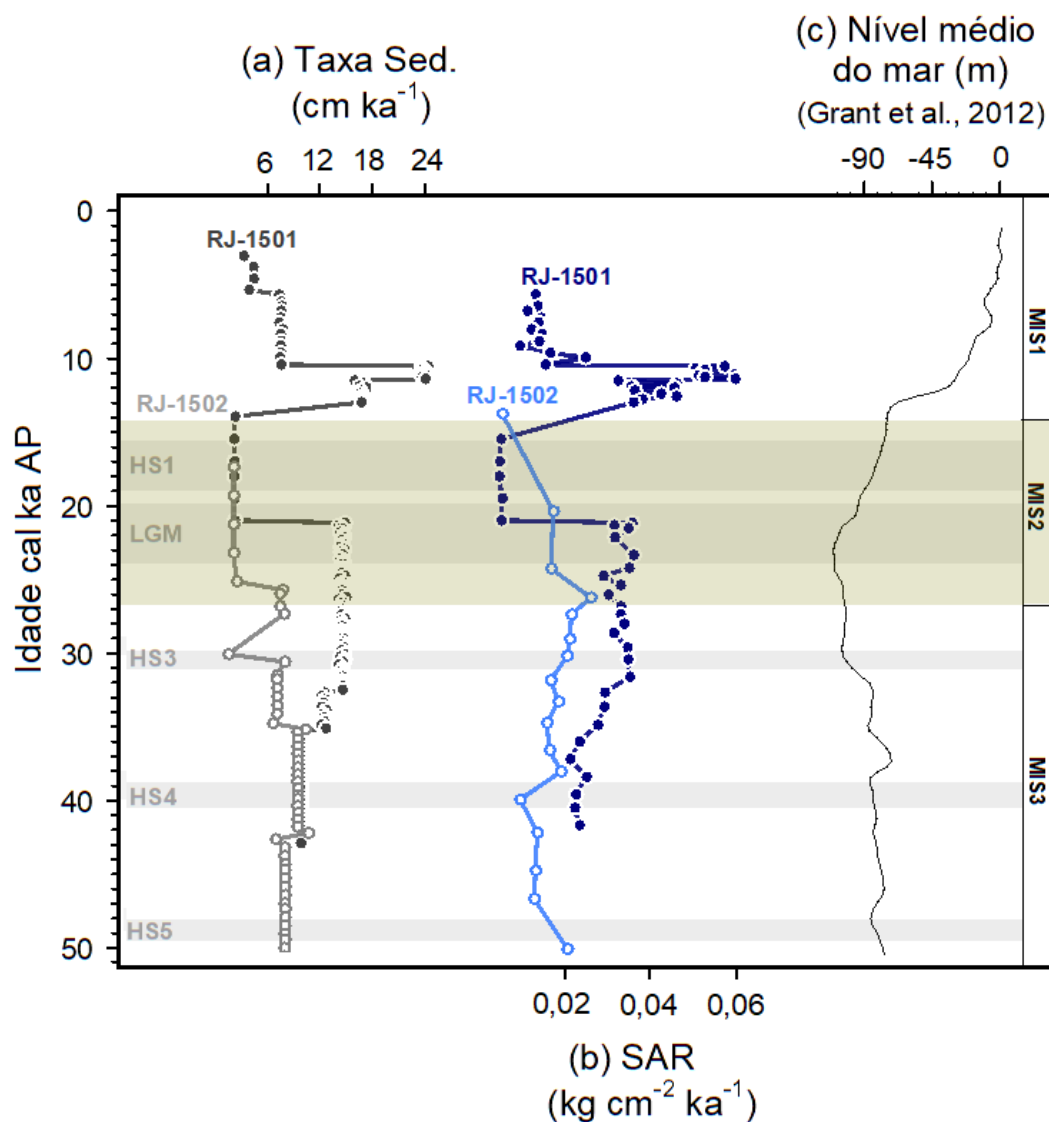
## CAPÍTULO 5. RESULTADOS DOS PARÂMETROS DO SEDIMENTO BRUTO E ELEMENTOS MAJORITÁRIOS E O AMBIENTE DE SEDIMENTAÇÃO NO TALUDE DA SEBCM

As informações oriundas dos indicadores orgânicos e inorgânicos considerados nesta tese devem ser interpretadas a partir das mudanças ocorridas no ambiente de sedimentação e por isso é indispensável uma caracterização apropriada dos testemunhos em relação às propriedades brutas dos sedimentos em relação as contribuições de natureza química e composição granulométrica. Com este objetivo este capítulo apresenta os resultados das diferenças de composição do material depositado na seção transversal do talude sudeste brasileiro nos últimos 50 ka a partir dos parâmetros de sedimento bruto (*bulk*). A informação é particularmente importante por apresentar as reconstruções de compostos e elementos majoritários nos sedimentos e assiste as discussões posteriores. As amostras desta pesquisa são oriundas de dois testemunhos sedimentares coletados, identificados como RJ-1501 (23°58'14,3"S/43°06'35,1"W, coluna d'água: 328 m, profundidade sedimentar: 402 cm) e RJ-1502 (24°32'57,6"S/42°55'42,9"W, coluna d'água: 1598 m, profundidade sedimentar: 450 cm) localizados no talude continental do Rio de Janeiro (detalhes da área de estudo estão considerados nos *Capítulos 2, 6 e 7*). As camadas sedimentares foram amostradas em intervalos de três cm ao longo do comprimento dos testemunhos e neste capítulo são apresentados os resultados da composição granulométrica e taxas de acumulação sedimentar, de elementos carbono orgânico e nitrogênio total e razões entre os elementos majoritários sílica, titânio, alumínio, ferro e cálcio. Os métodos de determinação estão apresentados no *Capítulo 3*.

### 5.1. TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO E ACUMULAÇÃO DO MATERIAL SEDIMENTAR

A partir dos resultados de idade dos testemunhos das camadas sedimentares de três cm foi possível obter uma resolução média de 306 anos ( $\pm 261$  anos, 98 a 1556 anos) para RJ-1501 e 523 anos ( $\pm 357$  anos, 162 a 2677 anos) para RJ-1502. Os padrões de mudanças das taxas de sedimentação (Taxa Sed., em  $\text{cm ka}^{-1}$ ) e a variabilidade da taxa de acumulação de sedimento (SAR na sigla em inglês, em  $\text{kg cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$ ) são apresentadas na *Figura 5.1*. SAR foi calculada baseada nas propriedades físicas (densidade do sedimento bruto seco,  $\text{kg cm}^{-3}$ ) e taxas de sedimentação ( $\text{cm ka}^{-1}$ ) de sedimento seco. Os registros indicaram as variações do nível do mar e mudanças

nos processos sedimentares como aporte de material, configurações físicas e morfológicas do ambiente de deposição, processos químicos como precipitação, dissolução, processos biológicos como produtividade, aumento da matéria orgânica (Ternois et al., 2001).



**Figura 5.1.** Perfis de (a) taxa de sedimentação, (b) taxa de acumulação sedimentar e (c) registro global do nível relativo do mar (Grant et al., 2012) plotados *versus* a idade (cal ka AP) das estações RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos).

Os registros de variação das taxas de sedimentação e de acumulação de sedimentos (SAR) estão apresentados na [Figura 5.1](#) e [Tabela 5.1](#). A taxa de sedimentação média no RJ-1501 foi de  $12,6 (\pm 4,66 \text{ cm ka}^{-1})$ , variação de  $2,16 - 24,4 \text{ cm ka}^{-1}$  e no RJ-1502 foi de  $8,79 (\pm 2,55 \text{ cm ka}^{-1})$ , variação de  $1,54 - 13,6 \text{ cm ka}^{-1}$  em que se ressalta uma sedimentação baixa no HS1 entre 18,0 e 14,7 cal ka AP associada com a seção da deglaciação na região e elevada no período do YD entre 12,9 e 11,7

cal ka AP (*Figura 5.1a*). Estes períodos apontam condições de marcantes diferenças de sedimentação. A acumulação de elementos e compostos são primordialmente afetados pelos mesmos processos (*Figura 5.1b*) (taxas de acumulação do sedimento e taxas de sedimentação se correlacionam significativamente,  $p < 0,05$ ).

De forma geral, as taxas de sedimentação e SAR são menores no MIS2. Os valores de SAR e de taxa de sedimentação no RJ-1501 apresentam os mais baixos valores no período pré-UGM e HS1 (Deglaciação) referentes a elevação do nível do mar (*Figura 5.1*). Por volta de 6,0-5,0 cal ka AP há uma nova diminuição de valores de taxas de sedimentação próximo a quebra da plataforma, que é concordante com o padrão encontrado em outros registros que sofreram a influência das mudanças do nível do mar na região e aumento do aporte terrígeno (Castro et al., 2014; Lazzari et al., 2018) com intensificação do Sistema de Monções do Atlântico Sul e após o período de máximo de transgressão marinha na costa brasileira, identificada em 5,1 cal ka AP por Angulo et al. (2006).

## 5.2. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DO GRÃO

As distribuições granulométricas dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502 estão apresentadas na *Figura 5.2* e na *Tabela 5.1*. A fração lama (argila + silte) possui maior abundância em ambos os registros, porém se observa diferenças significativas ( $p > 0,01$ ) da distribuição granulométrica entre as estações. O testemunho RJ-1501 é caracterizado pela presença de lama (média =  $76,0 \pm 9,8$  %) e areia fina (média = 24,0 9,1 %) e RJ-1502 é dominado pela fração lama (~99,5 %).

No testemunho RJ-1501 apesar da fração dominante ser silte e argila em todo o perfil, há um aumento bem marcada da fração areia fina (valores  $> 25\%$ ) no período a partir de 12,4 cal ka AP até o presente. Nota-se que os valores médios das frações de tamanho de grão mostram três períodos distintos ao longo do perfil: (i) período mais antigo do testemunho a 28,3 cal ka AP caracterizado por distribuição mais constante; (ii) período entre 26,5 e 13,3 cal ka AP com uma tendência de maiores valores das frações mais finas; e (iii) período a partir do início do Holoceno até o presente, com maior contribuição de areia. Cabe ressaltar que a partir de 7,6 cal ka AP há uma leve tendência de diminuição do tamanho do grão em direção ao topo (*Figura 5.2a*).

O testemunho RJ-1502, por sua vez é composto praticamente em sua totalidade de fração fina (argila e silte) em todo o registro (*Figura 5.2d*). Areia fina foram observados em baixos teores no período entre ~15,6 a 5,8 cal ka AP, concomitante com menores teores da fração argila. Apesar de uma baixa variabilidade relativa ao longo do

perfil, se observa dois períodos com níveis distintos: (i) ~50-23 cal ka AP que possui uma homogeneidade de dados; (ii) ~23-11 cal ka AP que tende a aumentar as fações silte e areia fina em relação à fração argila; e (iii) a partir de 11 cal ka AP, em que há uma inclinação para um incremento da fração argila. Esta tendência é comum às duas áreas do talude (RJ-1501 e RJ-1502), com elevada covariação entre as estações ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 5.1.** Estatística descritiva dos parâmetros *bulk* dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502: COT, NT, razão C/N, carbonatos, frações granulométricas e taxa de sedimentação e acumulação.

Parâmetros: Sedimento bruto			N	Média	DP	Min	Max
RJ-1501	COT, NT e CO <sub>3</sub>	%COT	123	0,34	0,09	0,14	0,61
		%NT	88	0,03	0,02	0,01	0,07
		Razão C/N	88	15,5	7,13	6,37	35,7
		%CO <sub>3</sub>	123	24,4	6,87	17,8	41,8
	Granulometria	%ARGILA	116	16,4	5,41	8,26	32,2
		%SILTE	116	59,6	4,35	49,9	70,5
		%AREIA FINA	116	24,0	9,05	3,67	40,9
	Sedimentação	TAXA SED. (cm ka <sup>-1</sup> )	10	12,6	4,66	2,16	24,4
		DENSIDADE (g cm <sup>-3</sup> )	59	2,25	0,32	1,28	3,36
		SAR (kg cm <sup>-2</sup> ka <sup>-1</sup> )	10	0,03	0,02	0,00	0,06
RJ-1502	COT, NT e CO <sub>3</sub>	%COT	81	0,61	0,11	0,34	0,86
		%NT	81	0,10	0,01	0,07	0,17
		Razão C/N	81	7,07	0,60	5,59	8,87
		%CO <sub>3</sub>	81	21,7	7,24	7,52	45,9
	Granulometria	%ARGILA	84	46,2	4,21	31,0	52,2
		%SILTE	84	53,2	3,88	47,7	52,6
		%AREIA FINA	84	0,52	0,47	-	2,33
	Sedimentação	TAXA SED. (cm ka <sup>-1</sup> )	7	8,79	2,55	1,54	13,62
		DENSIDADE (g cm <sup>-3</sup> )	29	2,26	0,13	1,99	2,57
		SAR (kg cm <sup>-2</sup> ka <sup>-1</sup> )	7	0,02	0,01	0,01	0,03

TAXA SED. = taxa de sedimentação; SAR = taxa de acumulação sedimentar (*sediment accumulation rate*).

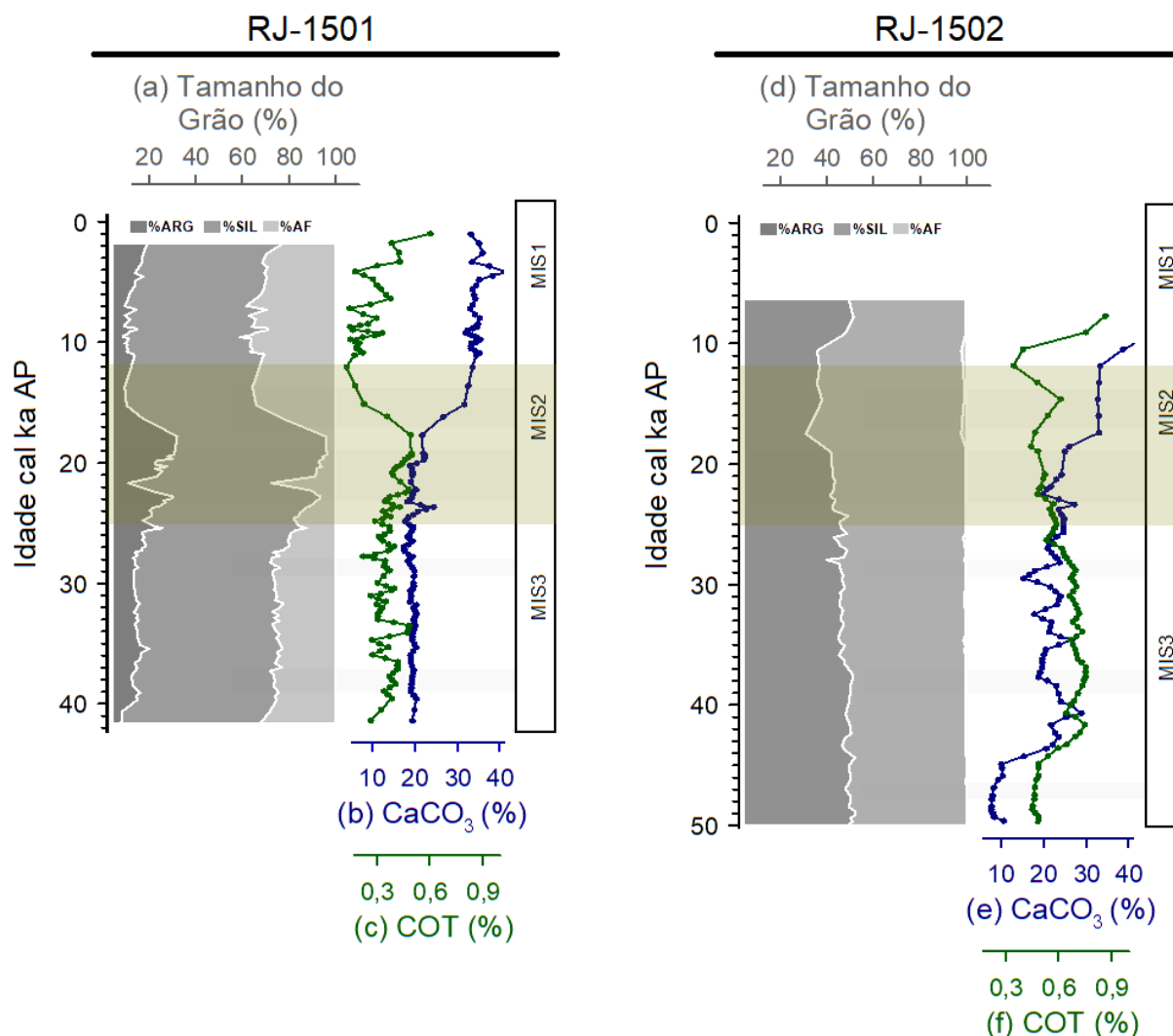
### 5.3. DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS DE SEDIMENTO BRUTO: CO<sub>3</sub>, COT E NT

Os teores de carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou simplesmente CO<sub>3</sub>) variaram entre 17,8-32,8% na estação RJ-1501 e entre 7,52-45,9% no RJ-1502. Ao longo do período avaliado, o sedimento pode ser classificado como levemente carbonático (conteúdo de carbonato entre 5 e 18 %) entre ~50-44 cal ka AP, rico em carbonato entre 44-18/16 cal ka AP (carbonato entre 18 e 30%) e muito rica em carbonatos (> 30%) no Holoceno (*Figura 5.2b,e* e *Tabela 5.1*). Há um aumento gradual entre ~23 e 15 cal ka AP, concomitante com o período de transição entre o último glacial e o início do Holoceno. O teor de



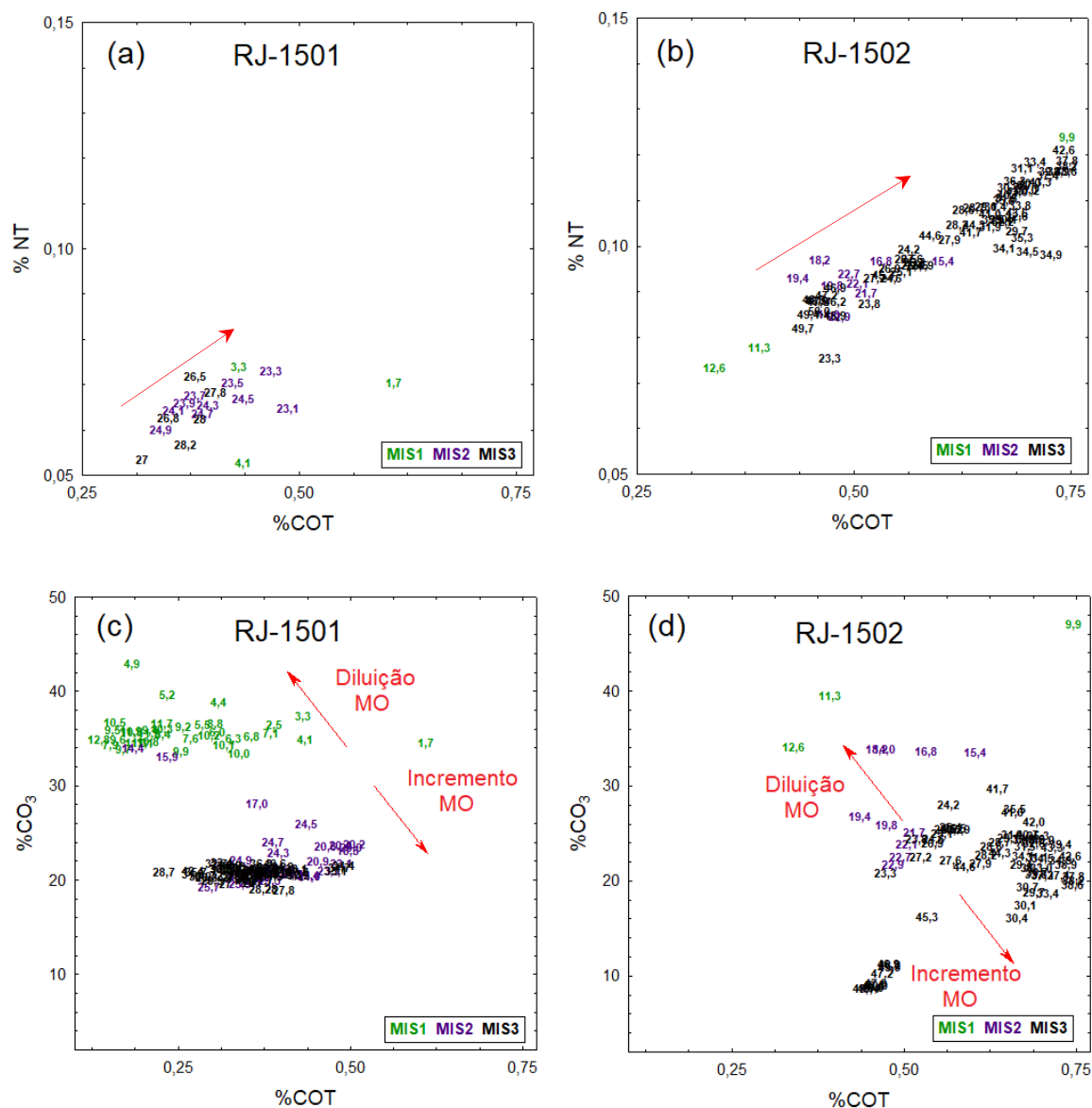
carbonatos é altamente correlacionado ( $p < 0,001$ ) com as faixas de tamanho de grão analisados nos dois registros ( $n_{RJ-1501} = 86$ ;  $n_{RJ-1502} = 84$ ).  $CO_3$  está negativamente correlacionado com a fração argila ( $R = -0,35$ ) e silte ( $R = -0,72$ ) no RJ-1501 e apenas com a fração argila ( $R = -0,58$ ) no RJ-1502. Estes resultados indicam a depleção do material carbonático nas frações granulométricas mais finas. Em um estudo realizado na mesma região de estudo, em uma região mais próxima à costa (isóbata de 100m), Lazzari e coautores (2018) indicam que os teores de lama estão correlacionados significativamente com o parâmetro geofísico da suscetibilidade magnética ao longo do Holoceno Inicial. Este parâmetro é um indicador da força magnética das partículas metálicas nos sedimentos, que pode indicar mudanças da produção biológica de  $CaCO_3$  e corroboram os resultados encontrados na estação a 328m (RJ-1501), próximo a quebra da plataforma.

No RJ-1501, os teores de carbono orgânico total (COT) estão compreendidos entre 0,14 a 0,61 % ( $n = 123$ ) com valores relativamente constantes entre ~40-19 cal ka AP, diminuem entre 18-13 cal ka AP e aumentam no Holoceno, o que reflete o padrão de variação da fração argila+silte (Figura 5.2c e Tabela 5.1). De forma geral, os valores de COT no registro RJ-1502 (0,34 a 0,86 %,  $n = 81$ ) são mais elevados e possuem menor variabilidade que o RJ-1501 (Figura 5.2f e Tabela 5.1). Há uma tendência de diminuição de COT ao longo do período do MIS2, que inclui o Último Máximo Glacial (UMG) e a Deglaciação (HS1) e se mantém com baixos teores no Holoceno. Na estação próxima à quebra da plataforma existe correlação positiva significativa entre as frações finas (argila e silte) com carbono orgânico ( $R = 0,56$  e  $R = 0,58$  respectivamente) que indica que mecanismos similares envolvem o material orgânico particulado e as partículas minerais finas. Já na área mais profunda da margem continental a falta de correlação das frações granulométricas e COT indicam que o material orgânico não é acumulado pelo mesmo processo que a deposição dos grãos minerais. Apesar disso, os baixos teores de COT corroboram estudos anteriores e mostram uma baixa acumulação de frações biogênicas nos sedimentos (Govin et al., 2014), com variações na produtividade entre períodos glaciais-interglaciais não muito elevadas (Rühlemann et al., 1996).



**Figura 5.2.** Perfis da distribuição relativa do tamanho do grão (argila [%ARG], silte [%SIL] e areia fina [%AF]) dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502, (a) e (d), respectivamente. Perfis dos teores do  $\text{CaCO}_3$  e COT dos testemunhos RJ-1501 (a) e RJ-1502 (b).

A superfície dos sedimentos do sudoeste Oceano Atlântico contém baixos teores de facies biogênicas (até 1,3%) (Frenz et al., 2003; Burone et al., 2013), condizente com os dados encontrados neste estudo. Os menores teores de COT entre ~50-44 cal ka AP e Holoceno podem refletir a menor produtividade nestes períodos, que deve ser avaliada através de indicadores específicos. Neste último período há uma diminuição na extensão de ocupação da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) devido à elevação do nível do mar que diminui o aporte de nutrientes e o estado trófico da região (Pivel et al., 2013; Cerda & Castro, 2014). Meyers (1997) aponta a importância da estimativa de paleoprodutividade combinar dados de microfósseis e com maiores teores de carbono orgânico em sedimentos depositados em ambientes.



**Figura 5.3.** COT versus NT, em %, agrupados em intervalos MIS (em preto: MIS3; em roxo: MIS2 e em verde: MIS1) para o testemunho (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502. COT versus CO<sub>3</sub>, em %, agrupados em intervalos MIS (em preto: MIS3; em roxo: MIS2 e em verde: MIS1) para o testemunho (c) RJ-1501 e (d) RJ-1502.

Os resultados de nitrogênio total (NT) mostram uma variação entre 0,01 e 0,17% considerando os dois pontos amostrais. No testemunho mais raso (RJ-1501), cerca de 28,5% dos dados ( $n = 35$ ) estão abaixo do limite de quantificação do método ( $LQ = 0,01\text{p.s.}$ ) e evidencia os baixos teores de nitrogênio na região (*Tabela 5.1*). Neste registro, a razão C/N médio foi de  $15,5 \pm 7,13$  ( $n = 88$ ), valor mais elevado que o encontrado no registro RJ-1502, com média de  $7,07 \pm 0,60$  ( $n = 81$ ). O elevado gradiente de valores de C/N entre os registros próximo à quebra de plataforma e do talude

intermediário pode fornecer (a partir de uma avaliação em conjunto com outros indicadores) uma estimativa das diferentes origens no aporte de material orgânico em uma abordagem *cross-margem* continental sudeste brasileira (SEBCM). Correlações significativas positiva entre COT e NT (*Figura 5.3a,b*) e entre COT e CO<sub>3</sub> nas (*Figura 5.3d*) foram observadas nas amostras dos dois testemunhos. Os dados indicam que no talude mais profundo o aumento na concentração de carbonatos pode estar associado principalmente ao aumento da produtividade marinha (Mahiques et al., 2009). Já a dispersão dos dados no registro RJ-1501 mostra que há um incremento de carbonatos no período MIS1, que causa uma diluição do teor de MO (*Figura 5.3c*). Os maiores valores de COT na estação mais profunda (amostras a partir de 27,9 cal ka AP do período MIS3, em preto na *Figura 5.3b*) podem sugerir melhores condições de preservação e/ou elevada produtividade marinha (Ternois et al., 2001), que deve ser pesquisada a partir de indicadores específicos.

#### 5.4. INSPEÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO MATERIAL DEPOSITADO ( $\geq 150 \mu\text{m}$ )

A distribuição espacial da superfície dos sedimentos da região da SEBCM e as características geoquímicas revelam a existência de diferentes facies sedimentares. Facies distintas foram constatadas por Mahiques e coautores (2002) e relacionadas com as fontes de sedimentos, as condições hidrológicas, a evolução climática e as mudanças de nível do mar na região. Estas características ambientais podem ser exibidas na composição geral do material depositado que inclui as assembleias de foraminíferos (Almeida et al., 2015; Toledo et al., 2016). Para auxiliar na avaliação preliminar do material depositado nas estações de talude, adquirimos imagens digitais de algumas camadas sedimentares selecionadas do material peneirado  $\geq 150\mu\text{m}$  que podem ser verificadas no *Material Suplementar MS-3*. O material global presente  $\geq 150\mu\text{m}$  é primordialmente composto de conchas e seus fragmentos calcáreos nas camadas sedimentares selecionadas, em que se observa maiores volumes nas camadas do Holoceno. As camadas do período glacial (principalmente 38,1; 31,8 e 27,7 cal ka AP) na área mais próxima a plataforma (RJ-1501) possui elevada contribuição de fragmentos que pode se relacionar às condições climáticas adversas do período e a proximidade da linha de costa. Já na região mais profunda (RJ-1502) existe uma diminuição abrupta da quantidade de conchas e fragmentos calcáreos nas amostras de 47,9; 27,9 e 25,1 cal ka AP. A partir das imagens, também há indícios que houve mudanças nas assembleias de microfósseis calcáreos (em especial de foraminíferos) com maiores quantidades (e volume) de material.

### 5.5. GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS: ELEMENTOS MAJORITÁRIOS

O somatório dos elementos majoritários (EM) representaram 42% e 40% da composição total dos sedimentos dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502 respectivamente (*Tabela 5.2*). Os elementos Si, Ca e Ti mostram maiores teores no RJ-1501 e Al e Fe no testemunho RJ-1502. Os registros das razões da concentração dos EM (Ti/Ca, Fe/Ca, Ti/Al e Si/Al) estão apresentados na *Figura 5.4*. As maiores variações são mais bem marcadas no registro da estação RJ-1501 (principalmente as razões Ti/Ca, Fe/Ca e Si/Al) que sofre maior influência do aporte continental e às variações do nível do mar. As altas mais elevadas razões de Fe/Ca e Ti/Ca ao longo do MIS2 podem refletir um domínio de aportes terrígenos na área. Na estação mais profunda, apesar de não existir mudanças acentuadas na distribuição dos EM, podemos observar diferenças entre os MIS3, MIS2 e MIS1. As razões Si/Al apresentam um perfil gradual decrescente ao longo do UMG que reflete também a diminuição da fração granulométrica fina. Adicionalmente a matriz de correlação apresentado na *Tabela 5.4* mostra uma correlação positiva ( $p < 0,05$ ) entre Ti e os elementos Si, Al e Fe que indica fonte continental destes elementos, corroborada pelo registro da razão Si/Al.

**Tabela 5.3.** Estatística descritiva dos elementos majoritários (EM) expressos em %p.s. e da razão Ti/Ca dos testemunhos sedimentares RJ-1501 e RJ-1502.

		N	Média	DP	Min	Max
RJ-1501	%Si	26	26,1	2,6	22,6	29,4
	%Al	26	4,36	0,75	3,40	5,99
	%Fe	26	1,77	0,41	1,29	2,82
	%Ca	26	9,50	2,98	6,78	13,7
RJ-1502	%Si	25	22,3	2,96	13,0	26,4
	%Al	25	6,77	1,03	4,68	8,31
	%Fe	25	3,67	0,55	2,78	4,60
	%Ca	25	6,66	3,65	2,72	16,1

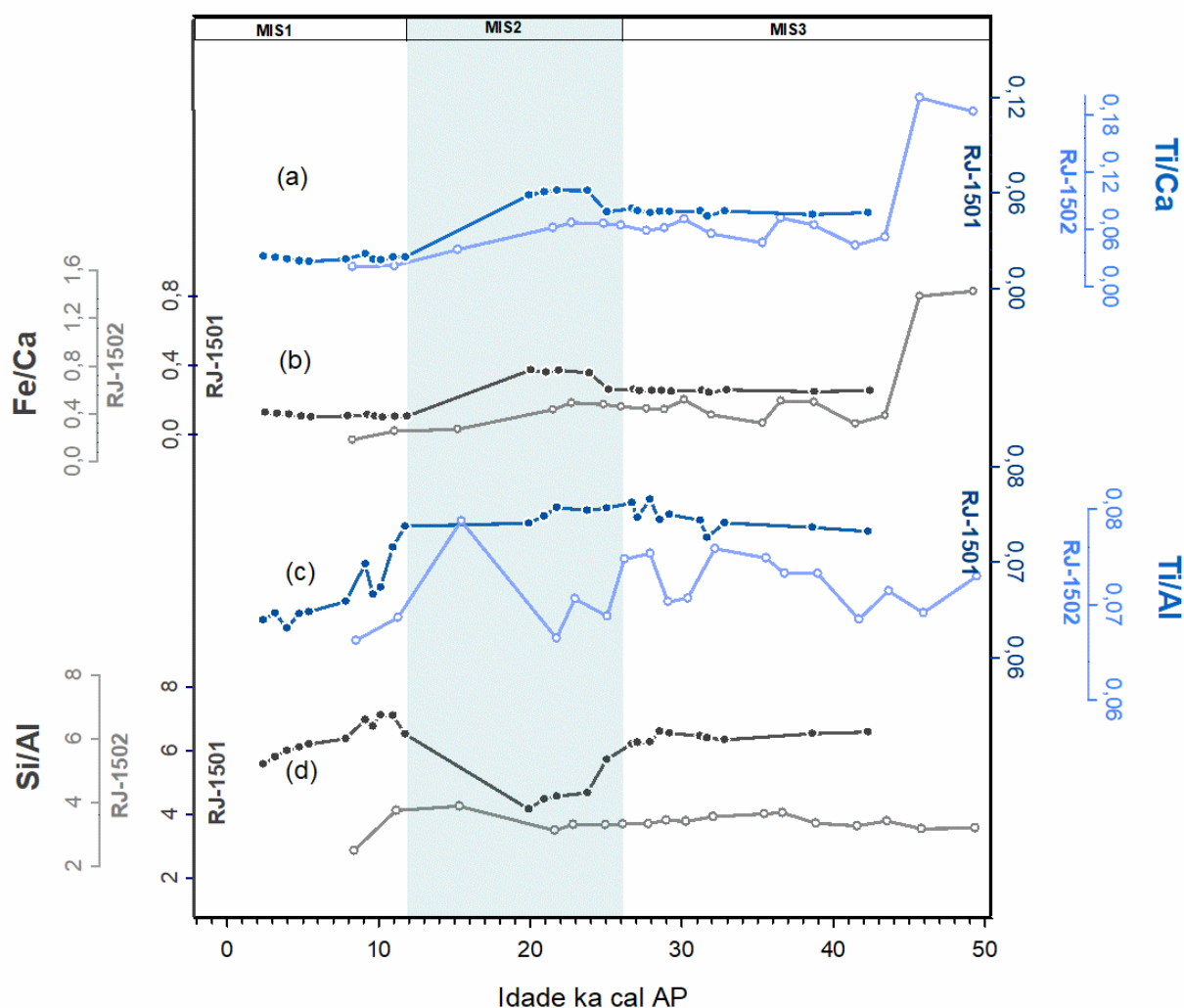


Figura 5.4. Elementos Majoritários (EM): perfis das razões Ti/Ca, Fe/Ca, Ti/Al e Si/Al plotados versus a idade (cal ka AP) medidos nos testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos).

## 5.6. MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS CONTRIBUINTES DO MATERIAL DEPOSITADO

COT,  $\text{CO}_3$ , razão C/N, razões dos elementos majoritários e a observação de imagens digitais da composição do material das camadas sedimentares foram apresentadas aqui como indicadores de sedimento bruto da composição dos sedimentos. Neste contexto, os teores dos EM Si, Ti, Al e Fe e da fração lama% foram considerados oriundos de aportes terrígenos (Arz et al., 1998). Ao avaliarmos as estimativas do aporte terrígeno a partir dos dados da razão Ti/Ca e Fe/Ca (Stein, 2008; Mahiques et al., 2009; Govin et al, 2012; Burone et al., 2013), o padrão de distribuição ao longo do tempo evidencia de forma clara que a região a 328 m de profundidade apresenta uma forte influência de aporte terrígeno durante o UMG (máximos valores de

Fe/Ca e Ti/Ca) (Govin et al., 2012) e uma tendência de diminuição até o final da Deglaciação (Figura 5.4).

Os baixos valores das razões Ti/Ca e Fe/Ca ao longo do Holoceno (RJ-1501) indicam a redução no aporte continental, com diluição do sinal continental. Este período está associado presença de sedimentos arenosos como apresentado na Figura 5.2a e fragmentos de conchas, associados a baixos teores de COT (Figura 5.2a), Al e Fe (a partir de 13 cal ka AP, Figura 5.4). Estes indícios apontam um período de baixo aporte continental e manutenção de um ambiente deposicional de alta energia (Calvert & Pedersen, 1993) próximo à linha de costa durante a Deglaciação. A alta contribuição de Ca (e CO<sub>3</sub>) nas amostras do período interglacial da estação mais rasa pode contribuir com a diluição do COT e EM observada neste período (Santos et al., 2013; Mahiques et al., 2009). A distribuição de Si/Al pode indicar a entrada relativa de partículas menos intemperizadas (períodos mais secos) versus o material mais intemperizado (períodos mais úmidos) (Govin et al., 2012) e a tendência decrescente desta razão ao longo do Holoceno aponta um aumento de umidade do período.

**Tabela 5.4.** Matriz de correlação (Pearson) entre os parâmetros sedimento bruto (*bulk*), EM e tamanho do grão das amostras dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502. Correlações marcadas em negrito/azul são significativas a  $p < 0,05$ .

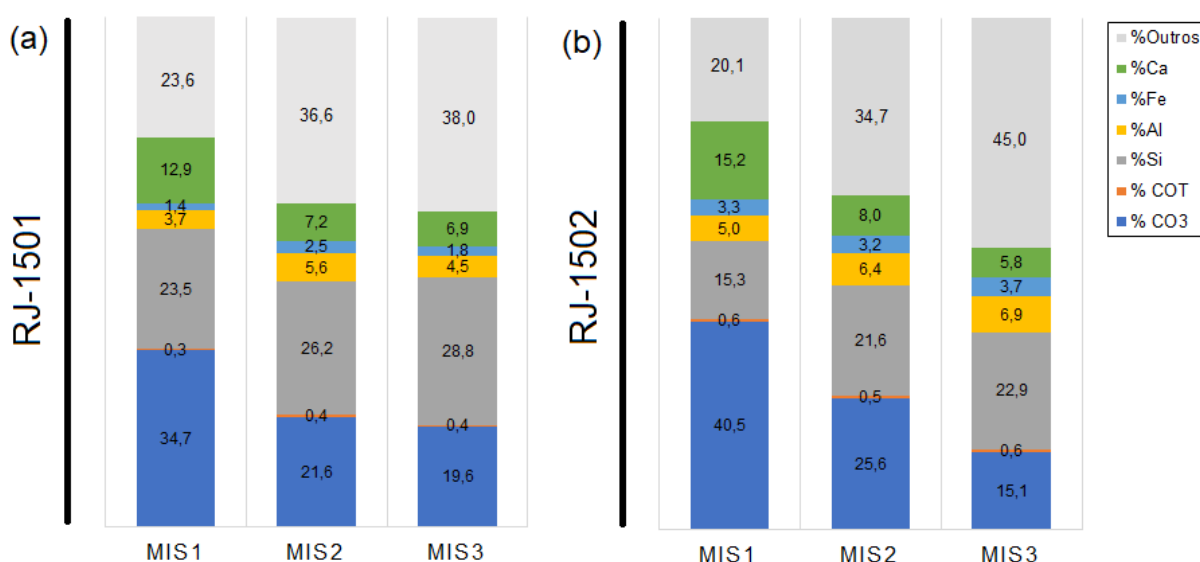
		%Si		%Ti		%Al		%Fe		%Ca	
		R	p	R	p	R	p	R	p	R	p
RJ-1501	%COT	-0,32	0,23	0,41	0,11	<b>0,53</b>	<b>0,04</b>	<b>0,61</b>	<b>0,01</b>	-0,05	0,84
	%NT	-0,49	0,05	-0,06	0,83	0,00	1,00	0,07	0,79	0,27	0,32
	C/N	<b>0,52</b>	<b>0,04</b>	0,11	0,67	0,06	0,83	-0,01	0,97	-0,35	0,19
	%CO <sub>3</sub>	<b>-0,88</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,83</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,74</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,63</b>	<b>0,00</b>	<b>0,98</b>	<b>0,00</b>
	%ARG	-0,23	0,39	<b>0,74</b>	<b>0,00</b>	<b>0,83</b>	<b>0,00</b>	<b>0,88</b>	<b>0,00</b>	-0,26	0,33
	%SILTE	0,48	0,06	<b>0,95</b>	<b>0,00</b>	<b>0,90</b>	<b>0,00</b>	<b>0,85</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,82</b>	<b>0,00</b>
	%AF	-0,08	0,77	<b>-0,92</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,95</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,96</b>	<b>0,00</b>	<b>0,55</b>	<b>0,03</b>
RJ-1502	%COT	<b>-0,61</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,54</b>	<b>0,01</b>	<b>-0,56</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,73</b>	<b>0,00</b>	<b>0,57</b>	<b>0,00</b>
	%NT	<b>-0,61</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,47</b>	<b>0,02</b>	<b>-0,41</b>	<b>0,04</b>	<b>-0,51</b>	<b>0,01</b>	<b>0,53</b>	<b>0,01</b>
	C/N	-0,15	0,48	-0,25	0,23	-0,38	0,06	<b>-0,56</b>	<b>0,00</b>	0,21	0,32
	%CO <sub>3</sub>	<b>-0,93</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,96</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,90</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,82</b>	<b>0,00</b>	<b>0,98</b>	<b>0,00</b>
	%ARG	0,31	0,13	<b>0,55</b>	<b>0,00</b>	<b>0,57</b>	<b>0,00</b>	<b>0,43</b>	<b>0,03</b>	<b>-0,46</b>	<b>0,02</b>
	%SILTE	-0,28	0,18	<b>-0,51</b>	<b>0,01</b>	<b>-0,53</b>	<b>0,01</b>	<b>-0,42</b>	<b>0,03</b>	<b>0,42</b>	<b>0,04</b>
	%AF	<b>-0,46</b>	<b>0,02</b>	<b>-0,67</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,68</b>	<b>0,00</b>	-0,37	0,07	<b>0,59</b>	<b>0,00</b>

Há uma correlação negativa significativa entre a razão Ti/Ca e as frações granulométricas de areia fina nas amostras das estações RJ-1501 e RJ-1502 e silte na estação RJ-1502 (Tabela 5.4) que evidencia a influência do tamanho do grão nos



processos de aporte continental na região da SEBCM. O padrão de correlação negativa entre Si e variáveis como COT, NT e carbonatos no talude mais profundo sugere que os altos teores de Si possuem uma importância na diluição dos compostos. As maiores mudanças no registro de RJ-1502 ocorreram a partir de ~47 cal ka AP até ~43 cal ka AP, com um decréscimo nos teores de Si, Fe, Al e Ti/Ca. Um outro decréscimo aparece no início do UMG e se estende até o final da deglaciação. Este padrão também é observado na distribuição do tamanho do grão do testemunho RJ-1501 (*Figura 5.2a*), que exibe menor percentual de areia entre ~23 e 18 cal ka AP acoplado com o aumento dos teores de COT, Al e Fe. Estes resultados no período em que há maiores alterações de nível do mar apontam que esta região mais próxima à quebra da plataforma é modulada pelo aporte relacionado a transgressão marinha. Estas mudanças não foram observadas nos registros do testemunho RJ-1502.

De forma geral, os elementos Al, Fe e Ti presentes nos sedimentos decrescem com o gradiente de influência marinha no RJ-1501 (*Figura 5.5*). Nas duas estações do talude, os teores de Al exibiram menores valores no estágio MIS1 que indica a diminuição da influência do aporte continental no período ou um menor alcance do material até o RJ-1501 em condições de nível do mar elevado. As contribuições relativas dos parâmetros *bulk* dos testemunhos (*Figura 5.5*) mostraram uma contribuição importante dos indicadores de aporte continental e de produtividade através desde a região da quebra da plataforma até o talude intermediário.



*Figura 5.5.* Abundâncias relativas dos principais elementos e compostos contribuintes (somatório > 50%) do sedimento depositado na SEBCM: COT, CO<sub>3</sub> e EM (Si, Al, Fe e Ca) nos testemunhos (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502.



## 5.7. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS RESULTADOS DOS INDICADORES DO SEDIMENTO BRUTO

Os resultados dos indicadores biogeoquímicos sedimentares permitiam estimar processos sedimentares que influenciam a transição entre glaciação (estágios MIS3 e MIS2) e interglaciação (MIS1) em relação aos aportes de materiais depositados no talude do SEBCM. Aqui, carbono orgânico, nitrogênio total, elementos majoritários e  $\text{CaCO}_3$  abordados representaram >50% da contribuição total dos compostos e elementos presentes nos sedimentos e podem refletir os fatores controladores ambientais para a caracterização do sedimento. Um aumento da contribuição de aporte do material orgânico (paleoprodutividade) e do aporte continental no UMG é indicado pelos indicadores COT,  $\text{CO}_3$  e Ca e pelos *proxies* terrígenos (Ti/Ca e Fe/Ca) no RJ-1501. Altos teores dos indicadores continentais (Fe, Al e Ti/Ca) em todo o registro do talude intermediário e a correlação com a fração argila evidencia a importância dos processos sedimentares de transporte de sedimentos finos para regiões mais profundas da SEBCM. De forma geral, o gradiente de tamanho do grão *cross-talude* (aumento da contribuição fina RJ-1501 → RJ1502) nos fornece indicativo que houve alterações nos fatores determinantes da sedimentação em cada faixa batimétrica do talude. A distância da costa e a profundidade da coluna d'água são fatores controladores de influência sobre a composição sedimentar, sendo que os demais fatores envolvidos, como variações de aportes continentais e marinhos e as conexões com mudanças paleoambientais, serão discutidos nos próximos capítulos com base nos demais indicadores levantados no presente trabalho.

## PARTE II

### CAPÍTULO 6

#### LIPÍDIOS BIOMARCADORES COMO INDICADORES DA MATÉRIA ORGÂNICA TERRÍGENA E MARINHA NA MARGEM CONTINENTAL SUBTROPICAL (SE DO BRASIL) NOS ÚLTIMOS 50 KA

*Em preparação para submissão na Revista Organic Geochemistry*

por LETICIA G. LUZ<sup>1</sup>, LÍVIA G. M. S. CORDEIRO<sup>1</sup>, LETÍCIA LAZZARI<sup>1</sup>, NEGAR  
HAGHIPOUR<sup>2</sup>, TIMOTHY I. EGLINTON<sup>2</sup>, RENATO S. CARREIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LabMAM/Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio),  
Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>Department of Earth Science, Geological Institute, ETH Zürich, Zürich, Switzerland

## CAPÍTULO 6. LIPÍDIOS BIOMARCADORES COMO INDICADORES DA MATÉRIA ORGÂNICA TERRÍGENA E MARINHA NA MARGEM CONTINENTAL SUBTROPICAL (SE DO BRASIL) NOS ÚLTIMOS 50 KA

### 6.1. INTRODUÇÃO

A quantidade e origem da matéria orgânica (MO) que alcança os sedimentos da plataforma e talude continentais é de fundamental importância para o ciclo do carbono global (Hedges et al., 1997; Liu et al., 2015). No cenário das mudanças climáticas, as margens continentais são influenciadas pelas variações de temperaturas das águas, das oscilações nos aportes fluviais e do nível do mar que promovem adaptações ambientais aos ecossistemas continentais e marinhos entre períodos glaciais e interglaciais. A acumulação da MO nos sedimentos das margens continentais em escalas de tempo geológicas ou históricas é afetada primordialmente por fatores como as diferentes taxas de aporte de materiais nas interfaces continente-oceano-atmosfera, o transporte lateral e vertical decorrente de processos hidrodinâmicos locais, os padrões de produtividade e os gradientes químicos, biológicos e físicos responsáveis pelas condições de preservação e degradação dos compostos orgânicos (Volkman, 1986; Hedges et al., 1997; Zhao, 2000; Bauer et al., 2013; Bianchi et al., 2016; Mahiques et al., 2017). Desta forma a investigação dos aspectos controladores das fontes, distribuição e destino da matéria orgânica preservada nos sedimentos da margem continental é essencial para o entendimento dos processos biogeoquímicos e de sedimentação relacionados às mudanças paleoclimáticas e dos fatores que podem iniciar as variações abruptas no clima futuro, em escalas regional e global.

A composição e os controles hidrodinâmicos do material orgânico depositado nos sedimentos modernos da margem continental do Atlântico Sul tem sido investigados (Carreira et al., 2012; Nagai et al., 2014; Lourenço et al., 2017; Mahiques et al., 2017; Cordeiro et al., 2018). No entanto, ainda são raros os paleoregistros da composição da MO depositada que se estendam ao período glacial (Pessenda et al., 2012; Fornace et al., 2016; Lourenço et al., 2016). Na margem continental sudeste brasileira (SEBCM) o material de origem orgânica depositado é primordialmente derivado de produção autóctone, com menor contribuição de fontes terrígenas (Mahiques et al., 1999; Mahiques et al., 2010; Lourenço et al., 2016) em que ocorre a exportação de carbono orgânico e lipídios de áreas rasas para regiões mais profundas (talude inferior) devido a atuação dos meandros e vórtices da Corrente do Brasil (CB) em superfície e das

correntes de fundo (Cordeiro et al., 2018). Outros estudos realizados no SEBCM sugerem que durante a última glaciação a produtividade foi mais elevada (principalmente no último máximo glacial, UMG) que a durante a Deglaciação e Holoceno (Toledo et al., 2007; Portilho-Ramos et al., 2015; Toledo et al., 2016) e que estas mudanças na produtividade são acopladas ao clima e precipitação regionais (Hessler et al., 2010; Gu et al., 2017).

Na investigação da MO acumulada na SEBCM, diferentes indicadores tem sido utilizados: (i) avaliação das comunidades planctônicas (Brandini et al., 2014; Nogueira Júnior et al., 2014; Sousa et al., 2014; Toledo et al., 2016), (ii) distribuição de polens vegetais (Pessenda et al., 2012; Gu et al., 2017) e (iii) utilização de lipídios biomarcadores (Carreira et al., 2012; Lourenço et al., 2017; Cordeiro et al., 2018). Na caracterização das fontes e distribuição de MO, os compostos lipídios biomarcadores mostram-se como uma importante ferramenta e são empregados como indicadores de assinaturas ambientais em registros sedimentares (Schewer et al., 2004; et al., 2005; Eglinton e Eglinton, 2008; Ronkainen et al., 2013). Estes compostos são produzidos a partir do metabolismo vegetal e animal (compostos funcionalmente específicos) que apresentam assinaturas distintas das fontes de MO (ex. vegetação continental, classes planctônicas, aportes fluviais/atmosféricos) e por isso são usualmente utilizados como bioindicadores. Desta forma, a MO preservada nos sedimentos pode refletir as condições históricas relacionadas à coluna de água e ao continente adjacente (Meyers, 1997). Apesar dos progressos no conhecimento dos efeitos das mudanças ambientais na região (estudos citados acima), as variações na composição da MO e a relação com o gradiente espacial (continente – plataforma continental – talude continental) da SEBCM entre períodos glaciais e interglaciais ainda é pouco pesquisada.

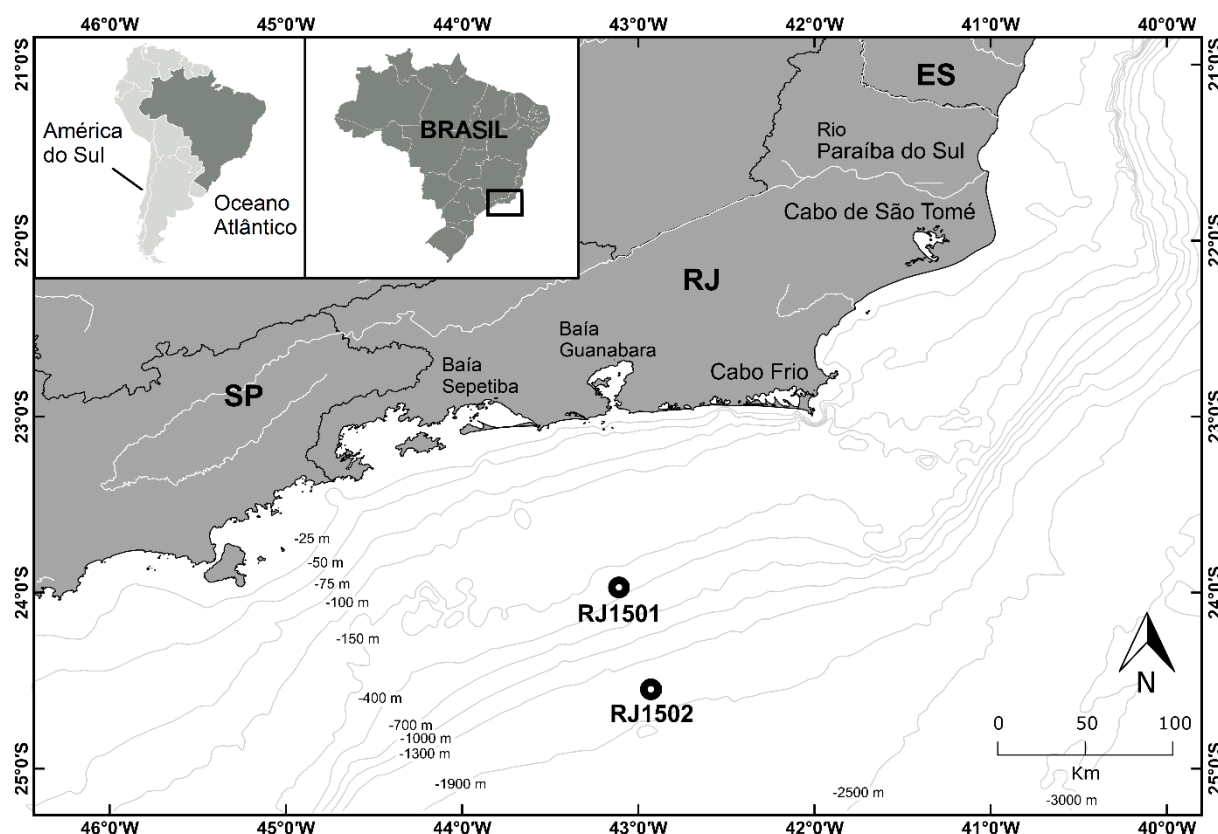
Neste estudo nós reconstruímos séries temporais de lipídios biomarcadores (*n*-alcanos, *n*-álcoois, esteróis e alquenonas) e parâmetros do sedimento bruto (tamanho de grão, carbono orgânico total e C/N) para avaliar a composição e a heterogeneidade espacial do talude da SEBCM a partir de dois testemunhos (colunas d'água de 328 m e 1598 m) nos últimos 50 mil anos e juntamente com a reconstrução da temperatura da superfície do mar (TSM), foi possível examinar as mudanças abruptas nos ecossistemas e as conexões com o clima continental. A TSM foi estimada a partir do índice de insaturação das alquenonas  $U_{37}^K$  (TSM- $U_{37}^K$ ), ferramenta comumente aplicada como paleotermômetro (Brassell et al., 1986; Farrimond et al., 1986; Sun et al., 2012; Hwang et al., 2014; Clotten et al., 2018). As fontes marinhas e terrígenas foram analisadas a partir dos mesmos registros paleoambientais, o que permitiu a investigação da

variabilidade das contribuições dos aportes autóctones e alóctones da MO no transecto quebra de plataforma → talude intermediário.

## 6.2. CARACTERÍSTICAS REGIONAIS

A Bacia de Santos está situada entre 23° e 28°S na margem continental sudeste brasileira (SEBCM), limitada ao norte pelo alto estrutural de Cabo Frio e ao sul pela plataforma de Florianópolis e possui uma área de de cerca de 206 mil km<sup>2</sup> até a isóbata de 2000 m (Moreira et al., 2001). A região de estudo (Figura 6.1) representa um exemplo clássico do sistema de correntes de contorno oeste (CCO) influenciado pelo clima subtropical de verões úmidos e invernos secos (Rocha et al., 1975; Cerda et al., 2014; Nogueira Júnior et al., 2018). A configuração da linha de costa, a batimetria da margem continental e a influência da Corrente do Brasil (CB, corrente de contorno oeste associado ao Giro Subtropical do Atlântico Sul) afetam os padrões de sedimentação e as características geoquímicas da plataforma e talude continentais (Mahiques et al., 1999). O sistema montanhoso da Serra do Mar, próximo à linha de costa, resulta em uma planície costeira estreita e marcada pela ausência de drenagem de grandes rios para a margem continental (Pessenda et al., 2012; Rodrigues et al., 2016). Contudo a entrada de sedimentos terrígenos na região não é negligenciável (Mahiques et al., 2017) devido ao efeito topográfico causado pelo ambiente montanhoso próximo à costa, que facilita o escoamento de materiais continentais para o mar através de vários pequenos rios durante os períodos chuvosos (Mahiques et al., 2010) e também pela contribuição de baías costeiras, como o escoamento da Baía de Guanabara (Carreira et al., 2012; Lazzari et al., 2018).

Na região externa, a SEBCM é modulada pelo arranjo estrutural e dinâmico do sistema da CCO (larga escala). Adicionalmente, o sistema de circulação de larga escala descrito está sujeito a instabilidades causadas por frentes hidrodinâmicas de meso (100 km) e submeso (~1-10 km) escalas. Nossa região de estudo está sob influência de frentes hidrodinâmicas costeiras, que inclui o sistema de ressurgência de Cabo Frio (CFUS) na plataforma intermediária e encontrada mais ao norte dos locais centrais (Rodrigues et al., 2001; Castro Filho et al., 2015; Brandini et al., 2018) e a Frente de água de plataforma subtropical (FPST), que possui influência da Pluma do Rio da Prata (PRP).



**Figure 6.1.** Mapa batimétrico área de estudo com linha de costa moderna: localização dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502.

O sistema de ressurgência CFUS é bastante estudado (por exemplo: Souto et al., 2011; Belem et al., 2013; Pivel et al., 2013; Cerda & Castro, 2014; Castro Filho et al., 2015; Brandini et al., 2018), tem intensidade máxima a 23°S e sua zona de influência se estende ao sul ao longo da isóbata de 100 m. A fertilização da coluna de água é causada pela intrusão da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) na zona fótica e as taxas de produção primária podem ter um incremento  $>0,5 \text{ gC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  também observado na quebra da plataforma, induzida pela topografia do fundo e pelos vórtices e meandros, particularmente em latitudes superiores a 23°S (Silveira et al., 2017). Já a FPST é uma frente termohalina formada na porção sul da SEBCM que é controlada pela distribuição de salinidade devido a diferenças associadas ao contraste entre a PRP, de baixa salinidade e a Água Tropical (AT), quente e salgada oriunda da CB (Piola et al., 2008; Ciotti et al., 2014). Ao se mover em direção a norte, tanto as temperaturas superficiais como os materiais continentais associados são dependentes da mistura da frente com aportes continentais (principalmente PRP) e com as águas do talude (Piola et al., 2008). Há evidências que nutrientes transportados por essa frente são responsáveis pela fertilização da água até pelo menos 24°S e as consequentes florações de inverno de

cianobactéria *Trichodesmium* (Burone et al., 2013; Rodrigues et al., 2014; Gu et al., 2018) e diatomáceas e dinoflagelados (Gonçalves-Araujo et al., 2018).

### 6.3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 6.3.1. AMOSTRAGEM

Dois testemunhos sedimentares foram coletados no talude continental da margem continental sudeste brasileira, no talude continental do Rio de Janeiro (RJ-1501: 23°58'14,3"S/ 43°06'35,1"W, coluna d'água de 328 m, 402 cm de profundidade sedimentar e RJ-1502: 24°32'57,6"S/42°55'42,9"W, coluna d'água de 1598 m, 450 cm de profundidade sedimentar, *Figura 6.1*) em junho de 2015, a partir do cruzeiro oceanográfico do R/V Inspector II realizado pela empresa Seaseep® (maiores informações sobre a campanha oceanográfica estão apresentadas no material suplementar MS-1). A amostragem foi realizada com testemunhador de pistão (com barrilete externo de aço de 6 m, diâmetro interno de 16 polegadas e tubo de polipropileno transparente). As camadas sedimentares foram seccionadas a cada 3 cm de profundidade sedimentar e acondicionadas sob refrigeração (< 20°C).

#### 6.3.2. GEOCROLOGIA

Para a geocronologia dos testemunhos foram usados espécimes de foraminíferos planctônicos *Globigerinoides ruber* ([white] e [pink]) e *Globigerinoides sacculifer*. Cerca de 10 mL de sedimento foi peneirado (63-150 µm e >150 µm) e usado para triagem das testas de foraminíferos. 10 amostras do testemunho RJ-1501 e sete amostras do testemunho RJ-1502 foram para a determinação de radiocarbono (*Tabela 6.1*) e de cada amostra foram subamostradas cerca de 50 espécimes de testas de foraminíferos no LabMAM da PUC-Rio. Após selecionadas, as amostras foram analisadas através da técnica radiométrica obtida por espectrometria de massa com aceleradores em <sup>14</sup>C (AMS, *Accelerator Mass Spectrometry* MICADAS) no laboratório *Ion Beam Physics* no ETH Zurique na Suíça. A técnica utilizada é capaz de medir baixas concentrações de <sup>14</sup>C devido as altas energias empregadas no acelerador de partículas e aos analisadores de massa magnéticos e eletrostáticos. Os resultados das idades de <sup>14</sup>C foram calibrados utilizando a curva marinha de calibração Marine13 (Reimer et al., 2013) em combinação com a correção regional de 28 ± 52 (ΔR conforme Alves et al. (2015) para região costeira de Santos). O modelo de idade apresentado neste trabalho foi calibrado com o programa OxCal® v4.3.2 (27/03/2017).



### 6.3.3. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (C E N) E CARBONATOS

Os teores de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram determinados em um analisador elementar CHN (Thermo Scientific, modelo Flash 2000, LabMAM, PUC-Rio) com metodologia descrita por [Hedges & John \(1984\)](#), usando cerca de 10 mg ( $\pm 0,01$  mg) de sedimento liofilizado e descarbonatado com HCl 10% de todas as camadas sedimentares dos dois testemunhos (RJ-1501 e RJ-1502). O teor de carbonatos foi estimado gravimetricamente a partir da reação com o ácido. O excesso de ácido foi removido por lavagens sucessivas com água deionizada. A quantificação foi baseada na curva de calibração com padrão de ácido aspártico (C = 36,09%; N = 10,52%). Para investigar a precisão do método, foi realizada a análise no material de referência NIST – SRM 1941b (Sedimento Marinho, valores de Carbono Orgânico Total =  $2,99 \pm 0,24$  % p.s. e Nitrogênio Total < 0,5 % p.s.), com desvio padrão < 2% para as replicatas (n = 7). A exatidão foi avaliada com a comparação do material de referência certificado de sedimento marinho (NIST – SRM 1941b). O limite de quantificação foi estimado em 0,10% para COT e 0,01% para NT a partir de 5 vezes o valor do limite de detecção obtido na curva de calibração.

### 6.3.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As amostras de todas as camadas sedimentares dos dois testemunhos (cerca de 1g) foram analisadas utilizando o analisador a laser Cilas® Particle Size Analyser (PSA) 1190 no Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). As medidas foram realizadas no modo de dispersão úmido (em suspensão) e as amostras foram dispersas em Na-hexametafosfato  $45,7 \text{ g L}^{-1}$ . O tamanho da partícula foi descrito a partir do diâmetro de esferas equivalentes do valor D, diâmetro médio de todas as partículas na faixa de tamanho de grão entre 0,04 a 2500  $\mu\text{m}$ .

### 6.3.5. DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS BIOMARCADORES

15-30 g ( $\pm 0,1$  mg) das amostras de sedimento liofilizadas dos dois testemunhos (n = 139) foram extraídas com a utilização de um extrator ASE (Dionex® ASE-200, *Accelerated Solvent Extraction*, temperatura de 100 °C e pressão de 1000 psi, 3 ciclos de 20 mL de solvente, tempo total de extração de 11 minutos) com Diclorometano/Metanol (DCM/MeOH, 9:1, v/v) no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Anteriormente às extrações quantidades conhecidas dos seguintes compostos foram adicionadas como padrões sub-rogados: *n*-triacontano deuterado (*n*-C<sub>30</sub>d), 2-



nonadecanona e nonadecanol. Os extratos do total de lipídios extraíveis foram evaporados em um rotavapor (Buchi® R-300) e saponificados com solução de KOH 0,1 M (Sigma-Aldrich®, p.a., ≥86%) em MeOH:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v, 3 mL, 85°C, 2h, ausência de ar). O pH (> 12) foi verificado no final do aquecimento. O extrato neutro (SAP-N) foi fracionado em uma coluna de 4 cm de sílica ativada (H<sub>2</sub>O 5%) em três frações: Hidrocarbonetos alifáticos; cetonas; e esteróis e álcoois e GDGTs foram eluídos com (F1) 4 mL de n-hexano, (F2) 4 mL de n-hexano/DCM (2:1 v/v) e (F3) 4 mL de DCM/MeOH (1:1 v/v), respectivamente.

As frações de *n*-alcanos (F1) e de alquenonas (F2) foram identificadas e quantificadas em um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (CG-DIC, Thermo® Focus) no LabMAM, PUC-Rio. O cromatógrafo é equipado com uma coluna capilar de 60 m x 250 µm x 0,25 µm. Para monitorar as frações, a temperatura inicial do forno foi de 50°C mantida em isoterma por 1 min e na sequência duas rampas térmicas (até 300°C por 30 minutos e até 320°C por 5 minutos), a temperatura do detector foi de 320°C, e hidrogênio foi utilizado como gás de arraste. Para injeção, as frações de F1 foram avolumadas com Hexano e F2 com Diclorometano. O modo de injeção foi *splitless* (1 min) utilizando 1 µL da amostra. A fração contendo esteróis e *n*-alcanóis (F3) foi tratada com bistrimetil-silyl-trifluoroacetamida (BSTFA, 85°C for 1h) para derivar os éteres metil silyl antes de serem quantificadas por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (Thermo® Trace ISQ) no LabMAM, PUC-Rio. A análise qualitativa dos esteróis foi feita através dos tempos de retenção e de alguns íons característicos produzidos. Estes íons foram definidos através de injeções de padrões autênticos, em corridas no modo *full scan* (massa de 50 a 550 amu) e uma coluna capilar do tipo DB-5 (30 m x 320 µm diâmetro x 0,25 µm filme). O programa inicial de temperatura do forno foi de 60°C e na sequência três rampas térmicas (até 220°C a uma taxa de 20°C min<sup>-1</sup> [rampa 1], até 280°C a uma taxa de 2°C min<sup>-1</sup> [rampa 2] e até 300°C a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup> [rampa 3] mantida por 15 min). O modo de injeção foi *splitless* (1 min) utilizando 1 µL da amostra e He foi utilizado como gás de arraste em fluxo constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup>.

A identificação de *n*-alcanos foi baseada no tempo de retenção de padrões comerciais e alquenonas foi realizada conforme [Prahl & Wakeham \(1987\)](#). A quantificação foi feita através dos padrões internos *n*-tetracosano deuterado (*n*-C<sub>24</sub>d) e alcano *n*-C<sub>36</sub>, respectivamente. Os esteróis e *n*-álcoois foram identificados por comparação dos espectros de massas de dados de padrões autênticos e da literatura e a quantificação foi realizada a partir da curva de calibração e a resposta em relação ao padrão interno 5-colestano e as áreas dos íons (*m/z* 129 ou 215 para esteróis, 103 para

álcoois e 217 para padrão interno). Brancos de extração foram processados em paralelo com as amostras e não identificaram picos de contaminação.

#### 6.3.6. TEMPERATURA DA ÁGUA (TSM A PARTIR DE ALQUENONAS)

A reconstrução das temperaturas da superfície do mar (TSM) foram determinadas a partir do índice  $U_{37}^{K'}$  (TSM- $U_{37}^{K'}$ ). O  $U_{37}^{K'}$  foi calculado de acordo com [Prah & Wakeham \(1987\)](#) (equação 1) e convertidas em TSM- $U_{37}^{K'}$  pela função de [Muller et al. \(1998\)](#) (equação 2).

$$U_{37}^{K'} = \frac{C_{37:2}}{C_{37:2} + C_{37:3}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$U_{37}^{K'} = 0,033 \text{ TSM-}U_{37}^{K'} (\text{°C}) + 0,069; (r^2 = 0,98; n = 149; \text{DP} = \pm 1,0 \text{ °C}) \quad (\text{Eq. 2})$$

#### 6.3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Estatística descritiva e de regressão de mínimos quadrados foram consideradas para investigar a relação entre os parâmetros de sedimento total (TOC, NT e tamanho de grão), temperatura e produção de lipídios ao longo do tempo para ambos os testemunhos (programa utilizado: STATISTICA® versão 7) a um nível de significância  $p < 0,05$ . Além disso, uma análise de componentes principais (PCA) também foi realizada usando variáveis selecionadas, incluindo esteróis ( $27\Delta^5$ ,  $28\Delta^{5,22}$ ,  $29\Delta^{5,22}$ ,  $29\Delta^5$  e  $30\Delta^{22}$ ; ver legenda dos símbolos na [Tabela 6.2](#)) e *n*-alcanos de cadeia longa (*n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> e *n*-C<sub>31</sub>). O conjunto de dados para o PCA consistiu em 48 amostras para RJ-1501 e 42 amostras para RJ-1502 – cada testemunho foi analisado separadamente. Os dados foram normalizados pela transformação centralizada em *log-ratio*, sugerida por [Yunker e coautores \(2005\)](#).

### 6.4. RESULTADOS

#### 6.4.1. MODELO DE IDADE E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO

As camadas selecionadas para determinação de radiocarbono estão detalhadas na [Tabela 6.1](#). O resultado do modelo de idade do testemunho RJ-1501 demonstra que o registro sedimentar representa os últimos 42,39 ka, em que a camada sedimentar de 401 cm configura a base do testemunho (idade mais antiga) e a camada de 2 cm configura o topo do testemunho com 1,73 cal ka AP. De acordo com a cronologia

radiométrica, a camada sedimentar localizada a 250 cm do testemunho RJ-1502 apresenta o limite do modelo de idade de radiocarbono.

Os resultados das médias das taxas de sedimentação são de 12,6 ( $\pm 4,7$ , variação de 2,2-24,4 cm ka<sup>-1</sup>) para a estação RJ-1501 e 7,1 ( $\pm 2,3$ , variação de 1,5-10,7 cm ka<sup>-1</sup>) para a RJ-1502. Na [Figura 6.2](#) é possível notar que a taxa de sedimentação se altera ao longo do tempo nos dois testemunhos, em que os maiores desvios na inclinação no testemunho RJ-1501 ocorrem em idades próximas a 20,02 cal ka AP, 11,86 cal ka AP e 9,24 cal ka AP. Ressalta-se uma sedimentação mais baixa no HS1 entre 18,0 e 14,7 cal ka AP (2,2  $\pm 0,02$  cm ka<sup>-1</sup>) associada com a seção da deglaciação na região e elevada no período entre 12,9 e 11,7 cal ka AP (16,7  $\pm 0,01$  cm ka<sup>-1</sup>).

**Tabela 6.1.** Idades de radiocarbono a partir de espectrometria de massa com aceleradores (MICADAS, ETH-Zurique) e idades calibradas utilizadas para construção dos modelos idade-profundidade dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502.

Estação	Prof. Sedimentar <sup>1</sup>	Espécies	Idade Radiocarbono	$\pm 1s$ error	Idade Calibrada	$\pm 1s$ error
	(cm)		(anos AP)		(cal anos BP)	
RJ-1501	2	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	2168	65	1727	107
	5	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	3647	118	3272	110
	8	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	3367	68	3288	107
	11	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	4078	66	4061	127
	50	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	8649	141	9239	180
	74	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	9426	84	10242	134
	101	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	10614	83	11858	230
	119	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	17050	126	20019	189
	290	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	28270	282	31782	384
	323	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	30927	280	34439	254
RJ-1502	26	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	15418	111	18188	158
	38	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	16813	117	19795	166
	41	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	18392	129	21670	202
	65	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	21259	153	25027	254
	116	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	26638	347	30414	357
	185	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	34791	413	39039	467
	245	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	49358	597	49501	679

<sup>1</sup>representa o valor da profundidade sedimentar média arredondada da respectiva camada sedimentar (exemplo: camada 0-3 cm = 2; 3-6 cm = 5; etc).

#### 6.4.2. PROPRIEDADES DO SEDIMENTO BRUTO

##### *Tamanho do Grão*

O tamanho médio de grão foi de 39,3 ( $\pm 7,81$   $\mu\text{m}$ ,  $n = 116$ ) e 11,7 ( $\pm 1,72$   $\mu\text{m}$ ,  $n = 116$ ) para os testemunhos RJ-1501 e RJ-1502, respectivamente ([Tabela 6.1](#)). O testemunho RJ-1501 exibiu um valor de tamanho de grão relativamente elevado (silte e areia fina), com uma grande variação no tamanho de grão ([Figura 6.2a](#)). Um aumento no acúmulo de sedimentos lamosos no período HS3 até o final do UMG pode ser

observado no testemunho RJ-1501. Esta tendência foi revertida durante o período HS1 (entre 18,5 e 11,9 cal ka AP), período em que houve um aumento de 20 para 45  $\mu$ m no tamanho médio de grão. Ainda para o RJ-1501, observa-se um pequeno aumento nos sedimentos finos nos últimos ~5 ka. Todos estes indícios são consistentes com o histórico da mudança do nível do mar na região, como será discutido diante. Para o testemunho RJ-1502 verifica-se um cenário diferente com teor de lama praticamente homogêneo em todo registro, sem influência das mudanças do nível do mar (*Figura 6.2a*).

#### *Composição elementar da matéria orgânica e $\text{CaCO}_3$*

Os teores de carbonato de cálcio (*Tabela 6.1*) foram menores durante o período glacial em ambos os testemunhos (RJ-1501 = 17,8 a 32,8%p.s.; RJ-1502 = 7,54 a 32,7%p.s.), mas revelou valores mais elevados durante o período interglacial e no Holoceno (RJ-1501 = 32,3 a 41,8ps., RJ-1502 = 33,0 a 45,9%p.s.), como mostrado na *Figura 6.2b*. Em geral, o teor de carbonatos apresentou correlações significativas ( $p < 0,05$ ) com tamanho de grão, COT e  $\text{TSM-U}_{37}^{\text{K}}$ , cujas implicações serão discutidas posteriormente. Por outro lado, uma correlação negativa ( $r = -0,64$ ,  $p < 0,001$ ) entre carbonato e COT foi observada nas amostras do RJ-1501, principalmente no MIS2 (*Figura 6.2b*).

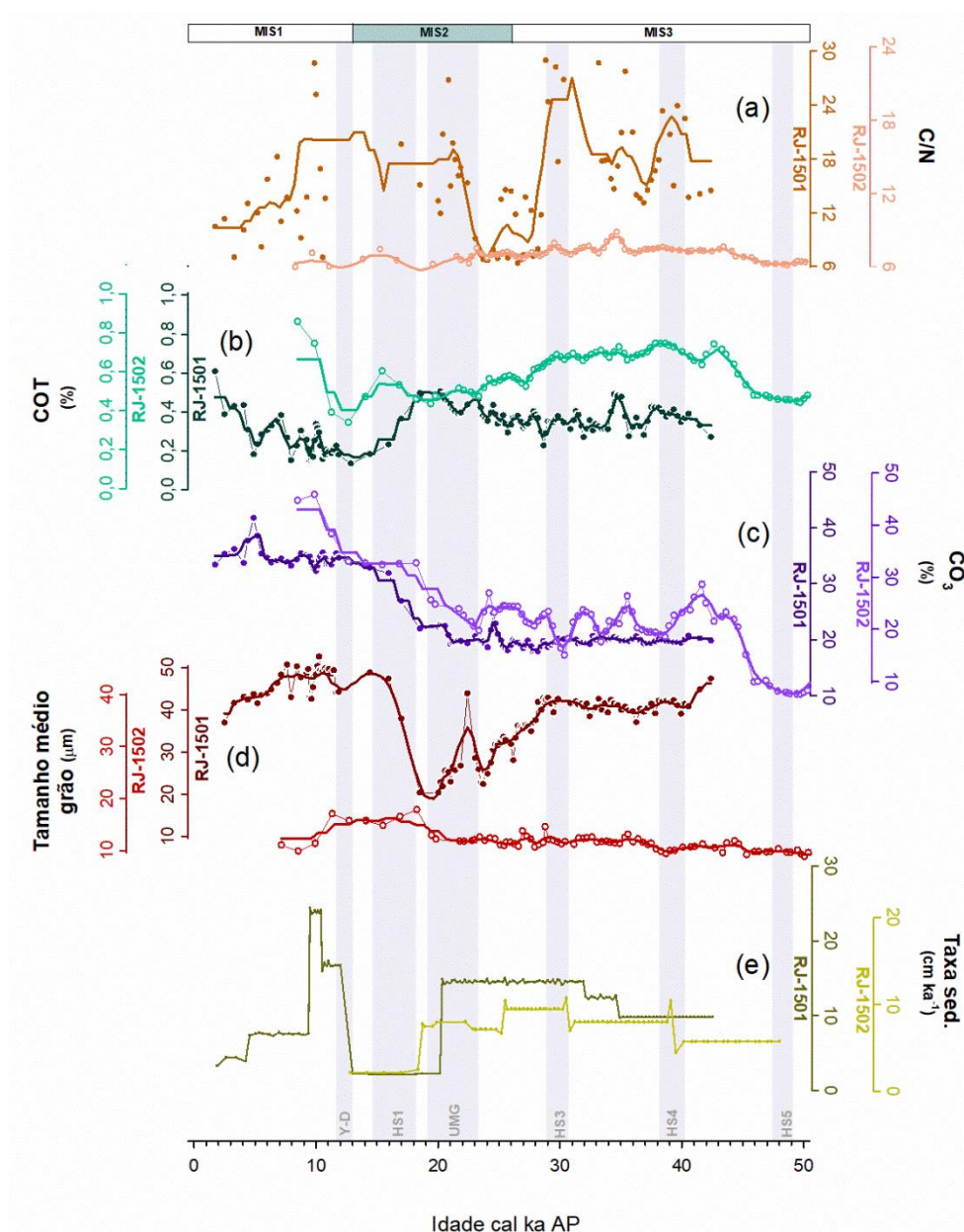
A concentração média de COT foi de  $0,34 \pm 0,09\%$  (0,14 a 0,61%,  $n = 123$ ) no testemunho RJ-1501, com valores relativamente constantes entre ~40 a 19 cal ka AP, seguido de uma diminuição durante o HS1 e um aumento posterior no Holoceno (*Figura 6.2c*). Esta distribuição geral de COT refletiu a variação no tamanho de grão do núcleo RJ-1501, particularmente após o HS1. Para RJ-1502, o COT apresentou uma média de  $0,61 \pm 0,11\%$  (0,34 a 0,86%,  $n = 81$ ), que revela uma acumulação sedimentar com uma característica mais homogênea nos sedimentos mais ricos em matéria orgânica (MO) quando comparado com a região mais rasa. Alguns desacoplamentos da tendência de homogeneidade de valores de COT no registro RJ-1502 podem ser destacados, incluindo: (i) conteúdo de COT levemente menor durante HS5 (~0,5%) quando comparado ao valor médio durante MIS3 (~0,7%); (ii) tendência de valores decrescentes após o HS2 até o UMG; e (iii) maior variação durante HS1. Apenas após Younger Dryas (YD) o teor de COT aumentou novamente e atingiu as maiores concentrações de todo registro.

**Tabela 6.2.** Valores das médias (Min-Max) de TSM- $U_{37}^{K'}$ , tamanho médio do grão, carbonatos ( $CO_3$ ), carbono orgânico Total (COT), e lipídios biomarcadores (alquenonas  $C_{37:2+3}$ , esteróis totais,  $n$ -alcanóis  $C_{24-32}$ , e  $n$ -alcanos  $C_{25-33}$ ) para os testemunhos RJ-1501 e RJ-1502. Os dados estão agrupados por estágios isotópicos marinhos (MIS1 a MIS3) e subdivisões.

Testemunho	Período	TSM- $U_{37}^{K'}$ (°C)	Tamanho Grão ( $\mu m$ )	$CO_3$ (%)	COT (%)	Alquenonas $C_{37:2+3}^a$ ( $\mu g\ gCOT^{-1}$ )	Esteróis Totais <sup>b</sup> ( $\mu g\ gCOT^{-1}$ )	$n$ -alcanos $C_{25-33}^c$ ( $\mu g\ gCOT^{-1}$ )	$n$ -alcanóis $C_{24-32}^d$ ( $\mu g\ gCOT^{-1}$ )
RJ-1501	MIS1 (todas amostras)	24,6 (22,3-25,8)	46,4 (37,0-53,6)	34,7 (32,3-41,8)	0,27 (0,14-0,61)	28,7 (5,13-61,2)	40,1 (6,08-88,4)	141 (35,1-286)	64,5 (3,68-265)
	Holoceno	24,4 (22,3-25,8)	48,0 (42,6-52,6)	34,2 (32,3-35,6)	0,22 (0,15-0,34)	26,4 (5,13-35,0)	31,3 (6,08-73,1)	164 (86,2-286)	45,2 (3,68-170)
	Holoceno Tardio-Médio	25,0 (24,0-25,8)	43,8 (37,0-50,7)	35,4 (33,2-41,8)	0,33 (0,15-0,61)	32,2 (12,6-61,2)	48,9 (18,8-88,4)	128 (35,1-251)	81,1 (4,78-295)
	Holoceno Inicial	24,2 (22,3-25,8)	48,0 (42,6-52,6)	34,1 (32,3-35,6)	0,22 (0,15-0,34)	26,4 (5,13-35,0)	31,3 (6,08-73,1)	164 (86,2-286)	45,2 (3,68-170)
	MIS2 (todas amostras)	19,9 (18,1-24,6)	29,2 (20,4-48,9)	21,6 (18,1-32,8)	0,40 (0,18-0,51)	34,4 (7,51-67,9)	72,4 (27,4-140)	624 (213-967)	118,2 (14,7-278)
	Deglaciação	19,8 (18,9-22,8)	38,7 (20,4-48,9)	29,5 (22,0-33,8)	0,28 (0,14-0,50)	30,0 (13,5-40,9)	73,0 (34,7-139)	528 (104-764)	122 (71,9-232)
	UMG	19,7 (18,1-21,1)	26,2 (20,4-43,9)	20,7 (19,2-22,7)	0,45 (0,39-0,51)	38,4 (23,3-67,9)	83,0 (27,4-140)	796 (627-969)	140,8 (20,0-279)
	MIS3 (todas amostras)	20,2 (17,6-22,1)	40,0 (28,1-47,4)	19,6 (17,8-20,7)	0,36 (0,23-0,49)	46,9 (1,88-89,1)	73,0 (18,2-144)	382 (77,6-909)	112 (15,8-297)
	HS3	18,8 (18,0-19,6)	41,7 (39,4-42,9)	19,6 (18,6-20,17)	0,36 (0,35-0,38)	35,5 (33,1-37,8)	58,4 (54,1-62,6)	318 (252-385)	87,1 (80,2-93,9)
	HS4	20,5 (19,5-22,1)	41,5 (39,1-42,3)	19,7 (19,4-20,1)	0,39 (0,35-0,42)	35,7 (17,2-47,2)	66,7 (49,8-90,8)	244 (-)	118 (51,0-158)
RJ-1502	MIS1 (todas amostras)	24,7 (23,9-25,8)	13,1 (9,92-17,1)	40,5 (33,0-45,9)	0,58 (0,34-0,86)	3,24 (2,65-3,81)	26,3 (4,70-64,7)	188 (142-234)	164 (7,10-373)
	Holoceno Inicial	24,7 (23,9-25,8)	13,1 (9,92-17,1)	40,5 (33,0-45,9)	0,58 (0,34-0,86)	3,24 (2,65-3,81)	26,3 (4,70-64,7)	188 (142-234)	164 (7,10-373)
	MIS2 (todas amostras)	21,4 (19,8-22,9)	12,9 (11,0-17,9)	25,6 (19,7-32,8)	0,52 (0,44-0,60)	18,2 (9,34-50,8)	142 (47,2-337)	627 (191-1669)	294 (94,5-644)
	Deglaciação	21,8 (20,6-23,9)	16,2 (14,9-17,9)	32,7 (32,4-33,0)	0,48 (0,34-0,60)	13,5 (3,47-22,8)	68,6 (9,42-98,0)	277 (191-407)	140 (94,5-177)
	UMG	21,4 (20,7-21,9)	12,2 (11,8-13,0)	23,2 (20,6-25,6)	0,48 (0,44-0,51)	16,5 (9,34-24,3)	113 (47,2-189)	505 (367-866)	241 (152-364)
	MIS3 (todas amostras)	20,1 (15,5-22,8)	11,2 (8,87-14,6)	19,3 (7,52-28,6)	0,63 (0,44-0,75)	17,9 (3,52-45,6)	190 (26,5-516)	803 (152-2228)	336 (34,8-815)
	HS3	21,4 (20,4-22,8)	11,8 (11,4-12,2)	19,5 (16,4-23,5)	0,67 (0,65-0,69)	20,2 (10,2-25,2)	193 (179-201)	912 (329-1590)	403 (303-485)
	HS4	20,1 (18,0-22,2)	10,0 (9,43-10,7)	20,8 (18,5-23,2)	0,73 (0,70-0,75)	16,4 (7,14-27,1)	188 (67,4-357)	887 (792-981)	293 (97,0-774)
	HS5	18,8 (-)	9,93 (9,68-10,4)	7,87 (7,64-8,10)	0,46 (0,45-0,46)	24,6 (-)	300 (-)	988 (-)	641 (-)

<sup>a</sup> alquenonas ( $C_{37:2} + C_{37:3}$ ); <sup>b</sup> somatório de esteróis  $27\Delta^{5,22} + 27\Delta^5 + 28\Delta^{5,22} + 28\Delta^{5,24(28)} + 28\Delta^5 + 29\Delta^{5,22} + 29\Delta^5$  e  $30\Delta^{22}$ ; <sup>c</sup> Somatório de  $n$ -alcanos  $nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}$ ; <sup>d</sup> Somatório de  $n$ -alcan-1-óis  $nC_{24OH} + nC_{26OH} + nC_{28OH} + nC_{30OH} + nC_{32OH}$ . TSM- $U_{37}^{K'}$  = temperatura da superfície do mar a partir de alquenonas. Todas as concentrações estão normalizadas para TOC. Os valores mínimos representam os valores acima do limite de quantificação de cada método.





**Figura 6.2.** Parâmetros de sedimento bruto para os testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos) plotados vs. Idade (cal ka AP). Linhas contínuas representam a média móvel.

Não foi possível calcular a razão C/N (carbono/nitrogênio molar) em 28% das amostras do RJ-1501 devido aos teores de NT (nitrogênio total) estarem abaixo do limite de quantificação (0,01%p.s.). Para as demais amostras, a razão C/N molar foi em média de  $15,5 \pm 7,13$ . Pode-se observar uma grande dispersão C/N no RJ-1501 e uma tendência de valores mais altos durante os eventos de Heinrich (HS4, HS3 e HS2) e o UMG (*Figura 6.2d*). Esta tendência pode ser atribuída à presença de uma grande fração de MO terrígena nestes períodos (Meyers, 1997). No entanto, a média C/N de  $15,5 \pm 7,13$  obtida no registro RJ-1501 não é típica em sedimentos de superfície da SEBCM

(Mahiques et al., 2004; Cordeiro et al., 2018) e por isso não se pode descartar a influência os baixos valores de NT muito baixo ( $0,03 \pm 0,02$ ) sobre a razão calculada do conteúdo para essas amostras. No testemunho RJ-1502, a razão C/N molar obteve uma média de  $7,07 \pm 0,60$  (Figura 6.2d) que indica um caráter marinho para MO que alcança a região (Meyers, 1997) em todo registro

#### 6.4.3. DISTRIBUIÇÃO DE LIPÍDIOS BIOMARCADORES

##### *Alquenonas*

A concentração de alquenonas e os valores de TSM calculados a partir do  $U_{37}^{K'}$ , ao longo dos últimos 50 ka em ambos os testemunhos estão exibidos na Tabela 6.2. Os compostos de alquenonas  $C_{37}$  foram predominantes sobre aqueles com  $C_{38}$ . O teor médio de alquenonas ( $C_{37:2} + C_{37:3}$ ) foi de  $37,0 (\pm 18,0 \mu\text{g gCOT}^{-1}; n = 78)$  para RJ-1501 e  $16,9 (\pm 9,15 \mu\text{g gCOT}^{-1}; n = 71)$  para RJ-1502. Apesar desta diferenciação espacial, foi observado uma tendência de maior enriquecimento de alquenonas no MIS3 (RJ-1501:  $46,9 \pm 1,88 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ; RJ-1502:  $17,9 \pm 0,52 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ) em comparação com UMG (RJ-1501:  $38,4 \pm 23,3 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ; RJ-1502:  $16,5 \pm 9,34 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ) e Holoceno, que foi o período que apresentou o mais baixo teor de alquenonas (RJ-1501:  $28,8 \pm 5,13 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ; RJ-1502:  $3,24 \pm 2,65 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ).

##### *Esteróis*

As concentrações médias dos esteróis totais (somatório dos esteróis  $27\Delta^{5,22}$ ,  $27\Delta^5$ ,  $28\Delta^{5,22}$ ,  $28\Delta^{5,24(28)}$ ,  $28\Delta^5$ ,  $29\Delta^{5,22}$ ,  $29\Delta^5$  e  $30\Delta^{22}$ ) foram de  $60,6 \pm 33,2 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  e  $171 \pm 96,9 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ , respectivamente para os registros RJ-1501 ( $n = 75$ ) e RJ-1502 ( $n = 68$ ). Os maiores valores de esteróis totais foram determinados nas amostras do MIS3 no testemunho RJ-1502, enquanto as amostras do MIS2 Tardio apresentaram uma diminuição significativa nas concentrações totais de esteróis, de  $113 \pm 58,4 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  no UMG para  $68,5 \pm 34,8 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  pós MIS2 (Tabela 6.2). No testemunho RJ-1501 não houve uma tendência bem definida, exceto pelos baixos valores durante os sedimentos do MIS1 ( $40,1 \pm 23,9 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ), que contrastam com os maiores valores ( $72-73 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ) durante os períodos MIS2 e MIS3 deste registro.

As variações nas composições de esteróis nos estágios isotópicos marinhos (MIS1, 2 e 3) de cada testemunho estão mostradas na Figura 6.3a. No geral, o  $30\Delta^{22}$  (dinosterol) foi o esterol mais abundante, particularmente durante MIS2 e MIS3 para as amostras do RJ-1502, onde representou cerca de 26,7% do total de esteróis. Já no RJ-

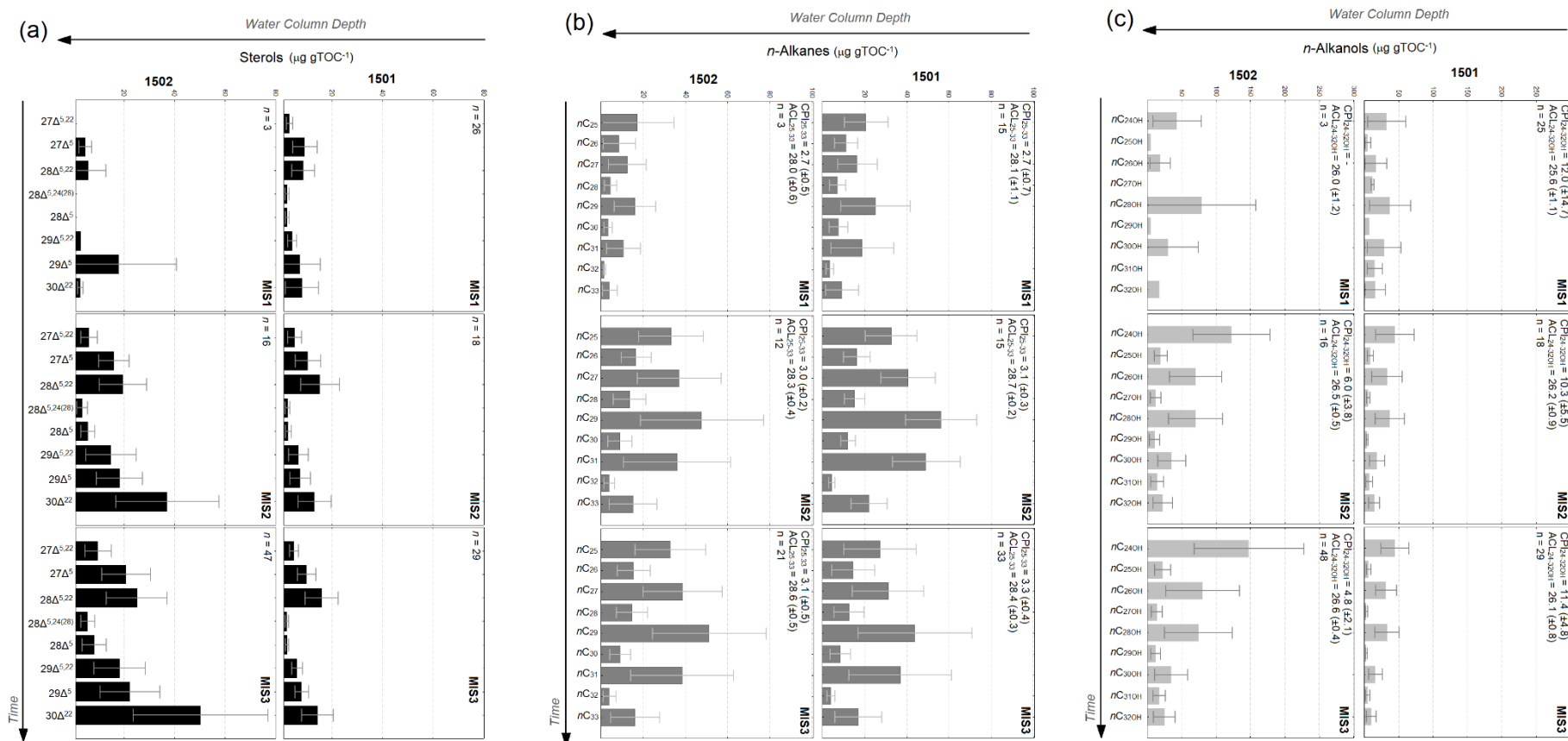
1501, o  $28\Delta^{5,22}$  (diatomesterol) se apresentou abundante como o  $30\Delta^{22}$ . Outros esteróis abundantes foram  $27\Delta^5$ ,  $28\Delta^{5,22}$ ,  $29\Delta^{5,22}$ ,  $29\Delta^5$  com contribuições semelhantes, enquanto os esteróis  $27\Delta^{5,22}$ ,  $28\Delta^{5,24}$  tiveram menores contribuições. A mesma tendência foi observada nas duas áreas do talude, embora o mais raso tenha exibido concentrações menores. Em relação as amostras do MIS1 no RJ-1502, destaca-se a alta contribuição do  $29\Delta^5$  sobre os demais esteróis.

#### *n-Alcanos de cadeia longa*

Os lipídios da fração de hidrocarbonetos alifáticos são dominados por homólogos *n*-alcanos entre 25 e 33 números de carbono. As concentrações médias dos *n*-alcanos de cadeia longa ( $nC_{25-33}$ ) foram de  $132 \pm 73,1 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  (12,7 a  $328 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ,  $n = 50$ ) no testemunho RJ-1501 e  $155 \pm 84,9 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  (26,8 a  $409 \mu\text{g gCOT}^{-1}$ ,  $n = 47$ ) no RJ-1502 ([Tabela 6.2](#)). Assim como o observado para os esteróis, as concentrações de *n*-alcanos individuais normalizadas por TOC foram maiores para os períodos de MIS2 e MIS3 em comparação com as amostras de MIS1 ([Figura 6.3b](#)). Podem ser observadas duas tendências nas concentrações de *n*-alcanos no testemunho RJ-1501: valores elevados no MIS3 Tardio (que inclui HS3 e HS4) até o UMG e diminuição dos valores a partir de UMG, com valores de *n*-alcanos relativamente mais altos em torno de 8 cal ka AP. Uma distribuição similar de *n*-alcanos é observada na região mais profunda, RJ-1502.

A distribuição da composição de *n*-alcanos ao longo dos estágios MIS revela uma clara predominância dos compostos com números de carbono ímpares, com uma maior abundância do alcano  $n\text{-C}_{29}$  ([Figura 6.3b](#)). Nota-se que as amostras do MIS1 do testemunho RJ-1501 exibiram as menores concentrações de *n*-alcanos individuais normalizadas por COT. Os valores médios do índice de preferência de carbono (IPC) variam de 2,7 a 3,1 em todos os períodos e nas duas regiões. O comprimento médio da cadeia (ACL) calculado considerando-se  $nC_{25-33}$ , foi semelhante entre os estágios isotópicos, variando de 28,0 a 28,7 com uma leve inclinação para valores menores ( $\sim 28,0$ ) no MIS1.





**Figura 6.3.** Média (barras) e DP (linhas) das concentrações normalizadas por TOC de (a) esteróis individuais (barra preta), (b) *n*-alcanos de cadeia longa C<sub>25-33</sub> (barras cinzas escuras) e (c) *n*-álcoois cadeia longa C<sub>24-32</sub> (barras cinza claro) agrupados nos estágios isotópicos marinhos (MIS1, MIS2 e MIS3) nos testemunhos RJ-1501 (painéis a direita) e RJ-1502 (painéis a esquerda). Nas distribuições de *n*-alcanos e *n*-álcoois estão incluídos os valores médios do índice de preferência de carbono (IPC) e o comprimento médio da cadeia (ACL); n representa o número de amostras em cada grupo de amostras.

### *n*-Alcanóis (*n*-alcan-1-óis) de cadeia longa

Os álcoois saturados foram quantificados na faixa de C<sub>24</sub>-C<sub>32</sub> e as concentrações totais destes compostos de cadeia longa (LCOH) foram maiores no testemunho RJ-1502 em comparação ao RJ-1501. As concentrações médias de LCOH foram  $64,5 \pm 59,3 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  no MIS1,  $118,2 \pm 82,4 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  no MIS2 e  $112,8 \pm 63,4 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  no MIS3 (*Tabela 6.2*). A região mais profunda do talude (RJ-1502) é mais enriquecida dos compostos LCOH, com concentrações em torno de  $293 \pm 150$  e  $336 \pm 201 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  no MIS2 e no MIS3 e de  $164 \pm 188 \mu\text{g gCOT}^{-1}$  no MIS1.

Os álcoois e alcanos de longa cadeia apresentam alta correlação significativa nas amostras dos dois testemunhos ( $r = 0,52$ ,  $p < 0.0001$  no RJ-1501 e  $r = 0,70$ ,  $p < 0.0001$  no RJ-1502). A variação nas composições dos *n*-álcoois é caracterizada pela predominância das cadeias de carbono com numeração par, particularmente o álcool *n*-C<sub>24</sub> (*Figura 6.3c*). Este padrão é mais evidente durante os períodos MIS2 e MIS3 em ambas estações, e já no MIS1 há uma mudança, com maior contribuição do composto *n*C<sub>28</sub>.

## 6.5. DISCUSSÃO: RECONSTRUÇÃO DA MO DEPOSITADA NA SEBCM

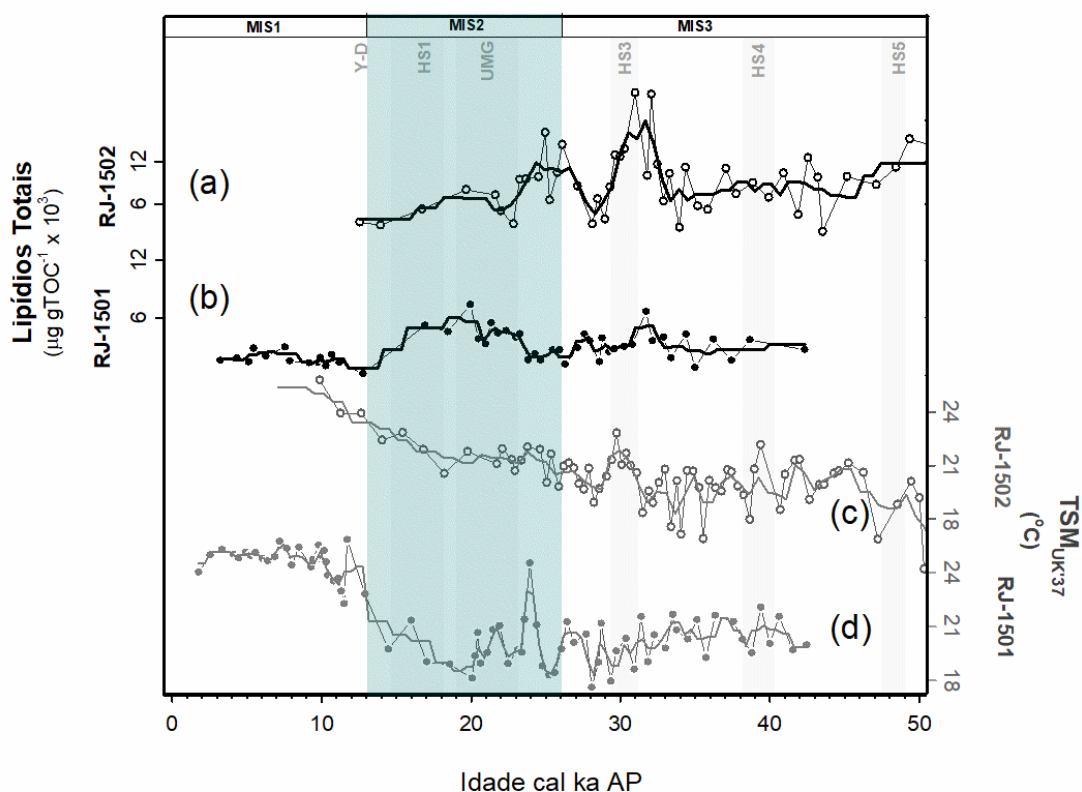
Os registros marinhos são indicadores de mudanças paleoambientais e neste estudo fornecemos informações sobre a natureza da MO e as condições deposicionais que levaram à acumulação no sedimento nos últimos 50 ka em um gradiente de profundidade ao longo do talude. Essas condições estão diretamente ligadas às mudanças climáticas e às características oceanográficas que predominaram na SEBCM.

### 6.5.1. TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO MAR (TSM) VS. LIPÍDIOS E PARÂMETROS DE SEDIMENTO BRUTO

As temperaturas de superfície do mar (TSM-U<sub>37</sub><sup>K'</sup>) estimadas aqui ( $15,5$ - $25,8$  °C) se encontram nas mesmas faixas de temperatura de outros estudos na região (Evangelista et al., 2014; Lourenço et al., 2016; Jaeschke et al., 2017; Zhang et al., 2017; Ceccopieri et al., 2018) e revelam as condições térmicas da massa d'água superficial durante a glaciação e após a elevação do nível médio do mar no período pós-glacial (*Tabela 6.2*; *Figura 6.4*).

Os registros de lipídios totais, que se refere ao somatório de alquenonas (C<sub>37:2-3</sub> + C<sub>38</sub>), esteróis ( $27\Delta^{5,22} + 27\Delta^5 + 28\Delta^{5,22} + 28\Delta^{5,24(28)} + 28\Delta^5 + 29\Delta^{5,22} + 29\Delta^5$  e  $30\Delta^{22}$ ),

alcanóis ( $nC_{16OH}$ - $nC_{32OH}$ ) e hidrocarbonetos alifáticos estão apresentados na [Figura 6.3a-b](#). Nas duas estações do talude é possível perceber que há acumulação da MO em períodos de menores temperaturas como ao longo do período glacial, com tendência de depleção na Deglaciação e manutenção de menores teores no Holoceno. Na estação RJ-1501 as menores  $TSM-U_{37}^{K'}$  foram determinadas no estágio MIS2, associadas ao UMG e maiores temperaturas associadas ao Holoceno ([Figura 6.4c](#)), assim como observado no período do MIS1 também da estação mais profunda do talude (RJ-1502; [Figura 6.4d](#)). O padrão de distribuição do  $TSM-U_{37}^{K'}$  no RJ-1502 mostra uma homogeneização entre os MIS2 e MIS3, sem um perfil claro de decréscimo no UMG. Este padrão está em conformidade com reconstruções de  $TSM-U_{37}^{K'}$  localizadas sob influência do Giro Subtropical do Atlântico Sul ([Gu et al., 2017](#); [Santos et al., 2017](#); [Portilho-Ramos et al., 2018](#)). Esta diferença de gradiente de  $TSM-U_{37}^{K'}$  é discutida em detalhes no capítulo de paleoceanografia ([Capítulo 7](#)). Observa-se também que os perfis de  $TSM-U_{37}^{K'}$  durante a transgressão marinha no transecto do talude continental do sudeste brasileiro estão em fase com dados do Oceano Atlântico Norte ([Zhao et al., 1993](#); [de Vernal et al., 2006](#); [Hwang et al., 2014](#); [Gil et al., 2018](#)).

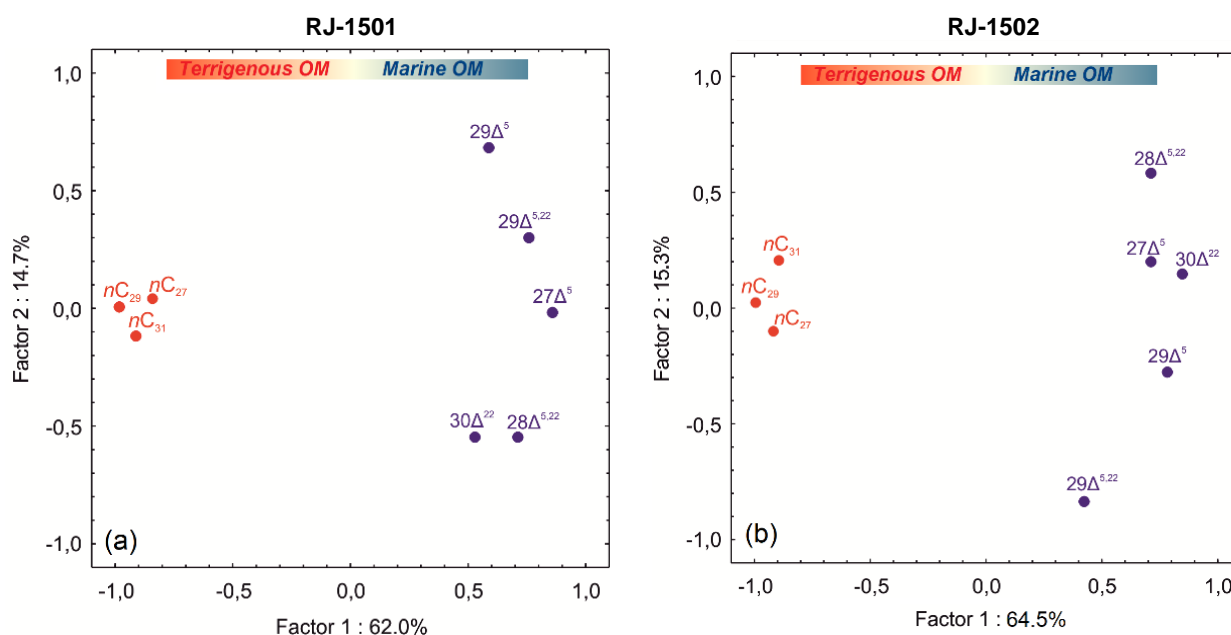


**Figura 6.4.** (a) e (b) Perfil de  $TSM-U_{37}^{K'}$  e (c) e (d) Perfil de lipídios totais = somatório de alquenonas, esteróis,  $n$ -alcanóis e hidrocarbonetos alifáticos determinados nos testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos) representados vs. da idade (cal ka AP).

### 6.5.2. CLASSIFICAÇÃO DAS FONTES DA MO UTILIZANDO PCA COMO FERRAMENTA

Um teste de análise de componentes principais (PCA) foi utilizado para avaliar as assinaturas das fontes dos lipídios na MO depositada na SEBCM nos últimos 50 mil anos pois pode fornecer uma abordagem factível para dimensionar os aportes terrígenos e marinhos em amostras sedimentares (Yunker et al., 2005; Carreira et al., 2010). Assim, para alcançar uma comparação robusta da composição de biomarcadores nas amostras de diferentes idades foram selecionados dois grupos de biomarcadores, agrupados por grupo funcional (Figura 6.5): *n*-alcanos de alto peso molecular foram escolhidos para representar lipídios terrígenos de plantas vasculares (em vermelho, à esquerda no eixo x negativo) e os compostos esteróis, que representam lipídios marinhos, por serem produzidos principalmente por organismos que vivem nos oceanos (em azul, a direita no eixo x positivo). Os resultados mostraram diferenciação no PC1 entre os dois grupos de compostos, o que pode indicar o *end member* terrígeno ou marinho partir dos dois primeiros componentes do PCA que explicam mais de 75% da variância (>62% para PC1 e >14% para PC2) dos dados das duas estações, RJ-1501 (Figura 6.5a) e RJ-1502 (Figura 6.5b).

As fontes de  $27\Delta^5$  (colesterol) e fitoesteróis ( $28\Delta^{5,22}$ , diatomesterol e  $30\Delta^{22}$ , dinosterol) na região são exclusivamente marinhas por serem compostos marcadores de plâncton, diatomáceas e dinoflagelados, respectivamente (Volkman et al., 1998). Podemos observar que os esteróis  $29\Delta^{5,22}$  e  $29\Delta^5$  aparecem agrupados (*loading* positivo do fator 1, Figura 6.5) com os esteróis biomarcadores marinhos, o que sugere origem autóctone para estes esteróis. Este mesmo sinal foi evidenciado em pesquisas prévias na área da SEBCM (Carreira et al., 2010; Lourenço et al., 2017; Cordeiro et al., 2018). Maiores concentrações de  $28\Delta^{5,22}$  e  $30\Delta^{22}$  nas amostras do MIS3 e MIS2 do talude continental (Figura 6.3a) também foram encontradas em região de plataforma continental influenciada pela ressurgência de Cabo Frio (Lourenço et al., 2017), que pode estar relacionada às variações dos períodos de produtividade devido ao aporte terrígeno principalmente próximo na estação próxima a quebra da plataforma.



**Figura 6.5.** Fontes de MO: Projeções (VARIMAX rotacionadas) dos dois primeiros fatores das variáveis (compostos lipídicos). Os grupos (cores, azul e vermelho) foram baseados nas distâncias entre as variáveis para indicar os lipídios que apresentam fonte análoga. Grupo vermelho representa MO terrígena e grupo azul representa MO marinho para (a) RJ-1501 e para (b) RJ-1502.

O segundo grupo de compostos lipídicos identificados no PCA são os *n*-alcanos de alto peso molecular ( $nC_{27}$ ,  $nC_{29}$  e  $nC_{31}$ ), caracterizado (*Figura 6.5*) por valores negativos de PC1. Estes compostos são caracteristicamente relacionados com a produção de plantas superiores e por isso retratam os aportes do material orgânico de fonte continental, de origem fluvial ou eólica (Ternois et al., 2001; Yunker et al., 2005; Vogts et al., 2009). O grupo dos três *n*-alcanos avaliados no PCA estão altamente correlacionados entre si tanto para estação RJ-1501 ( $0,88 < r < 0,96$ ;  $p < 0,001$ ;  $n=50$ ) como para RJ-1502 ( $0,94 < r < 0,90$ ;  $p < 0,001$ ;  $n=48$ ).

### 6.5.3. CONTRIBUIÇÕES DOS APORTES ALÓCTONES E AUTÓCTONES DA MO

A *Figura 6.6* apresenta o perfil (gráfico de barras) do Fator 1 do PCA nas estações RJ-1501 e RJ-1502. Este fator possibilitou a separação de valores positivos associados a composição de lipídios marinhos (autóctones) e valores negativos, de composição de lipídios terrígenos (alóctones). A estação mais sensível às variações do nível do mar (RJ-1501, 62% da variância dos dados) mostra uma tendência de aumento crescente do *loading* marinho quando comparado com terrígeno, em direção aos dias atuais. Já o registro temporal do Fator 1 da estação mais profunda (RJ-1502, 64,5% da variância dos dados) apresenta maior amplitude dos dados, com alternância entre épocas de predominância de material terrígeno e marinho. No período entre ~33 ka-UMG (nível do

mar baixo) é nítida o gradiente de contribuição marinha vs. continental na região, com a região próxima a quebra da plataforma continuamente fertilizada por aportes continentais.

Para avaliar esta contribuição continental, foram utilizados índices de *n*-alcanos de cadeia longa ( $nC_{25}$ - $nC_{33}$ ) (Eglinton & Hamilton, 1967), compostos que alcançam o mar tanto por via atmosférica quanto fluvial (Eglinton & Eglinton, 2008) e por isso razões específicas largamente utilizadas como indicadores de fontes foram aplicadas: índice preferencial de carbono (IPC), comprimento médio da cadeia (ACL) e razão de plantas aquáticas continentais (Paq). A [Figura 6.7](#) apresenta os índices de material orgânico continental, definidos pelas equações 3, 4 e 5.

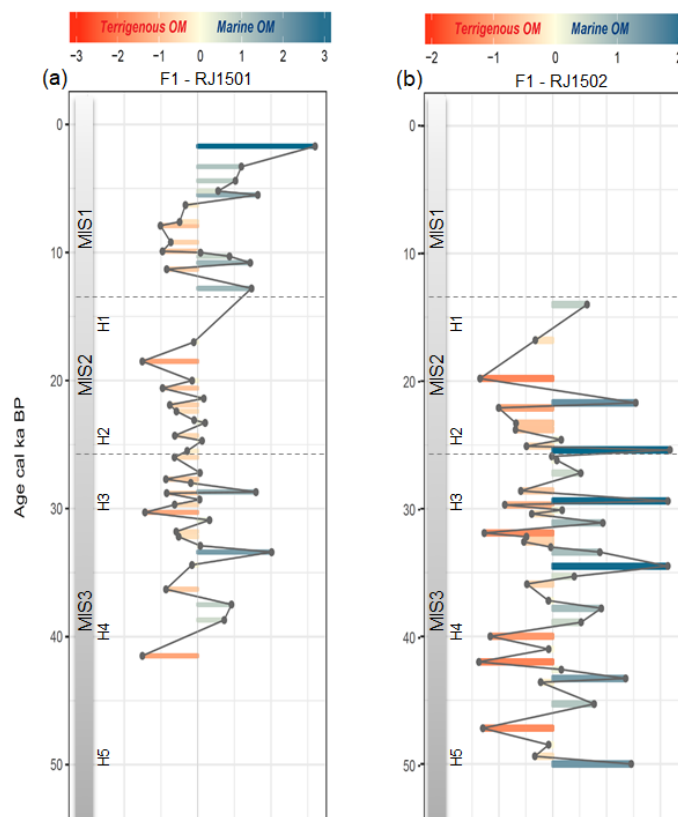
$$IPC_{25-33} = \frac{\sum_{\text{ímpar}} Cn}{\sum_{\text{par}} Cn} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde  $\sum_{\text{ímpar}} Cn$  e  $\sum_{\text{par}} Cn$  representam o somatório de *n*-alcanos de cadeia longa (entre  $nC_{25}$ - $nC_{33}$ ) de carbonos de cadeia ímpar e de cadeia par, respectivamente.

$$ACL_{25-33} = \frac{\sum((C_i * [C_i]))}{\sum[C_i]} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde  $\sum[C_i]$  representa a concentração de *n*-alcanos com número  $C_i$  de carbonos entre  $nC_{25}$ - $nC_{33}$ .

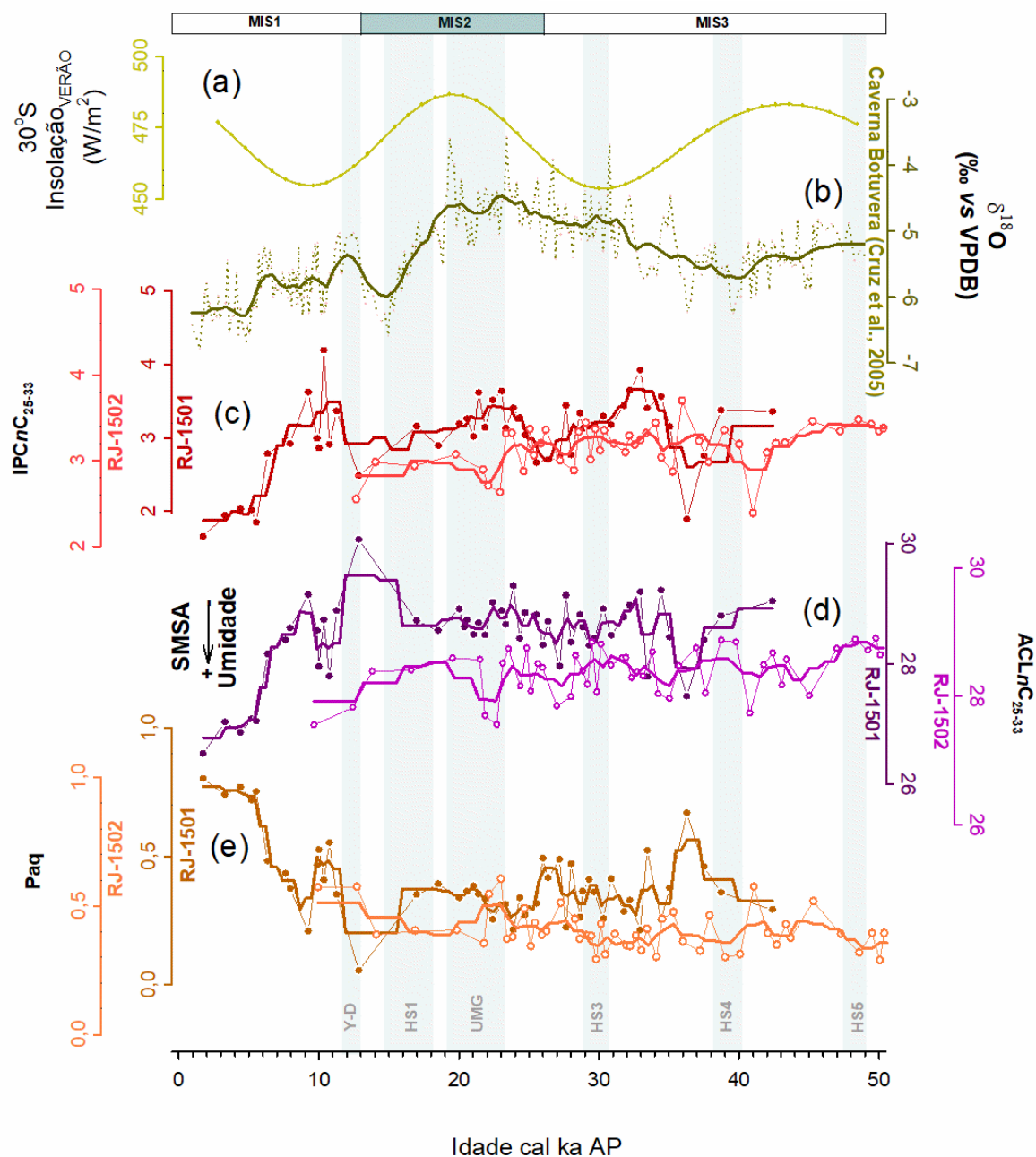
$$Paq = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}} \quad (\text{Eq. 5})$$



**Figura 6.6.** Fator 1<sub>PCA</sub> para (a) RJ-1501 e para (b) RJ-1502 plotado vs. idade (cal ka AP). Barras vermelhas representam sinal terrígeno e barras azuis sinal marinho.

Enquanto os perfis dos índices lipídicos da estação RJ-1502 podem representar processos hidrodinâmicos e atmosféricos de escala regional, os perfis da estação RJ-1501 podem indicar variações da composição de MO continental da costa adjacente. As variações incluem mudanças na vegetação (mudanças nas proporções de *n*-alcanos de plantas continentais), principal fonte da composição do MO terrígeno para o oceano adjacente. As plantas superiores respondem as condições de temperatura e precipitação e sua composição e desvio são controlados por mudanças climáticas de grande escala em que as características do solo e as mudanças climáticas são as causas dos principais deslocamentos das espécies de árvores nos ciclos glacial-interglacial (Zhao et al., 2003; Rodrigues et al., 2016).





**Figura 6.7.** Índices terrígenos para os testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos abertos) vs. idade (cal ka AP): (a) Insolação de verão a 30°S; (b)  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas a partir de Cruz et al., 2005 (caverna Botuvera); (c) índice preferencial de carbono de *n*-alcanos de cadeia longa ( $\text{IPC}_{25-33}$ ); (d) comprimento médio da cadeia ( $\text{ACL}_{25-33}$ ); e (e) Índice de plantas aquáticas continentais (Paq).

O índice preferencial de carbono de *n*-alcanos ímpares de longa cadeia ( $\text{IPC}_{25-33}$ , Equação 3, Marzi et al., 1993) revelam uma contribuição de alcanos de plantas terrestres ( $\text{IPC} \gg 1$ ) em ambas as estações (Figura 6.7c). Nas reconstruções paleoclimáticas, os registros do IPC podem indicar uma variabilidade das taxas de diagênese e degradação com as condições climáticas (Zhou et al., 2010; Peterse et al.,

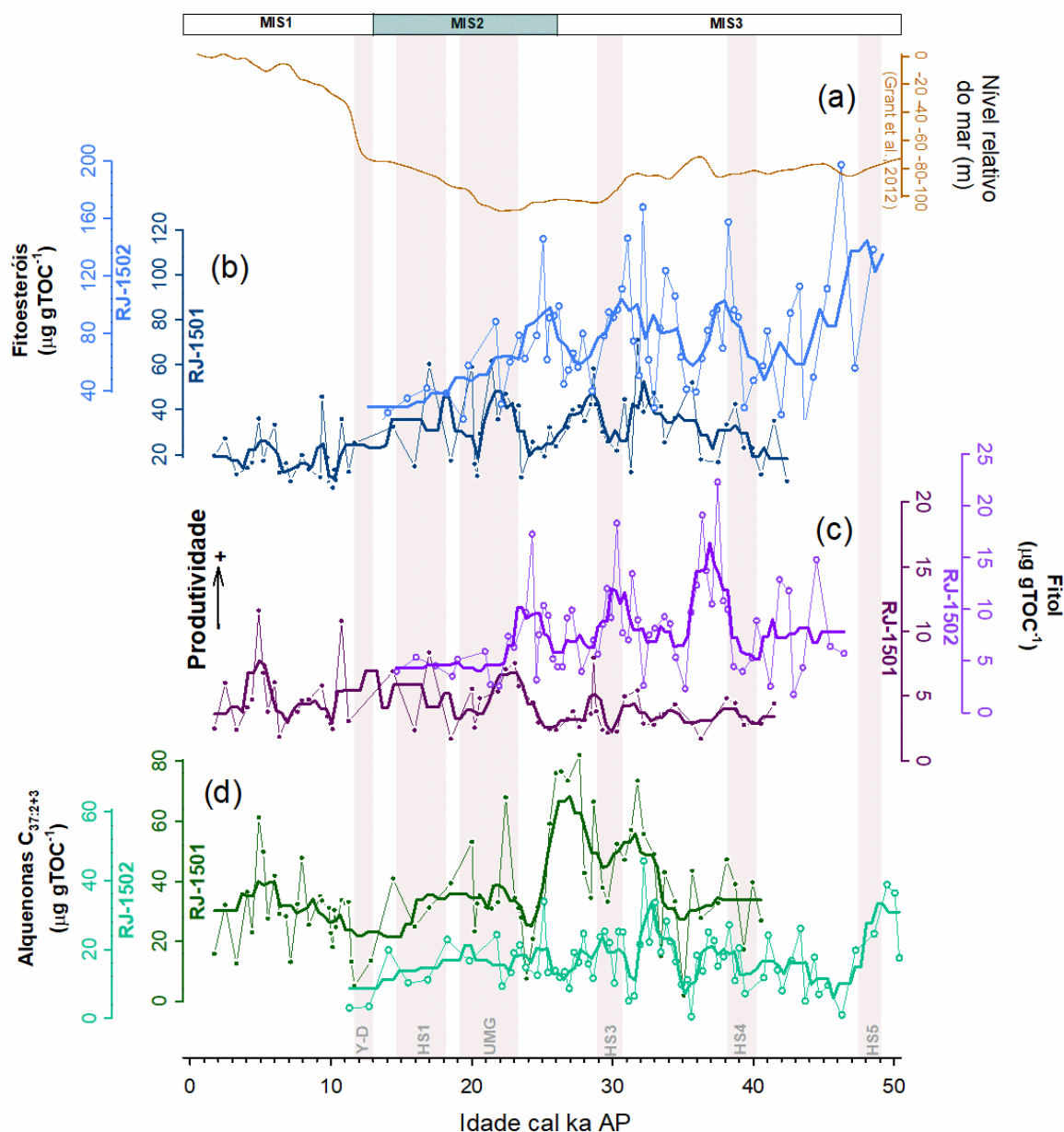


2014). Na estação RJ-1501, o clima mais seco é indicado por altos valores de IPC (menor degradação do material orgânico) no início do UMG, já os menores valores de IPC ao longo do Holoceno evidenciam o clima mais úmido do período. Na estação mais profunda do talude (RJ-1502) as variações do IPC são menos sensíveis ao clima, porém é possível observar uma tendência de diminuição entre o período de ~50-23 cal ka AP (entre MIS3 e pré-UMG) e UMG e Holoceno. Ao avaliarmos a reconstrução do IPC na RJ-1501 (*Figura 6.7c* vermelho) observamos a tendência de condições mais úmidas, em acoplamento com a intensificação do SMAS na região sul do Brasil (registro da série isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotema da caverna de Botuvera (*Figura 6.7b*, Cruz et al., 2005) e com o aumento da insolação de verão (*Figura 6.7a*).

O comprimento médio da cadeia de *n*-alcanos entre  $n\text{C}_{25}$  to  $n\text{C}_{33}$  homologues *n*-alkanes ( $\text{ACL}_{25-33}$ , *Equação 4*, Poynter et al., 1989) foi usado para avaliar os padrões de comprimento de cadeia de *n*-alcanos (*Figura 6.7b*). Os perfis das duas estações apresentaram uma distribuição homogênea em praticamente todo o período de cobertura temporal, com valores marcadamente mais baixos no Holoceno, o que corrobora os dados do índice anterior, com uma alteração do regime de precipitação regional, com a mudança de vegetação (Zhou et al., 2010). As variações do nível do mar e paleoprecipitação também foram investigados a partir da razão de plantas aquáticas continentais ou Paq (*Equação 5*, Ficken et al., 2000) usada para distinguir aportes de tipos de vegetação (terrestre emersas e submersas). Importante similaridade pode ser verificada entre os perfis da razão Paq (*Figura 6.7c*) e as variações globais do nível do mar (Grant et al., 2012, *Figura 6.7d*), principalmente em relação ao perfil da estação RJ-1501, o que confirma ser um bom indicador de vegetação associada a ambientes alagados afetados pelas mudanças no nível do mar na região do testemunho (Nichols et al., 2006), como por exemplo o desenvolvimento de restinga, manguezais associadas ao desenvolvimento de baías no Holoceno. Os valores de Paq > 0,75 a partir de ~5,0 cal ka AP evidencia a expansão de vegetação de plantas aquáticas como macrófitas (Ficken et al., 2000). Dados recentes de Lazzari e coautores (2018) evidenciaram clima úmido com elevado fluxo de material este período, associado ao fortalecimento do SMAS em região da plataforma continental adjacente à área de estudo.

O teor e composição do MO presente nos sedimentos pode ser utilizado para estimar as taxas de produção primária, e uma vez que o fluxo de carbono e a produtividade são dependentes do tempo, as taxas de acumulação de carbono orgânico no fundo podem ser consideradas para estimar paleoprodutividade (Meyers, 1997). Os

teores de COT e  $\text{CaCO}_3$  (*Figura 6.2*), de alquenonas  $\text{C}_{37}$  ( $\text{C}_{37:2} + \text{C}_{37:3}$ ), fitoesteróis (somatório de diatomesterol,  $28\Delta^{5,22}$  e dinosterol,  $30\Delta^{22}$ ) e fitol (*Figura 6.8*) nos sedimentos dos dois testemunhos foram utilizados como indicadores de produtividade biológica ao longo dos últimos 50 ka.



**Figura 6.8.** Biomarcadores marinhos para os testemunhos RJ-1501 (símbolos cheios) e RJ-1502 (símbolos vazios) representados vs. idade (cal ka AP): (a) Fitoesteróis ( $28\Delta^{5,22} + 30\Delta^{22}$ ,  $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ ); (b) Fitol ( $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ ) e (c) alquenonas  $\text{C}_{37:2-3}$  ( $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ ).

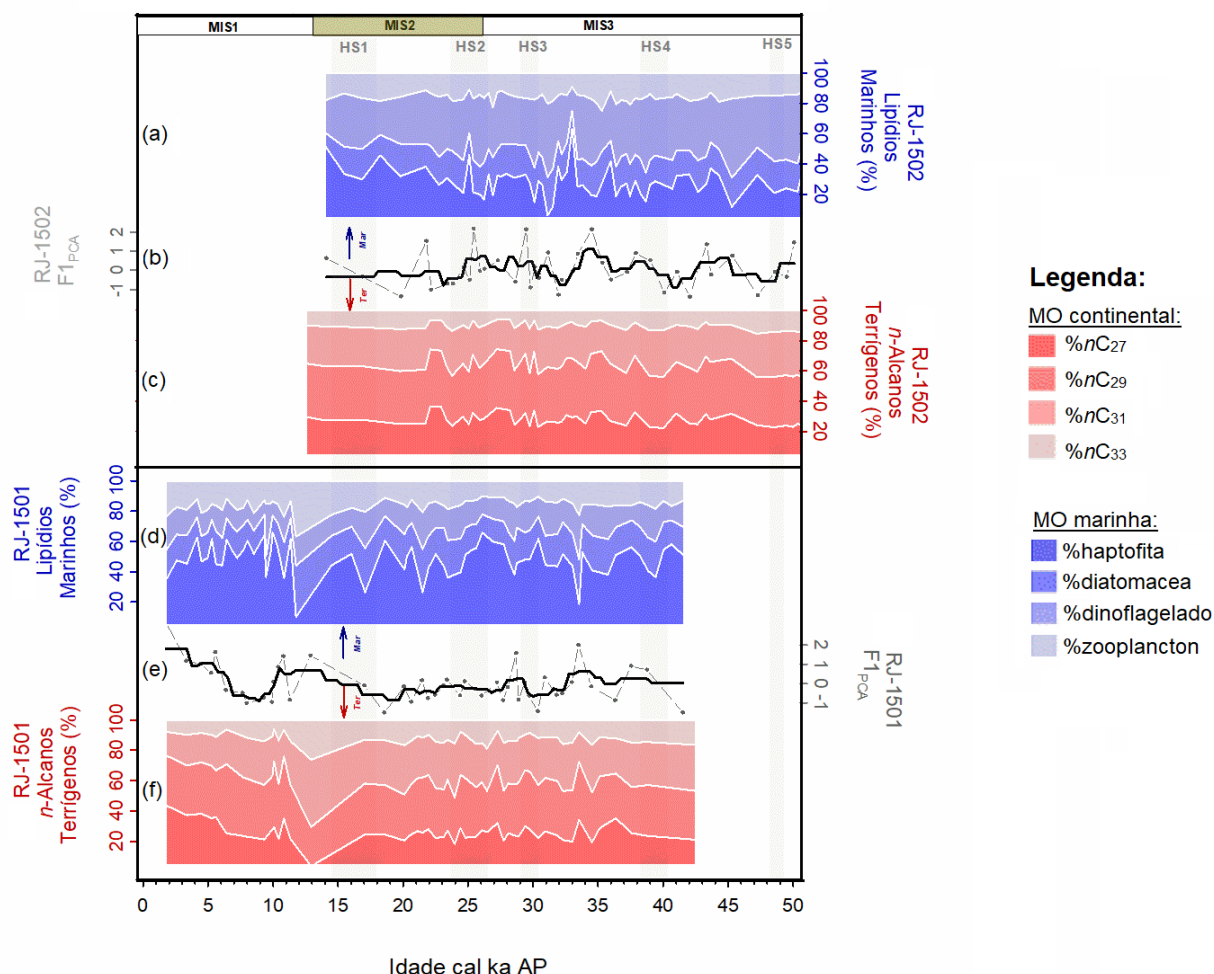
Na avaliação da evolução temporal destes indicadores pode-se verificar um incremento de fitoesteróis durante os estágios MIS3 e MIS2 (incluindo UMG), e um decréscimo desde a Deglaciação e Holoceno Inicial até a idade de ~5,5 ka (*Figuras 6.2* e *6.9*). Os resultados das concentrações de carbono orgânico mostraram uma

diminuição de acumulação de aproximadamente 50% entre o período glacial e a deglaciação na estação mais próxima à costa (*Figura 6.2a*). A alta produtividade marinha no período glacial se relaciona aos altos aportes continentais devido ao nível do mar baixo. A partir do início do Holoceno médio (~8 cal ka AP) foi observada uma inclinação de diminuição dos valores de C/N que confirmam a contribuição marinha relevante, com valores mais tipicamente de algas (*Meyers, 1997*). Estes dados corroboram os altos valores de carga do fator 1 (marinho) no perfil da estação RJ-1501 (*Figura 6.6a*), que pode estar relacionado ao aumento da intensidade da ACAS (rica em nutrientes) introduzida na plataforma continental adjacente neste período, aumentando a produtividade (*Brandini et al., 2014*).

#### 6.5.4. MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DA MO NO GRADIENTE ESPACIAL (CROSS-TALUDE)

Na *Figura 6.9* estão apresentadas as contribuições relacionadas aos aportes alóctones (*n*-alcanos de vegetação continental:  $nC_{27}$ ,  $nC_{29}$ ,  $nC_{31}$  e  $nC_{33}$ ), em vermelho na *Figura 6.9* e aos aportes autóctones para a composição da MO dos últimos 50 cal ka na SEBCM. Para avaliar a composição da estrutura marinha foram plotadas quatro diferentes contribuições de lipídios biomarcadores marinhos (alquenonas, diatomesterol, dinosterol e colesterol, em azul na *Figura 6.9*). Quanto aos aportes continentais, consideramos *n*-alcanos de cadeia  $C_{27}$ - $C_{35}$  de alta predominância ímpar/par os principais componentes de plantas superiores (*Bieger et al., 1997; Prahl et al., 1997*), enquanto os de cadeia intermediária dominantes de plantas imersas e submersas (*Huang et al., 1999; Ficken et al., 2000*). Já os lipídios de origem marinha selecionados apresentam as seguintes características:

- alquenonas: fonte de algas haptófitas (*Volkman et al., 1998; Rontani et al., 2005*);
- diatomesterol: amplamente utilizado como um indicador de produção de diatomáceas, apesar de não mono-específica (*Volkman, 1986*);
- dinosterol: praticamente exclusivo como fonte de dinoflagelados (*Volkman, 1986; Volkman et al., 1998*); e
- colesterol: produzido em pequenas quantidades por produtores primários, zooplâncton é a principal fonte a partir de modificações dos fitoesteróis (*Volkman, 1986*).



**Figura 6.9.** Abundâncias relativas da MO terrígena (em vermelho) a partir de *n*-alcanos de cadeia longa  $nC_{27}$ ,  $nC_{29}$ ,  $nC_{31}$  e  $nC_{33}$  para (a) RJ-1501 e (f) RJ-1502 e Abundância relativa de MO de organismos marinhos (em azul) a partir de marcadores lipídicos (algas haptófitas a partir de alquenonas, diatomáceas a partir de diatomesterol, dinoflagelados a partir de dinosterol e zooplâncton a partir de colesterol) para (c) RJ-1501 e (g) RJ-1502. Perfil do Índice Mar vs. Terr ( $28\Delta^{5,22} + 30\Delta^{22}$  vs. *n*-alcanos de cadeia longa) (em cinza).

A avaliação da população fitoplanctônica é primordial para o conhecimento da importância ecológica e dos processos biogeoquímicos modernos e do passado (Menzel et al., 2003). A estrutura e distribuição de grupos da comunidade fitoplanctônica da plataforma sudeste do Brasil (20-25°S) está relacionada com a disponibilidade de luz e nutrientes, que se relacionam com as intrusões sazonais da ACAS e a população presente na camada superior da SEBCM é constituída de dinoflagelados, algas haptófitas e grandes diatomáceas (Mahiques et al., 2009; Brandini et al., 2014), além de *prasinophytes*, *cryptophytes*, *pelagophytes* e cianobactérias (Rodrigues et al., 2014). Na SEBCM, as mudanças na composição tanto dos ecossistemas marinhos quanto continentais ocorreram de forma gradativa e as principais mudanças na composição dos lipídios marcadores (Figura 6.9) foram classificadas em alguns períodos temporais:

(i) *MO de ~50-26 cal ka AP (MIS3 Médio e Tardio):*

De maneira geral, este período foi subdividido no período até ~45 cal ka AP com alto aporte de biomarcadores e concentrações mais baixas entre 45 e 34 cal ka AP (*Tabela 6.2, Figura 6.3d, Figura 6.3a,d*). ~45 ka marca o início do aumento da TSM (*Figura 6.4c*) na porção sudeste do Atlântico Sul sob influência do Giro Subtropical (Gu et al., 2017; Santos et al., 2017; Portilho-Ramos et al., 2018) e esta diminuição de produtividade está acoplada com a maior influência da CB quente e pobre em nutrientes na estação RJ-1501. Este período é concordante com altos valores do índice IPC e baixos do Paq (*Figura 6.7*), que indica condições mais úmidas e de maior disponibilidade de nutrientes em comparação com o restante da MIS3 e grande influência da CB (Gu et al., 2017; Brandini et al., 2018). Condições climáticas relativamente mais úmidas são predominantes nesta parte do período glacial, com expansão da composição arbórea em comparação com não-arbórea no continente e a mudança para condições mais frias e secas a partir de 38,5 com vegetação do tipo gramínea (*grassland*) predominante nas regiões do Sul do Brasil e espécies de árvores mais propensas ao clima seco, como Araucaria em regiões montanhosas (Harrison et al., 2010; Pessenda et al., 2012; Rodrigues et al., 2016). No ambiente marinho, o perfil das contribuições relativas (*Figura 6.9a,d*) apresenta aumento percentual dos lipídios indicadores de diatomáceas e dinoflagelados e diminuição dos lipídios indicadores de algas haptófitas nos eventos HS4, HS3 e HS2.

As intrusões de aporte de nutrientes sobre a plataforma causam alterações no ambiente pelágico sobre a plataforma do SECBM com aumento de produção e biomassa em mesoescala (Rodrigues et al., 2016). Na estação RJ-1502, ao longo dos 50 ka, observa-se as maiores concentrações de diatomesterol ( $28\Delta^{5,22}$ ), que indica maior preservação das diatomáceas no estágio MIS3 Tardio, entre ~50-48 cal ka AP e entre ~38-25 cal ka AP no talude médio (*Figura 6.9a*). Já na região mais próxima à quebra da plataforma (RJ-1501), as maiores concentrações estão associadas principalmente aos períodos da UMG e HS1, apesar de apresentar picos em ~32 e 29 cal ka AP (*Figura 6.9d*). Estes períodos são concordantes com uma maior transgressão do nível do mar que pode ter propiciado uma expansão das Frentes de Plataforma que fertilizaram as águas. Os registos temporais do colesterol nas duas áreas de amostragens são semelhantes ao encontrado nos respectivos perfis de diatomesterol, que evidencia a estrutura trófica, com associação entre pastagem do zooplâncton e produção primária. A diferença entre os ambientes pelágicos rasos e de oceano aberto podem ser também observados nas *Figuras 6.10a,d*, que inclui a pastagem por diatomáceas em ambiente raso *versus* fitoflagelados em áreas mais profundas



(Nogueira Júnior et al., 2014), e predominantes na mais profunda do talude (RJ-1502, *Figura 6.9a*).

(ii) *MO de ~29-13 cal ka AP (pré-UMG, UMG e Deglaciação):*

Nas estações RJ-1501 e RJ-1502, no pré-UMG há um aumento na proporção dos *n*-alcanos mais leves (principalmente  $nC_{27}$ ) em relação aos mais pesados (*Figura 6.9c,f*) e maiores valores de IPC e ACL (*Figura 6.7c*), que sugere clima mais úmido quando comparado com o período do máximo glacial. Os resultados estão acoplados com o aumento da precipitação no sul do Brasil (*Figura 6.7b*) e constatado também em amostras de pólen no sul e sudeste do Brasil, onde espécies típicas de campos (gramíneas e herbáceas), predominantes no último período glacial, foram substituídas de forma brusca por espécies de Floresta Tropical (Mata Atlântica). Esta modificação ocorreu até o Holoceno Médio (Ledru et al., 2009) com a composição da região costeira composta por bosques perenes (*evergreen forest*) (Rodrigues et al., 2016). No período entre 22,0 e 17,0 cal ka AP (UMG), nas planícies costeiras e na plataforma continental exposta ocorreram porções de floresta e vegetação do tipo restinga (Gu et al., 2017), que pode aumentar a contribuição de *n*-alcanos  $C_{27}$  e  $C_{29}$  (Huang et al., 1999; Ficken et al., 2000; Gil et al., 2018).

Em relação aos ecossistemas marinhos, a estação RJ-1501 apresentou uma tendência clara de diminuição da contribuição de lipídios provenientes de algas haptófitas ao longo da Deglaciação, com aumento proporcional dos percentuais lipídicos de diatomáceas e zooplâncton o que revela um padrão de alta produtividade e pastagem (*Figura 6.9c*). Na estação mais profunda (RJ-1502) há uma tendência de aumento gradual da proporção percentual dos lipídios de algas haptófitas e decréscimo dos indicadores de dinoflagelados a partir do MIS2 Tardio (*Figura 6.9f*). Durante o período glacial de nível do mar mais baixo há uma maior influência de material transportado pelas Frentes de Plataforma rica em nutrientes e que causa aumento na paleoprodutividade na região da SEBCM. Como apresentado nas *Figura 6.9a,d*, o aumento do percentual de diatomesterol a partir do início UMG (testemunho RJ-1502) e na Deglaciação (testemunhos RJ-1501 e RJ-1502) pode retratar as condições ambientais adversas destes períodos pois muitas espécies de diatomáceas são tolerantes a distúrbios (R-estrategistas) e relacionadas com condições de alta turbulência e alta disponibilidade de nutrientes (Margalef et al., 1978; Rodrigues et al., 2014), sendo predominantes neste período. As haptófitas, por sua vez, são consideradas espécies competidoras e oportunistas (C-estrategistas) e por isso são dominantes em águas com concentrações de nutrientes e disponibilidade de luz altas

(Sommer et al., 1990) e apresentam as maiores contribuições (alquenonas) em todo período de abrangência do RJ-1501, associadas tanto a grandes quantidades de nutrientes (como no UMG em no período glacial influenciados por aportes terrígenos) quanto às condições do Holoceno, com relativamente baixos teores de nutrientes e luz abundante.

(iii) *MO de ~13-1,7 cal ka AP (MIS1 Inicial e Holoceno):*

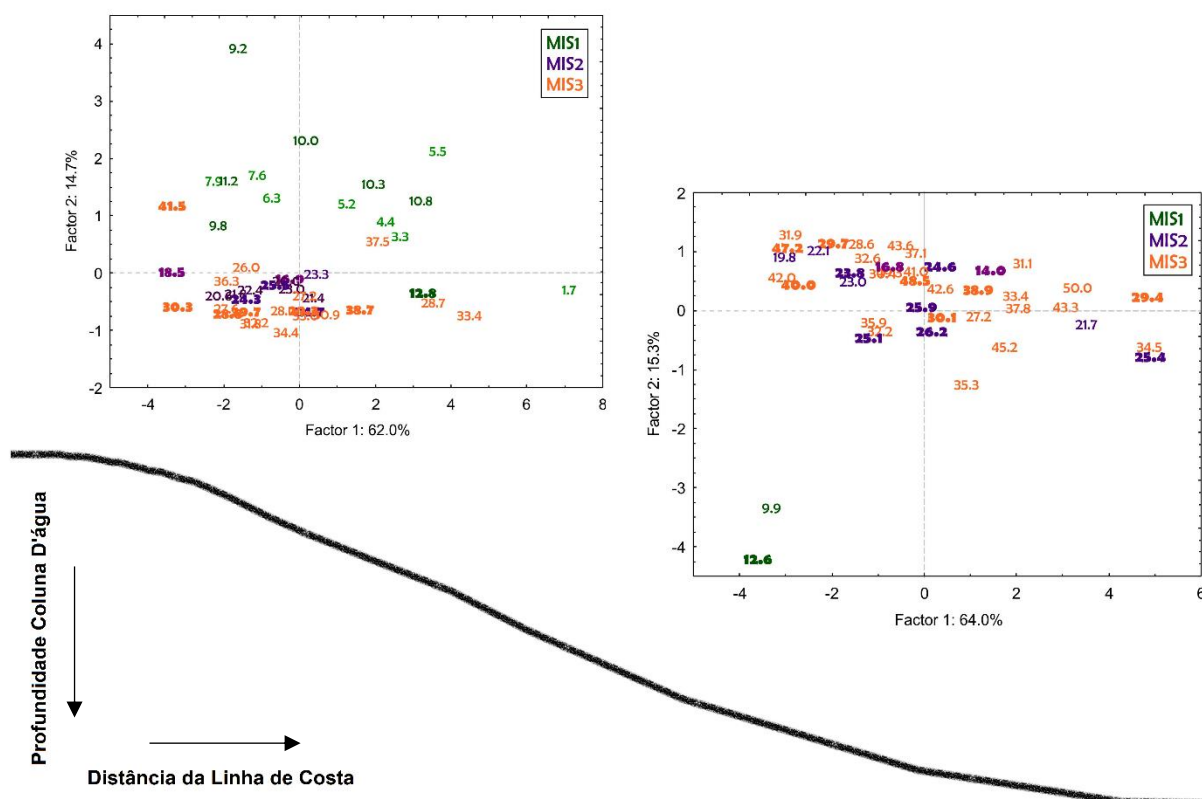
O estágio MIS1 possui clima mais úmido e quente (Pivel et al., 2013; Chiessi et al., 2014; Chiessi et al., 2015; Zhang et al., 2017), verificadas aqui na [Figura 6.4c,d](#). De forma nítida, houve um acréscimo gradativo da contribuição dos *n*-alcanos de 25 a 29 carbonos a partir de ~13 cal ka AP ([Figura 6.9f](#)), que indica aporte de material continental adaptado a clima mais quente e úmido e que corrobora a expansão das florestas tropicais (Vogts et al., 2009) e decréscimo de vegetação de pastagem nas planícies costeiras do sudeste do Brasil (Gu et al., 2017) associadas a clima mais seco (*n*-alcanos de 31 e 33 carbonos, Vogts et al. (2009)). Os perfis dos indicadores lipídicos de produtividade marinha são marcados por percentuais de lipídios de algas haptófitas representativos ([Figura 6.9d](#)).

O período (1) ~13-9,5 cal ka AP mostrou um incremento na contribuição de *nC*<sub>27</sub> com um pulso em ~11-10,0 cal ka AP e posterior diminuição até ~9,5 cal ka AP ([Figura 6.9c,f](#)). No Holoceno Inicial houve uma dominância de condições climáticas relativamente mais secas na região, ocasionando altos valores de IPC e baixos valores de *Paq* no período ([Figura 6.7](#)). O período (2) ~9,5-5,8 cal ka AP apresentou alta contribuição de *nC*<sub>29</sub>, indicador de plantas superiores como florestas de clima úmido (Vogts et al., 2009), diminuição do *nC*<sub>33</sub>, concordante com a mudança para clima mais úmido ([Figura 6.9a](#)). As baixas concentrações de *n*-alcanos a partir do início do Holoceno Inicial ([Tabela 6.2](#)) revela o afastamento da linha de costa e o aprofundamento do local de coleta. Em cerca de ~6000 anos BP, um brusco aumento na contribuição de *nC*<sub>27</sub> confirmam estudos anteriores, em que houve uma mudança importante no Holoceno Médio, consistente com condições climáticas ainda mais úmidas e consoante com o deslocamento do Sistema de Monções da América do Sul (SMAS) (Baker et al., 2015; Bernal et al., 2016). Uma mudança na composição da vegetação durante o Holoceno (5900 ± 800 cal ano BP) foi observado em amostras de pólen no sudeste do Atlântico Sul (Região da Serra dos Órgãos), com diminuição de espécies de gramíneas (Poaceae) e aumento de árvores e arbustos (Moraceae/Urticaceae, Melastomataceae e Myrsine) e aumento de gradual de espécimes de Mata Atlântica (Rodrigues et al., 2016).

A fim de comparar a distribuição espacial e temporal das amostras em relação a suas assinaturas continentais e marinhas, os *scores* das amostras dos testemunhos das estações RJ-1501 e RJ-1502 obtidos a partir do PCA foram na [Figura 6.10](#) (amostras estão identificadas pelas respectivas idades com as cores laranja, roxo e verde representando os estágios MIS3, MIS2 E MIS1 respectivamente). Na estação mais próxima à quebra da plataforma (RJ-1501, [Figura 6.10a](#)), a maioria das amostras do MIS2 e 3 estão localizadas nos quadrantes à esquerda (valores negativos do F1), que indica maior influência de aportes continentais na MO dos sedimentos e concordantes com o aporte das frentes de plataforma como as influências da PRP e CCFUS. Com a distância da costa (RJ-1502, [Figura 6.10b](#)), este padrão é alterado, com uma distribuição entre as contribuições terrígenas e marinhas ao longo do período glacial. O aporte da MO nas amostras do Holoceno (verde) da estação RJ-1501 estão localizadas principalmente nos quadrantes à direita, confirmando a importância do aporte de material autóctone no período, associado aos períodos de maior umidade (~10 cal ka AP e em amostras mais recentes que 5,5 cal ka AP) e maior influência da CB com a elevação do nível do mar.

Como pode ser observado no transecto do talude continental ([Figura 6.10](#)), uma alteração dos fatores ambientais que controlam as fontes do material orgânico a partir de um gradiente costa-oceano são observados a partir da linha de costa até mais de 200 km na SEBCM ([Nogueira Júnior et al., 2014](#)). A variabilidade das contribuições relativas dos lipídios marinhos ([Figura 6.9](#)) mostram que nas comunidades planctônicas predominam diatomáceas em águas costeiras e de plataforma enquanto dinoflagelados têm grande contribuição em características oceânicas, além da contribuição nanoplanctônica de haptófitas nas plataformas continentais também é importante ([Rodrigues et al., 2014](#)). Apesar da maior contribuição terrígena (fator 1 negativo, [Figura 6.10](#)) nas amostras dos MIS2 e 3 da RJ-1501, é notório que a MO alcança o talude mais profundo (RJ-1502, distância da costa: 174,5 km). Assim, o transporte de material via rios, circulação atmosférica e correntes marinhas devem ser consideradas para compor as fontes de MO encontrada na SEBCM.





**Figura 6.10.** Fontes de MO: *Score plot* do PCA das 48 amostras de sedimento do testemunho RJ-1501 (à esquerda) e 42 amostras de sedimento do RJ-1502 (à direita). Os casos em verde, roxo e laranja representam as idades (cal ka AP) dos MIS1, MIS2 e MIS3, respectivamente.

## 6.6. CONCLUSÕES

Neste estudo fornecemos informações sobre a natureza da MO e as condições deposicionais que levaram à sua acumulação no sedimento nos últimos 50 ka. Estas condições estão diretamente ligadas às mudanças climáticas e as características oceanográficas que predominaram na margem continental do sudeste brasileiro. Com base na investigação de biomarcadores múltiplos (*n*-alcanos, *n*-alcanóis, esteróis e alquenonas) foi possível observar as sucessões nos ecossistemas continentais e marinhos entre os eventos temporais MIS3 a MIS1 na SEBCM. O perfil de TSM- $U_{37}^{K'}$  em fase com as mudanças na composição de organismos planctônicos (lipídios marinhos) também evidenciou uma importante contribuição de dinoflagelados no MIS3, diatomáceas durante condições climáticas mais adversas (MIS2) e cocolitoforídeos associados a maiores temperaturas no Holoceno (MIS1). O aporte de lipídios terrígenos na estação a 328 m de profundidade refletiu a história da cobertura vegetal na região, com predomínio de plantas adaptadas a clima mais seco durante os MIS3 e MIS2 e expansão de plantas de clima úmido (ex. Mata Atlântica) a partir do início do Holoceno.

Na abordagem *cross-talude* observamos um evidente gradiente de profundidade entre o talude superior, próximo a quebra da plataforma (328 m de coluna d'água, 111 km da linha de costa) e o talude médio (1598 m de coluna d'água, 175 km da linha de costa). Próximo à quebra da plataforma as variações na composição da MO foram fortemente influenciadas pela mudança do nível do mar e ao aporte continental em todo o período glacial, com maiores contribuições de lipídios de origem terrígena no UMG e HS1, que promoveu uma elevação da produtividade marinha enquanto o talude intermediário apresentou assinatura marinha mais representativa ao longo do glacial, com os períodos HS5, HS3 e HS2 em destaque.

## PARTE II

### CAPÍTULO 7

#### RECONSTRUÇÃO MULTI-INDICADORES DA CAMADA SUPERIOR DO OCEANO E RELAÇÃO COM O PALEOCLIMA DA MARGEM CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA

*Em preparação para publicação*

por LETICIA G. LUZ<sup>1</sup>, THIAGO P. SANTOS<sup>2</sup>, SILVIA M. SOUSA<sup>3</sup>, RENATA NAGAI<sup>4</sup>,  
BLANCA AUSIN<sup>5</sup>, NEGAR HAGHIPOUR<sup>5</sup>, DANIEL MONTLUÇON<sup>5</sup>, TIMOTHY I.  
EGLINTON<sup>5</sup>, RENATO S. CARREIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LabMAM/Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio),  
Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói, Brasil

<sup>3</sup>Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

<sup>4</sup>Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Paraná, Brasil

<sup>5</sup>Department of Earth Science, Geological Institute, ETH Zürich, Zürich, Switzerland

## CAPÍTULO 7. RECONSTRUÇÃO MULTI-INDICADORES DA CAMADA SUPERIOR DO OCEANO E RELAÇÃO COM O PALEOCLIMA DA MARGEM CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA

### 7.1. INTRODUÇÃO

As margens continentais são regiões que apresentam os principais recursos naturais e econômicos do globo, sendo caracterizadas por alta densidade populacional e diferentes tipos de uso e ocupação do solo. De forma geral o processo de ocupação do solo está associado historicamente à variabilidade climática de escala milenar e também interanual e se relaciona diretamente com a vulnerabilidade aos episódios naturais. Em regiões da América do Sul, por exemplo, houve um aumento no número de desastres nas últimas duas décadas (enchentes, secas, tempestades, deslizamentos de terra entre outros [Assis Dias et al, 2018](#)) devido a intensificação de eventos climáticos ou a expansão populacional vivendo em áreas de risco. No Brasil estes eventos afetam cerca de 126 milhões de habitantes e ocasionam custos humanitários, socioeconômicos e ambientais [CEPED, 2012](#)) e é imprescindível o conhecimento sobre as mudanças climáticas históricas a fim de minimizar impactos futuros, em particular na área costeira devido a sensibilidade associada às alterações ambientais.

Diferente das superfícies continentais, que apresentam grandes amplitudes de temperatura diurna, o alto calor específico da água do mar origina baixas variações da temperatura da superfície e subsuperfície do mar (TSM) ao longo do dia. Com isso, estudos avaliam a relação dos fluxos atmosféricos em baixos níveis e a representação do campo do TSM para desenvolver de modelos climáticos. No desenvolvimento das projeções do clima passado e futuro, a representação robusta da temperatura da superfície do mar (TSM) melhora os dados dos processos de interação oceano-atmosfera, das conexões que envolvem estas interações e também dos diferentes regimes de monções globais ([Shimura et al., 2015](#); [Thirumalai et al., 2018](#); [Dragaud et al., 2018](#)). A TSM é assim um dos indicadores primários da variabilidade climática ([Hessler et al., 2011](#); [Belem et al., 2013](#); [Baker et al., 2015](#)). A dinâmica do Oceano Atlântico afeta o clima global e de forma destacada o clima da margem oeste do Atlântico Sul através das trocas entre a circulação meridional do Atlântico (através da Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico, CRMA) e mudanças na TSM e nos campos de vento que são associados aos impactos na circulação atmosférica e oceânica. Neste contexto, a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) é uma das principais feições

climáticas da América do Sul que relaciona as características da circulação oceânica e responde aos gradientes zonais de TSM (Wang et al., 2006; Mulitza et al., 2017; Zhang et al., 2017).

Estudos paleoclimáticos e paleoceanográficos utilizando indicadores múltiplos tem mostrado que o sistema de massas d'água da SEBCM sofreram alterações em escalas milenares e nos padrões de períodos glaciais e interglaciais (Mahiques et al., 2002; Sousa et al., 2002; Lourenço et al., 2016; Santos et al., 2017). Na porção mais ao norte da SEBCM, pesquisas paleoambientais têm sido aplicadas nas regiões da Bacia de Campos devido as potenciais reservas de óleo e gás e a presença do fenômeno oceanográfico da ressurgência costeira que ocorre na costa de Cabo Frio (Souto et al., 2011; Belem et al., 2013; Albuquerque et al., 2016; Venancio et al., 2016). O Atlântico equatorial oeste possui reconstruções dos sistemas de ventos e mudanças na precipitação na Bacia Amazônica (Arz et al., 1998; Santos et al., 2014; Zhang et al., 2015; Pótilho-Ramos et al., 2017; Venancio et al., 2018). As características oceanográficas e climáticas históricas na região da Bacia de Santos também tem se tornado objeto de pesquisas recentes (Santos et al., 2017) mas apesar disto ainda é necessário estabelecer uma conexão entre os processos de escala globais (circulação termohalina, sistemas de circulação atmosféricos) e o paleoclima do continente adjacente. Esta limitação se deve principalmente à aquisição de registros em ambientes influenciados tanto por processos continentais quanto marinhos. Estas limitações incluem testemunhos sedimentares localizados em plataforma e quebra de plataforma continental que permitam uma avaliação da sedimentação glacial e interglacial.

Os registros sedimentares constituem uma reserva de fósseis de estruturas e moléculas remanescentes oriundas de variáveis climáticas e é baseado nesta relação que muitos métodos são utilizados para reconstruir temperatura e salinidade a partir de sedimentos marinhos. Entre os métodos estão as carapaças de organismos marinhos (foraminíferos, cocolitoforídeos, diatomáceas, entre outros), indicadores inorgânicos (a partir de assembleias de foraminíferos utilizando composição isotópica de oxigênio e de razões de elementos-traço) e a partir dos anos de 1980, o uso de biomarcadores orgânicos. Cientistas em paleoclima estão limitados aos resultados destes indicadores que são registros imperfeitos de um pequeno número de variáveis climáticas adquiridas em algumas áreas pontuais. Ainda, na maior parte das regiões subtropicais, que inclui a margem sudeste do Brasil, os registros são relativamente curtos, esparsos e incompletos, incapazes de captar variações de longo prazo. Na região de quebra de plataforma do estado do Rio de Janeiro, por exemplo, não existem reconstruções climáticas e oceanográficas com cobertura que inclui desde o estágio isotópico MIS3,

MIS2 até o Holoceno e dados aqui apresentados possam fornecer perspectivas sobre o clima passado e capazes de gerar informações para previsões futuras.

Neste capítulo, a partir de dois testemunhos localizados talude da SEBCM (profundidades de 328 m e 1598 m), nós abordamos o déficit das reconstruções paleoclimáticas na região e a conexão dos processos oceanográficos de plataforma e talude com as mudanças no paleoclima continental ao longo dos últimos 50 ka. Assim, avaliamos a heterogeneidade espacial da circulação da superfície da margem sudeste do oceano Atlântico Sul e as conexões entre as mudanças na circulação e as anomalias hidroclimáticas da SEBCM com aplicação de multi-indicadores. Em uma abordagem inédita na região, reconstruímos a variabilidade da TSM e da salinidade da superfície do mar (SSM) com o uso da composição isotópica de carapaças de foraminíferos planctônicos ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{G. ruber}}$ ) e da água do mar ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ) e de lipídios marcadores (lipídios específicos de algas marinhas haptófitas – alquenonas; e Thaumarchaeota marinha – glicerol dialquil glicerol tetraéteres, GDGTs). Os valores das razões entre estes lipídios são convertidos em temperatura do mar através do índice de insaturação das alquenonas ( $U_{37}^K$ , Brassell et al., 1986) e índice tetra éteres a partir de lipídios tetra éteres de 86 carbonos ( $\text{TEX}_{86}^H$ , Schouten et al., 2002), respectivamente. Desde a realização dos experimentos de Englebrecht & Sachs (2005) e Schouten e coautores (2006) com cultura de espécies de haptófitas comuns nos oceanos, que mostram uma dependência entre a composição isotópica do hidrogênio das alquenonas e salinidade maior que entre a taxa de crescimento das algas, se utiliza a composição de  $\delta\text{D}$ -alquenonas como *proxy* de salinidade e aqui é empregado pela primeira vez como indicador das mudanças de SSM e nas mudanças da superfície do oceano na SEBCM.

## 7.2. CARACTERÍSTICAS OCEANOGRÁFICAS E CLIMÁTICAS

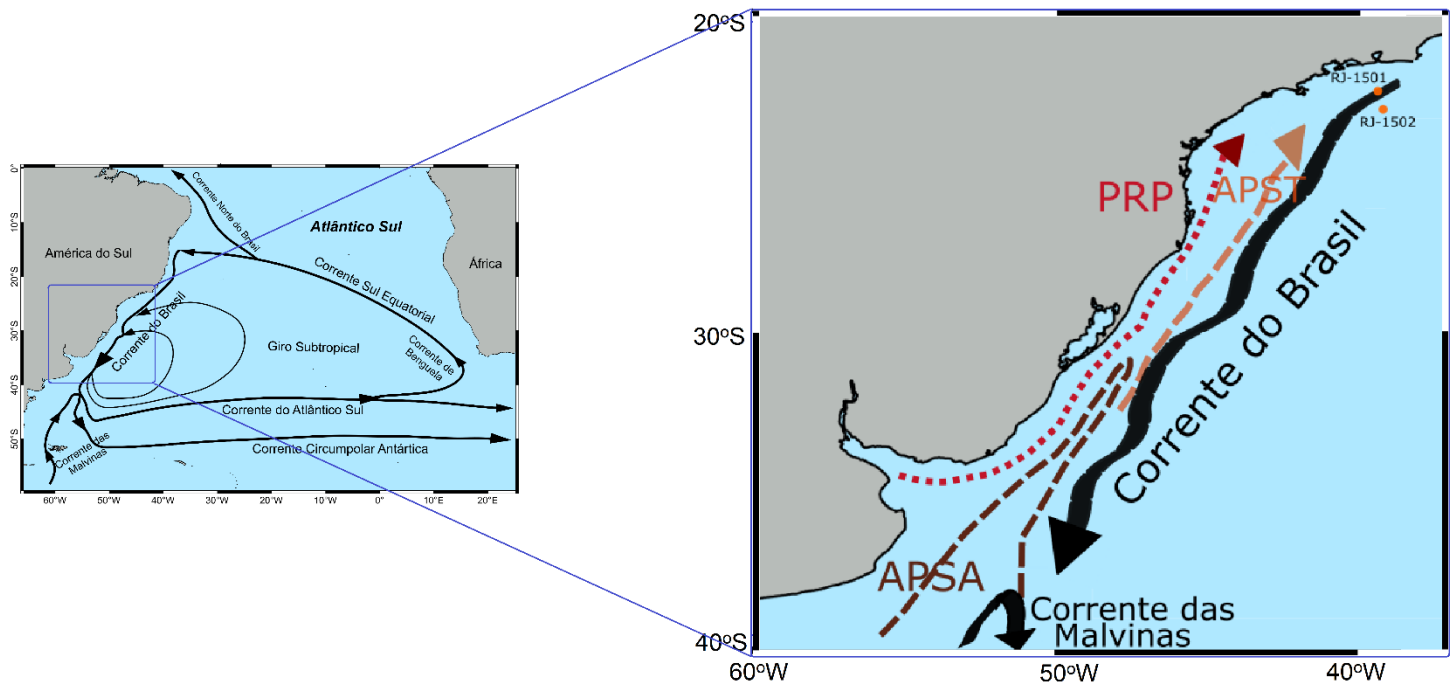
O presente estudo foi realizado a partir de testemunhos sedimentares coletados no talude superior e intermediário do estado do Rio de Janeiro, Bacia de Campos ([Figura 7.1](#)), na SEBCM. A região de estudo representa um exemplo clássico do sistema de correntes de contorno oeste, influenciado pelo clima subtropical de verões úmidos e invernos secos (Rocha et al., 1975; Cerda et al., 2014; Nogueira Júnior et al., 2018).

### *Porção Oeste do Giro Subtropical do Atlântico Sul*

O padrão de circulação do SEBCM é governado pela porção oeste do Giro Subtropical do Atlântico Sul e a Corrente Sul Equatorial (CSE) associada. A CSE atinge a margem brasileira e é dividida em dois fluxos de superfície, aproximadamente a 10-

15° S: a Corrente Norte do Brasil (CNB) e Corrente Sul do Brasil (CB). O CB flui para o sul ao longo da margem brasileira com uma espessura total de 400-500 m, transportando a Água Tropical pobre em nutrientes (AT:  $T > 20^{\circ}\text{C}$ ;  $S > 36$ ; núcleo a 20 m de profundidade) e a Água Central do Atlântico Sul rica em nutrientes (ACAS:  $T = 6-20^{\circ}\text{C}$ ;  $S \sim 34,6-36$ ; núcleo a 300 m de profundidade) (Peterson et al., 1991; Silveira et al., 2017). A CB alcança a Convergência Subtropical do Atlântico Sul (33-38°S) e encontra a Corrente das Malvinas (confluência Brasil-Malvinas) que flui para o norte (Piola e Matano, 2017). Em uma posição mais a sul (28°S) a CSE se aproxima da margem em profundidades de 500-1200 m de profundidade e parte do fluxo é desviado para o norte, formando uma corrente subjacente denominada Corrente Intermediária de Contorno Oeste (CICO). A CICO flui abaixo da CB em uma direção oposta e transporta dois tipos de massas d'água: Água Intermediária Antártica (AIA; núcleo a 800 m), mais fria ( $4^{\circ}\text{C}$ ), rica em oxigênio e menos salina (34,2) em comparação com as massas d'água superiores e a Água Circumpolar Superior Profunda (ACS, núcleo a 1.350 m). Finalmente, a Corrente de Contorno Oeste Profunda (CCOP) também flui para o sul a 23°S e transporta Água Profunda do Atlântico Norte (APAN, núcleo  $> 1500$  m), que também é uma massa d'água originalmente rica em nutrientes e oxigênio (Soutelino et al., 2008; Silveira et al., 2017).

A circulação superior do oceano na SEBCM é dominada pela CB que integra em larga escala o Giro Subtropical da Atlântico Sul, como descrito acima e em mesoescala os meandros da CB modula a circulação do ambiente oceânico. Assim, A CB, como uma corrente de contorno oeste, flui para o sul ao longo da margem brasileira transportando águas tropicais quentes, salgadas e com baixo teor de nutrientes (Peterson & Stramma, 1991; Silveira et al., 2015). Em torno de 38°S, a CB converge com a Corrente das Malvinas (CM) que transporta águas subantárticas frias, menos salinas para o norte até os trópicos (Peterson & Stramma, 1991; Silveira et al., 2015). Na confluência Brasil-Malvinas, tanto a CB como a CM são defletidas e fluem para o leste como Corrente do Atlântico Sul (CAS) e para norte como Corrente Circumpolar Antártica (CCA), respectivamente (Piola & Matano, 2017). O SAC contribui para a Corrente de Benguela que alimenta a SEC e completa o giro subtropical (Peterson & Stramma, 1991).



**Figura 7.1.** Área de estudo e domínios de circulação oceânica. À esquerda - Giro Subtropical do Atlântico Sul: Corrente do Brasil (CB); Corrente das Malvinas (CM); Corrente do Atlântico Sul (CAS); Corrente Circumpolar Antártica (CCA); Corrente das Agulhas (CAG); Corrente de Benguela (CBg); ramo sul da Corrente Sul Equatorial; Contracorrente Sul Equatorial. Dados baseados em Peterson & Stramma (1991). À direita - Domínio de plataforma sul-sudeste do Brasil: Corrente do Brasil (CB); Corrente das Malvinas (CM); Água de Plataforma Subantártica (APSA); Água de Plataforma Subtropical (APST); Pluma do Rio de Prata (PRP). Dados baseados em Piola et al., (2008). Localização dos testemunhos sedimentares RJ-1501 e RJ-1502 (em laranja)

### *Domínio Costeiro Sul-Sudeste do Atlântico Sul*

Sobre a plataforma continental sul e sudeste brasileira, a circulação e distribuição das massas d'água é controlada por uma frente termohalina formada na porção sul da SEBCM, a Frente de Plataforma Subtropical (FPST). A estratificação (inverno do Hemisfério Sul) é controlada pela distribuição de salinidade, que é primariamente associada ao contraste entre a Pluma do Rio da Prata (PRP,  $S < 32,5$ ) e a AT quente e salgada oriunda da CB. No inverno, a PRP ocupa uma planície costeira de dezenas de km e flui para norte e esta extensão alcança além de  $\sim 27^\circ\text{S}$  e a estrutura de densidade origina uma frente de densidade bem definida, de baixa salinidade (Piola et al., 2008; Ciotti et al., 2014). A frente FPST separa águas tropicais das subtropicais e é composta pela Água de Plataforma Subantártica (APSA) originada na plataforma sul (Patagônia) e se estende em direção a norte até  $\sim 33^\circ\text{S}$  formando uma cunha de água fria que separa o PRP ( $S < 32$ ) e pela Água de Plataforma Subtropical (APST) que é produto da mistura da PRP com a AT e ACAS (Piola et al., 2008) (Figura 7.1). Ao percorrer para norte, as



temperaturas da APST são dependentes da mistura com a APSA, com a PRP e com as águas do talude (Piola et al., 2008). Apesar de ainda não detalhado em literatura é possível que juntamente com a PRP que alcança a latitude de 24°S (ver volume especial: Ciotti et al., 2014), a APST alcance latitudes menores e influenciem nosso registro localizado na região próximo a quebra da plataforma.

### *Principais Características Climáticas*

Em condições modernas, o clima da região dos registros sedimentares sofre permanentemente o domínio da feição do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul, responsável por condições de ventos de nordeste e pouca nebulosidade durante todo o ano e de sistemas transientes como frentes frias e ciclones responsáveis por intensos ventos de sudoeste (Dereczynski & Menezes, 2015). O clima continental no sudeste e sul da América é definido como subtropical úmido (Asp et al., 2009) com uma forte sazonalidade resultante de uma intensa precipitação de verão e menor no inverno (Dereczynski & Menezes, 2015). Os ventos de nordeste se fortalecem durante o verão do Hemisfério Sul causando um deslocamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), a principal faixa de precipitação da região e aumenta a convecção no norte da América do Sul (Asp et al., 2009). Esta umidade é deslocada para sudeste e forma a denominada Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) (Dereczynski & Menezes, 2015; Stríkis et al., 2018) que é a feição mais importante do sistema de monções sul americana (SMAS) e carrega umidade (chuva) para toda a região centro-oeste e sudeste (e também parte das regiões sul e nordeste) do Brasil.

## **7.3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **7.3.1. AMOSTRAGEM**

Dois testemunhos sedimentares foram coletados no talude continental da margem continental sudeste brasileira, no talude continental do Rio de Janeiro (RJ-1501: 23°58'14,3"S/ 43°06'35,1"W, coluna d'água de 328 m, 402 cm de profundidade sedimentar e RJ-1502: 24°32'57,6"S/42°55'42,9"W, coluna d'água de 1598 m, 450 cm de profundidade sedimentar, *Figura 7.1*) em junho de 2015, a partir do cruzeiro oceanográfico do R/V Inspector II realizado pela empresa Seaseep® (maiores informações sobre a campanha oceanográfica estão apresentadas no material suplementar MS-1). A amostragem foi realizada com testemunhador de pistão (com barrilete externo de aço de 6 m, diâmetro interno de 16 polegadas e tubo de polipropileno

transparente). As camadas sedimentares foram seccionadas a cada 3 cm de profundidade sedimentar e acondicionadas sob refrigeração (< 20°C).

### 7.3.2. GEOCRONOLOGIA

Para a geocronologia dos testemunhos foram usados espécimes de foraminíferos planctônicos *Globigerinoides ruber* ([white] e [pink]) e *Globigerinoides sacculifer*. Cerca de 10 mL de sedimento foi peneirado (63-150 µm e >150 µm) e usado para triagem das testas de foraminíferos. 10 amostras do testemunho RJ-1501 e sete amostras do testemunho RJ-1502 foram para a determinação de radiocarbono (*Tabelas 7.1*) e de cada amostra foram subamostradas cerca de 50 espécimes de testas de foraminíferos no LabMAM da PUC-Rio. Após selecionadas, as amostras foram analisadas através da técnica radiométrica obtida por espectrometria de massa com aceleradores em <sup>14</sup>C (AMS, *Accelerator Mass Spectrometry* MICADAS) no laboratório *Ion Beam Physics* no ETH Zurique na Suíça. A técnica utilizada é capaz de medir baixas concentrações de <sup>14</sup>C devido as altas energias empregadas no acelerador de partículas e aos analisadores de massa magnéticos e eletrostáticos. Os resultados das idades de <sup>14</sup>C foram calibrados utilizando a curva marinha de calibração Marine13 (Reimer et al., 2013) em combinação com a correção regional de 28 ± 52 (ΔR para região costeira de Santos por Alves et al., 2015). O modelo de idade apresentado neste trabalho foi calibrado com o programa OxCal® v4.3.2 (27/03/2017).

### 7.3.3. ANÁLISE DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO

As determinações da composição isotópica de oxigênio (δ<sup>18</sup>O) foram realizadas em carapaças de espécimes de foraminífero planctônico *Globigerinoides ruber* [white] nos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502. Cerca de 10 mL de sedimento das amostras de foraminíferos foram peneiradas em duas malhas: 63 µm e 150 µm e triadas manualmente. A triagem de *G. ruber* [white] monoespecífica das amostras do testemunho RJ-1501 foi realizada no Laboratório de Bioindicadores Ambientais do IO-USP (orientação da Prof. Silvia Helena de Mello e Sousa) e do testemunho RJ-1502 no Centro de Estudos do Mar da UFPR (orientação da Prof. Renata Hanae Nagai). As análises de δ<sup>18</sup>O nas testas de foraminíferos foram executadas no Laboratório do Grupo Climatologia do ETH-Zurique. Aproximadamente 10-15 de carapaças >150 µm de cada amostra foram pesadas em vials de vidro apropriados para serem injetados no sistema automático Kiel IV Thermo Fisher Scientific® (dispositivo automático de obtenção de CO<sub>2</sub> do carbonato analisado) para as análises dos isótopos de oxigênio e carbono.

$$\delta^{18}O = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{amostra} - (^{18}O/^{16}O)_{padrão}}{(^{18}O/^{16}O)_{padrão}} * 1000 \quad (Eq. 1)$$

Para a determinação do isótopo de oxigênio da água do mar ( $\delta^{18}O_{sw}$ ) foram utilizados os valores de  $\delta^{18}O$  das testas de foraminíferos *G. ruber* e os valores reconstruídos de temperatura da superfície do mar a partir das alquenonas (TSM- $U_{37}^{K'}$ ), aplicado na equação proposta por [Mulitza e coautores \(2003\)](#). Os valores foram convertidos de VPDB para *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW) através de um fator de conversão de 0,27‰, corrigidos para o volume de gelo a partir dos dados de [Grant et al. \(2012\)](#).

#### 7.3.4. ANÁLISE DE LIPÍDIOS (ALQUENONAS E GDGTs)

O procedimento de determinação de lipídios compreende extração, saponificação e fracionamento das frações lipídicas. Após a liofilização, cerca de 15-30 g ( $\pm 0,1$  mg) das amostras dos dois testemunhos ( $n = 139$ ) foram extraídas com a utilização de um extrator ASE (Dionex® ASE-200, *Accelerated Solvent Extraction*, temperatura de 100 °C e pressão de 1000 psi, 3 ciclos de 20 mL de solvente, tempo total de extração de 11 minutos) com Diclorometano/Metanol (DCM/MeOH, 9:1, v/v) no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Anteriormente às extrações quantidades conhecidas dos seguintes compostos foram adicionadas como padrões sub-rogados: *n*-triacontano deuterado (*n*-C<sub>30d</sub>), 2-nonadecanona e nonadecanol. Os extratos do total de lipídios extraíveis foram evaporados em um rotavapor (Buchi® R-300) e saponificados com solução de KOH 0,1 M (Sigma-Aldrich®, p.a.,  $\geq 86\%$ ) em MeOH:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v, 3 mL, 85°C, 2h, ausência de ar). O pH ( $> 12$ ) foi verificado no final do aquecimento. O extrato neutro (SAP-N) foi fracionado em uma coluna de 4 cm de sílica ativada (H<sub>2</sub>O 5%) em três frações: Hidrocarbonetos alifáticos; cetonas; e esteróis e álcoois e GDGTs foram eluídos com (F1) 4 mL de *n*-hexano, (F2) 4 mL de *n*-hexano/DCM (2:1 v/v) e (F3) 4 mL de DCM/MeOH (1:1 v/v), respectivamente. Nesta parte do estudo foram utilizadas as frações F2 e F3. A precisão analítica foi estimada em  $\leq 10\%$  para alquenonas e GDGTs, baseada nos resultados das análises em triplicata das amostras de sedimento.

A fração de alquenonas (F2) foi identificada e quantificada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (CG-DIC, Thermo® Focus) no LabMAM, PUC-Rio. O cromatógrafo é equipado com uma coluna capilar de 60 m x 250  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m. A temperatura inicial do forno foi de 50°C mantida em isoterma por 1 min e na sequência

duas rampas térmicas (até 300°C por 30 minutos e até 320°C por 5 minutos), a temperatura do detector foi de 320°C, e hidrogênio foi utilizado como gás de arraste. Para injeção, a fração foi avolumada com Diclorometano. O modo de injeção foi *splitless* (1 min) utilizando 1 µL da amostra. A identificação de alquenonas foi realizada como apresentado por [Prahl & Wakeham \(1987\)](#). A quantificação foi feita através do padrão interno *n*-C<sub>36</sub> alceno. Brancos de extração foram processados em paralelo com as amostras e não identificaram picos de contaminação.

A fração F3 foi utilizada para a análise de GDGTs no Laboratório de Biogeociências do ETH, Universidade de Zurique (ETH-Zurique). A fração foi filtrada através de filtro PTFE 0,45 µm, secagem sob fluxo de N<sub>2</sub>, adição de padrão interno (C<sub>46</sub> GDGT) e avolumada em hexano:isopropanol (99:1, v/v) como eluente. As amostras foram analisadas pelo método modificado descrito por [Peterse et al., 2012](#) por cromatografia líquida de alta performance-espectrometria de massa com ionização química à pressão atmosférica (HPLC/APCI-MS; Agilent Technologies® 1260 Infinity acoplado a um Quadrupole MS 6130), coluna capilar Grace Prevail ciano (150 mm x 2,1 mm, 3 µm) e uma outra coluna auxiliar (7,5 mm x 2,1 mm, 5 µm). Os compostos GDGTs foram mensurados a partir do método de [Hopmans et al. \(2016\)](#) a uma temperatura de 30°C. 10-20 µL das amostras foram injetadas a uma taxa de fluxo de 0,2 mL/min. Cada amostra foi eluída de forma isocrática com 90% de A e 10% de B por 5 min e depois um gradiente linear de 18% de B por 34 min (sendo a A = hexano e B = hexano:isopropanol 9:1 (v/v)). Monitoramento seletivo de íons de [M+H]<sup>+</sup> foi utilizado para detectar e quantificar os diferentes GDGTs a partir dos fatores de resposta de padrões apropriados, de acordo com [Huguet et al. \(2006\)](#). A quantificação foi realizada utilizando padronização interna (C<sub>46</sub> GDGT, *m/z* 744). Além do padrão interno (*m/z* 744), os íons monitorados foram *m/z* 1302, 1300, 1298, 1296 e 1292.

#### 7.3.5. ANÁLISE DE δD DE ALQUENONAS

A fração F2 (*item 7.3.4*) também foi utilizada para determinação da composição isotópica de hidrogênio das alquenonas (δD-alquenonas) no Laboratório de Biogeociências do ETH-Zurique. As amostras da fração de δD-alquenonas foram analisadas utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas de razão isotópica (GC-IRMS; Delta<sup>plus</sup>XP). O programa de temperatura do forno foi de 50°C por 1 min e na sequência duas rampas térmicas (até 300°C a uma taxa de 40°C min<sup>-1</sup> por 50 min [rampa 1] e até 320°C a uma taxa de 20°C min<sup>-1</sup> por 5 min [rampa 2]). O modo de injeção foi *vent* utilizando entre 1 e 8 µL (ajuste de cerca de 200-300 ng da amostra para análise na coluna). Para alcançar esta sensibilidade do método (massa de

alquenonas  $> 200$  ng), foi necessário realizar a combinação de mais de uma camada sedimentar antes da injeção. A determinação foi feita com uma coluna capilar Agilent VF-1ms 60m x 0,25mm x 0,5  $\mu$ m. He foi utilizado como gás de arraste e padronização externa (alcano  $n$ -C<sub>27</sub>, padrão do Laboratório de Biogeoquímica Arnt Schimmelmann – Universidade de Indiana). A razão D/H foi quantificada e calibrada com uma coinjeção com padrão de referência (*Vienna Standard Mean Ocean Water*, VSMOW) e os valores de  $\delta$ D-alquenonas são reportados em ‰ relativo a este padrão de referência. Todas as amostras foram injetadas em duplicatas, desvio padrão  $\leq 2$ ‰.

## 7.4. RESULTADOS

### 7.4.1. MODELO DE IDADE

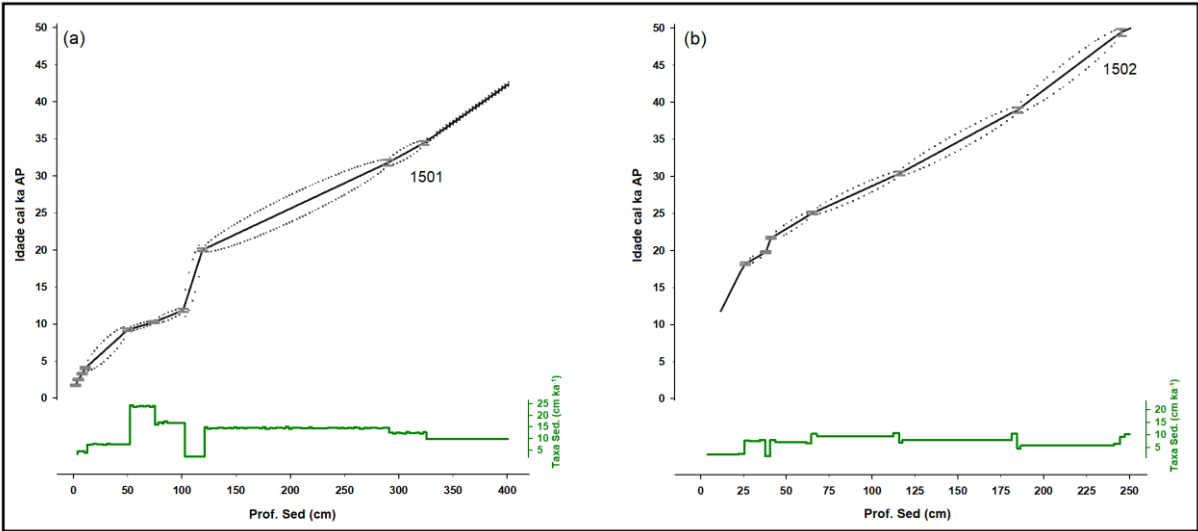
O resultado do modelo de idade do testemunho RJ-1501 demonstra que o registro sedimentar representa os últimos 42,39 ka, em que a camada sedimentar de 401 cm configura a base do testemunho (idade mais antiga) e a camada de 2 cm configura o topo do testemunho com 1,73 cal ka AP. De acordo com a cronologia radiométrica, a camada sedimentar localizada a 250 cm do testemunho RJ-1502 apresenta o limite do modelo de idade de radiocarbono (*Tabela 7.1*). Os resultados das médias das taxas de sedimentação são de 12,6 ( $\pm 4,7$ , variação de 2,2-24,4 cm ka<sup>-1</sup>) para a estação RJ-1501 e 7,1 ( $\pm 2,3$ , variação de 1,5-10,7 cm ka<sup>-1</sup>) para a RJ-1502 (*Figura 7.2*).

Na *Figura 7.2* é possível notar que a taxa de sedimentação se altera ao longo do tempo nos dois testemunhos, em que os maiores mudanças na inclinação no testemunho RJ-1501 ocorrem em idades próximas a 20,02 cal ka AP, 11,86 cal ka AP e 9,24 cal ka AP. Ressalta-se uma sedimentação mais baixa no HS1 entre 18,0 e 14,7 cal ka AP ( $2,2 \pm 0,02$  cm ka<sup>-1</sup>) associada com a seção da deglaciação na região e elevada no período entre 12,9 e 11,7 cal ka AP ( $16,7 \pm 0,01$  cm ka<sup>-1</sup>).

**Tabela 7.1.** Idades de radiocarbono a partir de espectrometria de massa com aceleradores (MICADAS, ETH-Zurique) e idades calibradas utilizadas para construção dos modelos idade-profundidade dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502.

Estação	Prof. Sedimentar <sup>1</sup> (cm)	Espécies	Idade Radiocarbono (anos AP)	± 1s error	Idade Calibrada (cal anos BP)	± 1s error
RJ-1501	2	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	2168	65	1727	107
	5	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	3647	118	3272	110
	8	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	3367	68	3288	107
	11	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	4078	66	4061	127
	50	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	8649	141	9239	180
	74	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	9426	84	10242	134
	101	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	10614	83	11858	230
	119	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	17050	126	20019	189
	290	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	28270	282	31782	384
	323	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	30927	280	34439	254
RJ-1502	26	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	15418	111	18188	158
	38	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	16813	117	19795	166
	41	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	18392	129	21670	202
	65	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	21259	153	25027	254
	116	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	26638	347	30414	357
	185	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	34791	413	39039	467
	245	<i>G. ruber</i> , <i>G. sacculifer</i>	49358	597	49501	679

<sup>1</sup>representa o valor da profundidade sedimentar média arredondada da respectiva camada sedimentar (exemplo: camada 0-3 cm = 2; 3-6 cm = 5; etc).



**Figura 7.2.** Modelos de idade versus profundidade sedimentar e taxa de sedimentação dos testemunhos (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502: Para o modelo de idade, as linhas pretas contínuas mostram as idades calibradas produzidas no software OxCal ® v4.3.2; linhas pretas pontilhadas mostram  $\pm 1\sigma$  error, e símbolos em cinza no painel indicam  $\pm 1\sigma$  error das posições dos dados de  $^{14}\text{C}$  de foraminíferos planctônicos das amostras. Linhas verdes representam a taxa de sedimentação.

#### 7.4.2. TEMPERATURA DA ÁGUA A PARTIR DE LIPÍDIOS MARCADORES

##### *TSM a partir de Alquenonas*

Temperaturas de água superficial foram determinadas a partir do índice  $U_{37}^{K'}$  (TSM- $U_{37}^{K'}$ ). O  $U_{37}^{K'}$  foi calculado de acordo com [Prahl & Wakeham \(1987\)](#):

$$U_{37}^{K'} = \frac{C_{37:2}}{C_{37:2} + C_{37:3}} \quad (\text{Eq. 2})$$

E convertida em TSM- $U_{37}^{K'}$  pela função de [Muller et al. \(1998\)](#):

$$U_{37}^{K'} = 0,033 \text{ TSM-}U_{37}^{K'} (\text{°C}) + 0,069; (r^2 = 0,98; n = 149; DP = \pm 1,0 \text{ °C}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Na estação RJ-1501, a média da TSM- $U_{37}^{K'}$  em todo o registro de temperatura foi de  $21,8 (\pm 2,5\text{°C}, n = 77)$ . Na estação RJ-1502 a TSM- $U_{37}^{K'}$  foi mais homogênea ( $20,7 \pm 1,7\text{°C}, n = 70$ ) ([Tabela 7.2](#)). As TSM- $U_{37}^{K'}$  variaram em  $8,2 \text{ °C}$  ( $17,6\text{--}25,8\text{°C}$ ) no local mais próximo à quebra da plataforma e em  $8,9 \text{ °C}$  ( $16,9\text{--}25,8\text{°C}$ ) no talude médio, com picos positivos comuns nos dois pontos em  $\sim 39$  cal ka AP,  $\sim 24$  cal ka AP e a partir de  $\sim 12$  cal ka AP até o recente e picos de mínimas temperaturas em  $\sim 47$ ,  $\sim 37\text{--}34$  cal ka AP (RJ-1502) e em  $\sim 29$ ,  $\sim 26$  e  $\sim 21$  cal ka AP. A média anual atual de TSM (dados de *World Ocean Atlas 2013 – WOA13*, [Locarnini et al., 2013](#)) é mais elevada que os valores de TSM- $U_{37}^{K'}$  do Holoceno (RJ-1501 =  $24,6 \pm 0,88\text{°C}$  e RJ-1502 =  $24,8 \pm 0,84\text{°C}$ ), com diferenças de  $+0,74 \text{ °C}$  e  $+1,19 \text{ °C}$  respectivamente nas estações RJ-1501 e RJ-1502.

##### *Temperatura do mar a partir de GDGTs*

As temperaturas também foram calculadas a partir da razão  $\text{TEX}_{86}$  e foi calculada de acordo com [Schouten et al. \(2002\)](#):

$$\text{TEX}_{86} = \frac{i\text{GDGT } 2 + i\text{GDGT } 3 + \text{cren}'}{i\text{GDGT } 1 + i\text{GDGT } 2 + i\text{GDGT } 3 + \text{cren}'} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde os números representam a quantidade de frações de ciclopentano e cren' o isômero crenarchaeol. Os valores de  $\text{TEX}_{86}$  foram convertidos para  $\text{T-TEX}_{86}^H$  utilizando a calibração proposta por [Kim et al. \(2010\)](#) para altas temperaturas ( $15$  a  $30\text{°C}$ ):



$$\text{TEX}_{86}^H = \log(\text{TEX}_{86}) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$T\text{-TEX}_{86}^H (\text{°C}) = 38,6 + 68,4 (\text{TEX}_{86}^H); (r^2 = 0,86; n = 255; DP = \pm 2,5 \text{ °C}) \quad (\text{Eq. 6})$$

O uso de GDGTs para cálculo de temperatura deve levar em conta a influência de grupos de archaea que influenciam na razão  $\text{TEX}_{86}$  diferentes de Thaumarchaeota, como o grupo Euryarchaeota. Estes organismos participam do ciclo do metano (oxidação anaeróbica) e produz GDGTs de 1 a 3 anéis de ciclopentano em grandes quantidades, que causa interferência nos dados de  $\text{TEX}_{86}^H$  (Pancost et al., 2001; Schouten et al., 2007). Nas amostras das estações RJ-1501 e RJ-1502 esta influência foi investigada a partir da determinação do índice metano (IM, Zhang et al., 2011), descrito na equação 7. Os valores de IM (dados não mostrados) dos registros localizados a 111 km da linha de costa (RJ-1501:  $0,18 \pm 0,010$ ) e na estação RJ-1502 ( $0,18 \pm 0,04$ ), a 175 km do continente possuem médias e desvios  $<0,3$  e sugerem que os GDGTs são primariamente de origem de Thaumarchaeota e estão relacionados a condições marinhas sem oxidação anaeróbica do metano (Zhang et al., 2011).

$$\text{IM} = \frac{i\text{GDGT } 1 + i\text{GDGT } 2 + i\text{GDGT } 3}{i\text{GDGT } 1 + i\text{GDGT } 2 + i\text{GDGT } 3 + \text{cren} + \text{cren}'} \quad (\text{Eq. 7})$$

Os dados da reconstrução da temperatura da superfície do mar da SEBCM baseada nos compostos GDGTs ( $T\text{-TEX}_{86}^H$ ) apresentados neste estudo possuem a cobertura temporal dos MIS3 a MIS1, mais antiga disponível na literatura. A média das  $T\text{-TEX}_{86}^H$  em todo o registro da estação RJ-1501 foi de  $22,5\text{°C}$  ( $n = 64$ ) e da estação RJ-1502 foi de  $22,1\text{°C}$  ( $n = 41$ ) (Tabela 7.2). As  $T\text{-TEX}_{86}^H$  variaram em uma amplitude de  $4,7\text{°C}$  ( $20,0$  a  $24,7\text{°C}$ ) no RJ-1501 e de  $4,8\text{°C}$  ( $20,4$  a  $25,3\text{°C}$ ) no RJ-1502. O padrão global dos registros de TSM determinadas com  $\text{TEX}_{86}^H$  dos dois testemunhos indicaram que as temperaturas absolutas foram mais quentes (em até  $3\text{°C}$ ) comparando com  $U_{37}^{K'}$  durante o período glacial MIS3 até MIS 2.



**Tabela 7.2.** Valores médios  $\pm$  desvio-padrão de TSM- $U_{37}^{K'}$ , índice  $U_{37}^{K'}$ , T- $TEX_{86}^H$ , índice  $TEX_{86}^H$ ,  $\delta D$ -alquenonas  $C_{37:2}$  e  $\delta^{18}O_{sw}$ . Os dados estão agrupados por estágios isotópicos (MIS3 a MIS1) e subdivisões.

Períodos			TSM- $U_{37}^{K'}$ (°C)	$U_{37}^{K'}$	T- $TEX_{86}^H$ (°C)	$TEX_{86}^H$ (°C)	$\delta D$ - alquenonas $C_{37:2}$ (‰)	$\delta^{18}O_{sw}$ (‰)
<b>RJ-1501 (todas)</b>			21,8 $\pm$ 2,5	0,76 $\pm$ 0,08	22,5 $\pm$ 1,2	0,58 $\pm$ 0,02	-168 $\pm$ 5	1,6 $\pm$ 0,5
<b>MIS1</b>			<b>24,6 <math>\pm</math> 0,9</b>	<b>0,86 <math>\pm</math> 0,03</b>	<b>24,0 <math>\pm</math> 0,25</b>	<b>0,61 <math>\pm</math> 0,01</b>	<b>-167 <math>\pm</math> 5</b>	<b>2,1 <math>\pm</math> 0,2</b>
Holoceno	Tardio-Médio		25,0 $\pm$ 0,35	0,87 $\pm$ 0,01	24,0 $\pm$ 0,29	0,61 $\pm$ 0,01	-172 $\pm$ 4	2,1 $\pm$ 0,2
	Inicial		24,2 $\pm$ 1,1	0,84 $\pm$ 0,04	24,1 $\pm$ 0,21	0,61 $\pm$ 0,00	-167 $\pm$ 4	2,1 $\pm$ 0,2
<b>MIS2</b>			<b>19,9 <math>\pm</math> 1,5</b>	<b>0,70 <math>\pm</math> 0,05</b>	<b>21,4 <math>\pm</math> 1,1</b>	<b>0,56 <math>\pm</math> 0,02</b>	<b>-169 <math>\pm</math> 7</b>	<b>1,1 <math>\pm</math> 0,4</b>
Deglaciação			19,8 $\pm$ 1,1	0,70 $\pm$ 0,04	22,2 $\pm$ 1,6	0,58 $\pm$ 0,03	-182	0,9 $\pm$ 0,2
UMG			19,7 $\pm$ 1,1	0,69 $\pm$ 0,03	20,9 $\pm$ 0,65	0,55 $\pm$ 0,01	-171 $\pm$ 5	1,0 $\pm$ 0,3
<b>MIS3</b>			<b>20,2 <math>\pm</math> 1,1</b>	<b>0,71 <math>\pm</math> 0,04</b>	<b>22,1 <math>\pm</math> 0,29</b>	<b>0,57 <math>\pm</math> 0,01</b>	<b>-168 <math>\pm</math> 5</b>	<b>1,3 <math>\pm</math> 0,3</b>
<b>RJ-1502 (todas)</b>			20,7 $\pm$ 1,7	0,73 $\pm$ 0,06	22,2 $\pm$ 1,2	0,58 $\pm$ 0,02	-169 $\pm$ 8	1,4 $\pm$ 0,4
<b>MIS1</b>			<b>24,7 <math>\pm</math> 1,0</b>	<b>0,86 <math>\pm</math> 0,03</b>	<b>24,1</b>	<b>0,61</b>	<b>-190</b>	<b>1,8 <math>\pm</math> 0,1</b>
Holoceno	Inicial		24,7 $\pm$ 1,3	0,84 $\pm$ 0,04	24,1	0,61	-173 $\pm$ 24	1,9 $\pm$ 0,1
<b>MIS2</b>			<b>21,4 <math>\pm</math> 0,85</b>	<b>0,75 <math>\pm</math> 0,03</b>	<b>22,5 <math>\pm</math> 1,4</b>	<b>0,58 <math>\pm</math> 0,03</b>	<b>-169 <math>\pm</math> 8</b>	<b>1,7 <math>\pm</math> 0,3</b>
Deglaciação			21,8 $\pm$ 1,2	0,76 $\pm$ 0,04	24,9 $\pm$ 0,57	0,63 $\pm$ 0,01	-174	1,8 $\pm$ 0,3
UMG			21,4 $\pm$ 0,50	0,75 $\pm$ 0,02	21,5 $\pm$ 0,27	0,56 $\pm$ 0,01	-166 $\pm$ 10	1,5 $\pm$ 0,2
<b>MIS3</b>			<b>20,1 <math>\pm</math> 1,3</b>	<b>0,71 <math>\pm</math> 0,04</b>	<b>21,9 <math>\pm</math> 0,90</b>	<b>0,57 <math>\pm</math> 0,02</b>	<b>-167 <math>\pm</math> 8</b>	<b>1,3 <math>\pm</math> 0,4</b>

### 7.4.3. ESTIMATIVA DE SALINIDADE A PARTIR DE $\delta D$ DE ALQUENONAS E $\delta^{18}O$ DA ÁGUA DO MAR

#### $\delta D$ de alquenonas

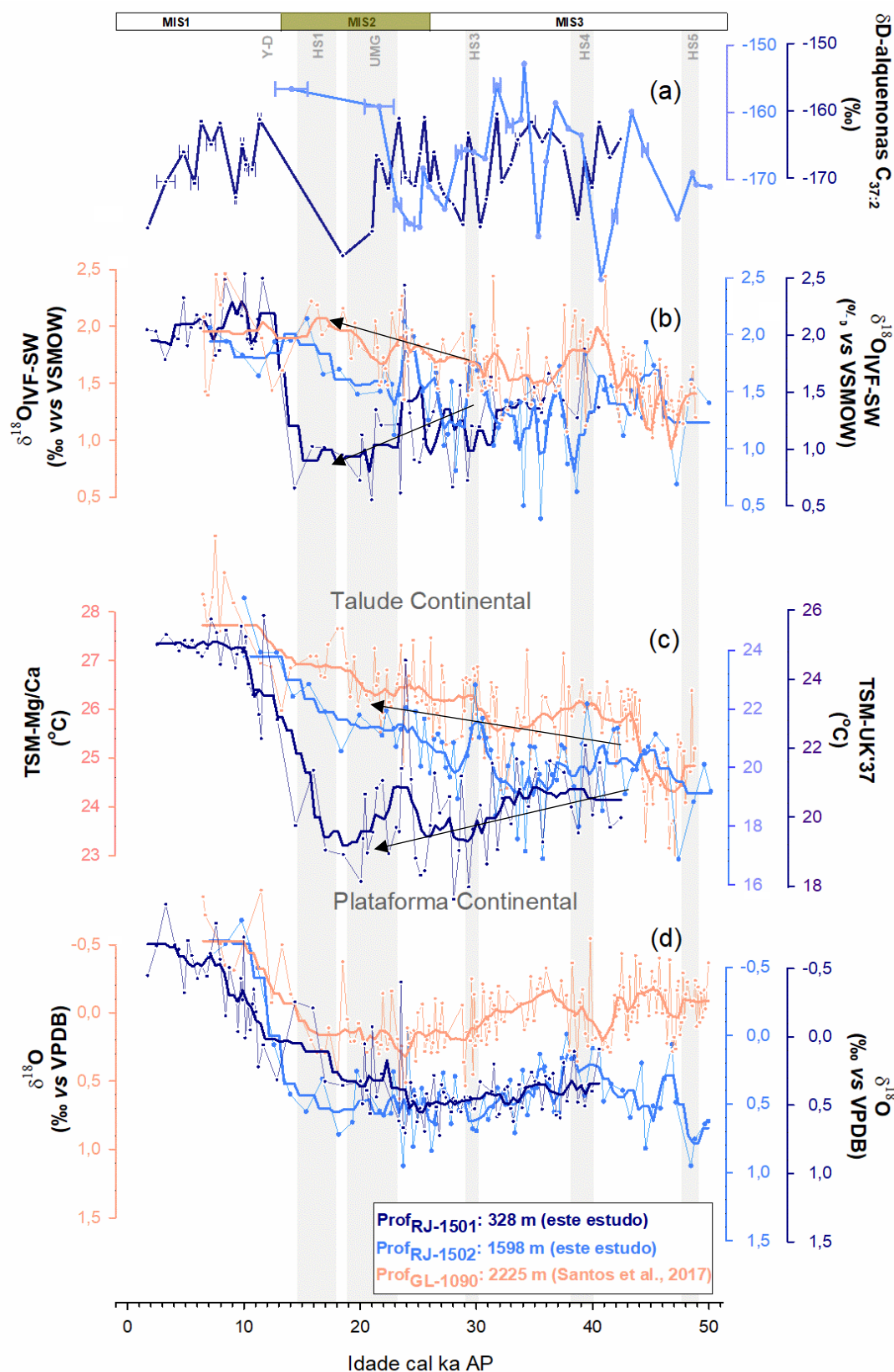
A composição isotópica de hidrogênio das alquenonas  $C_{37:2-3}$  ( $\delta D$ -alquenonas  $C_{37:2}$ ) produzidas por algas haptófitas foi utilizado como *proxy* para as mudanças da salinidade da superfície do mar (SSM) de forma inédita na região. O intervalo amostrado pela combinação dos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502 inclui os estágios isotópicos MIS3 Tardio até MIS1 (*Tabela 7.2 e Figura 7.3a*). Os valores de  $\delta D$ -alquenonas no testemunho RJ-1501 variaram entre -181 e -159‰ (n = 47) e no RJ-1502 entre -185 e -153‰ (n = 53). Observa-se um decréscimo durante a deglaciação e elevação dos valores no Holoceno, com manutenção de altos valores (~159‰) até ~5,5 cal ka AP e tendência de decréscimo em direção ao presente (até 1,7 cal ka AP).

#### $\delta^{18}O_{\text{água mar}}$ ( $\delta^{18}O_{sw}$ )

Além da estimativa de salinidade a partir dos isótopos de hidrogênio das alquenonas  $C_{37:2}$ , a avaliação da salinidade das águas superficiais (SSM) foi realizada indiretamente através da determinação do isótopo da água ( $\delta^{18}O_{sw}$ ) a partir dos valores da temperatura das águas superficiais (TSM- $U_{37}^{K'}$ ) e dos dados dos isótopos estáveis de oxigênio das carapaças de foraminíferos planctônicos *G. ruber* ( $\delta^{18}O_{G\ ruber}$ ). Os valores de foram obtidos a partir da *equação 8*, proposta por *Mulitza et al. (2003)*, em que T representa a temperatura TSM- $U_{37}^{K'}$ . Os registros de  $\delta^{18}O_{sw}$  nas estações RJ-1501 e RJ-1502 estão apresentados na *Figura 7.3b* e revelam uma variabilidade de escala milenar nos últimos 50 ka. Os valores médios deste indicador de salinidade foram de 1,56 (±0,54‰, n = 63) na estação RJ-1501 e de 1,25 (±0,46‰, n = 95) na estação RJ-1502.

$$T = -4,44 * (\delta^{18}O_{G\ ruber} - \delta^{18}O_{sw}) + 14,20 \quad (Eq. 8)$$

Em relação às variações ao longo do talude (RJ1501 → RJ1502), é percebido que as curvas de  $\delta^{18}O_{sw}$  e  $\delta D$ -alquenonas são concordantes em todo o período glacial até a Terminação I, onde ocorre um desacoplamento (*Figura 7.3a,b*) em que o registro RJ-1501 mostra resultados de salinidades mais baixos. Este sinal de descolamento no UMG e HS1 pode indicar a influência de aporte de água doce continental na região do RJ-1501, que neste período se localizava a cerca de 200m de profundidade em relação a linha de costa (*Angulo et al., 1995; Reis et al., 2013*).



**Figura 7.3.** Reconstrução da temperatura e salinidade da superfície da margem sudoeste do Atlântico Sul: (a) composição isotópica de hidrogênio das alquenonas, (b) composição isotópica da água do mar; (c) TSM e (d) isótopos estáveis de oxigênio de *G. ruber* para RJ-1501 (azul escuro), RJ-1502 (azul claro) e GL-1090 (laranja, Santos et al., 2017) do intervalo entre os estágios isotópicos MIS3 Tardio e MIS1. Linhas contínuas representam a média móvel.

#### 7.4.4. $\delta^{18}\text{O}$ DE FORAMINÍFEROS PLANCTÔNICOS

A espécie de foraminífero planctônico *G. ruber* [white] é considerada como um dos indicadores mais confiáveis para reconstruções ambientais em latitudes tropicais e subtropicais por viver na camada de mistura, suas testas são formadas (calcificadas) até 25 m da coluna d'água e calcifica sua carapaça em equilíbrio isotópico de oxigênio com a água do mar (Mix et al., 2000; Lisiecki & Raymo, 2005; Chiessi et al., 2007). Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de *G. ruber* [white e pink] ( $\delta^{18}\text{O}_{G. ruber}$ ) variaram entre -0,97‰ a 0,72‰ (n = 101) na estação RJ-1501 e entre -0,84‰ a 0,95‰ (n = 72) na estação RJ-1502. Há uma tendência de decréscimo a partir do início do UMG bem definido na estação RJ-1501 e menos claro na estação mais profunda (RJ-1502). Os valores mais negativos se encontram no MIS1, em fase com as maiores temperaturas observadas (Figura 7.3d).

### 7.5. Discussão

#### 7.5.1. PALEOCEANOLOGIA DA SEBCM NOS ÚLTIMOS 50 KA

##### *Mudanças ambientais baseadas nos dados de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminíferos planctônicos*

O acoplamento dos valores da composição isotópica dos registros de gelo da Antártica e Groelândia apresentam forte evidência do padrão de gangorra bipolar nas variações de temperatura inter-hemisférios (altas latitudes) e muitos indícios sugerem que este padrão seja induzido pela formação da APAN em altas latitudes no hemisfério norte (exemplos: Bradley, 2010; Rahmstorf et al., 2015). Este padrão de escala global de variabilidades oceânicas e climáticas de escala milenar são verificadas ao longo das margens continentais dos oceanos Atlântico e Pacífico, por exemplo e é importante por direcionar os sistemas de correntes de contorno de superfície nas margens leste e oeste. Considerando a média móvel dos valores de  $\delta^{18}\text{O}_{G. ruber}$  do testemunho localizado no talude intermediário, RJ-1502, este apresenta um padrão comum com outros registros adquiridos em regiões externas à plataforma e quebra da plataforma da região da SEBCM como os testemunhos GL-1090, localizado a 2225 m (Santos et al., 2017) (Figura 7.3d) e GeoB2107-3 localizado a 1048 m (Portilho-Ramos et al., 2018).

Há um acoplamento nos padrões de distribuição, em que há uma transição brusca em ~45 cal ka AP com uma tendência de acréscimo gradativo até o período pré-MIS2 e indica uma alteração paleoambiental. Há indícios que este padrão responde ao comportamento histórico da corrente de contorno de oeste do Atlântico, a CB, influenciada pelas características do Giro Subtropical, previamente discutido em outros trabalhos (Gu et al., 2017; Santos et al., 2017; Portilho-Ramos et al., 2018). Em relação

às diferenças espaciais *cross-talude*, ao compararmos os registros  $\delta^{18}\text{O}_{\text{G. ruber}}$  entre os testemunhos RJ-1501 e RJ-1502 (*Figura 7.3d*), podemos observar que o acoplamento dos valores até o pré-MIS2 sugere que ambos os testemunhos foram banhados pela mesma massa d'água de temperatura e salinidade similar, porém um desacoplamento das curvas entre o UMG e o Holoceno Inicial pode ser verificado. O gradiente térmico entre os registros de 1598 m (RJ-1502) e 328 m (RJ-1501) de profundidade pode ser resultado (i) da maior influência de aporte de água continental no período da UMG e/ou (ii) do deslocamento do domínio de circulação de águas costeiras frias (até pré-UMG) para um domínio modulado pela CB (águas quentes) com a subida do nível do mar.

*Reconstrução da TSM e conexão com os domínios costeiro e oceânico da paleocirculação da margem continental sudeste*

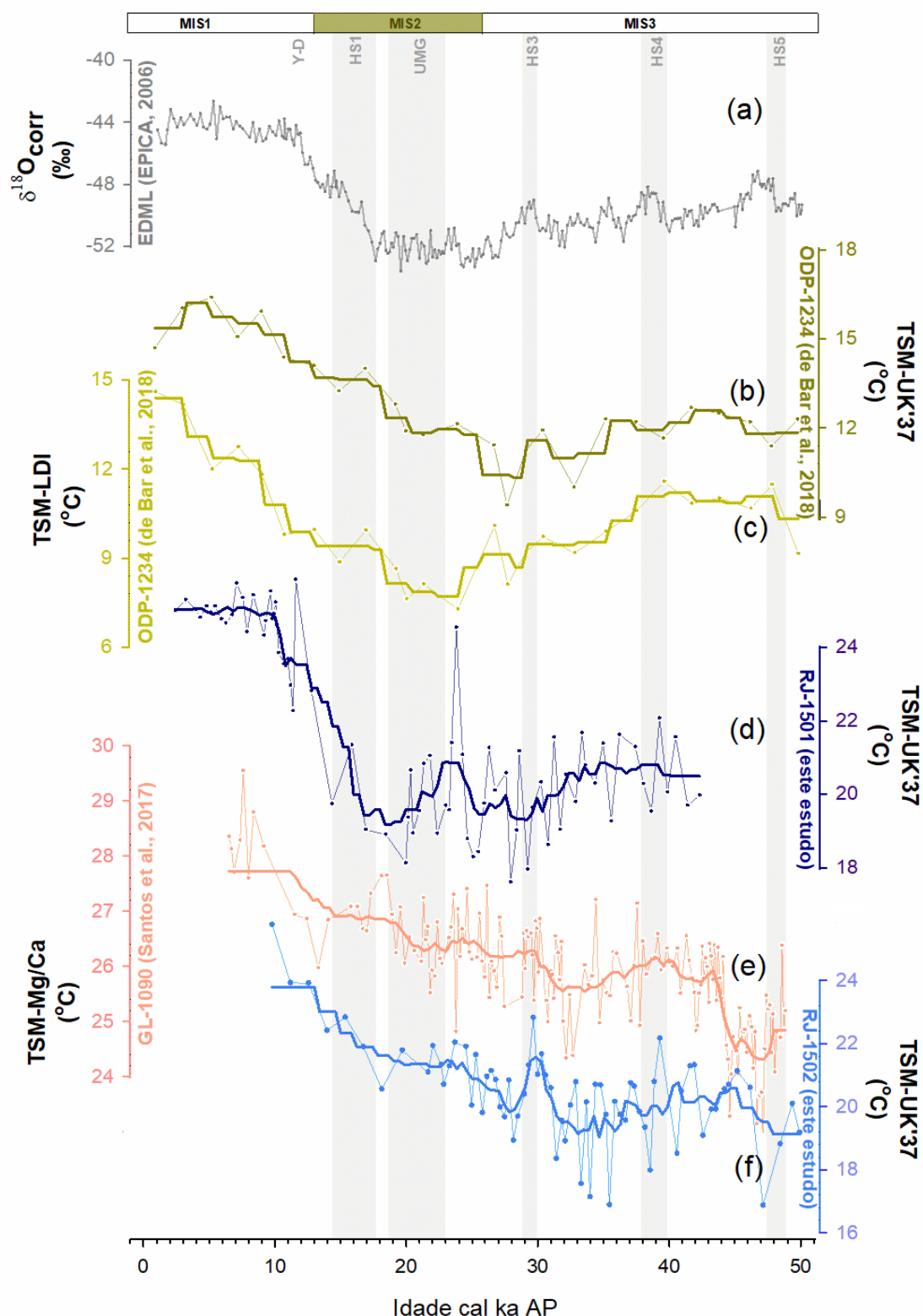
Apesar dos pontos RJ-1501 e RJ-1502 estarem localizados na SEBCM em áreas próximas ( $\Delta_{\text{distância}} = 60 \text{ km}$ ), os registros de TSM- $\text{U}_{37}^{\text{K'}}$  registraram tendências no período glacial distintas (*Figura 7.3*). Na reconstrução do testemunho RJ-1502 apresenta uma tendência de aquecimento a partir de 40 cal ka AP, com registro de mínima TSM- $\text{U}_{37}^{\text{K'}}$  em ~36 cal ka AP, anterior ao UMG. Santos e coautores (2017) registraram também uma tendência de aquecimento anterior ao UMG (TSM baseadas na razão Mg/Ca de foraminíferos planctônicos, *Figura 7.3c*) no talude inferior (profundidade = 2225 m), testemunho GL-1090 que apresentou a mesma tendência tanto precedendo a Terminação I (47 ka). Este padrão, acoplado ao Giro Subtropical do Atlântico Sul e responsável pela acomodação de águas quentes no oeste do Atlântico Sul é devido a uma mudança na CRMA. A intensidade da CRMA pode ser verificada na *Figura 7.5a*, que mostra o decréscimo na razão sedimentar protactínio (Pa-231) vs tório (Th-230) [Pa/Th] utilizada para avaliar a força da CRMA (Henderson et al., 2002; Wei et al., 2016; Ng et al., 2018) através das mudanças na intensidade da circulação oceânica profunda em registros de latitudes médias no Hemisfério Norte (Meckler et al., 2013; Burckel et al., 2016) que pode indicar uma mesma tendência de alteração da TSM- $\text{U}_{37}^{\text{K'}}$  em ~43 ka (*Figura 7.5a*). A reconstrução da TSM- $\text{U}_{37}^{\text{K'}}$  na RJ-1502 pode ser modulada pela circulação termohalina de escala global e CB, esta última retraindo águas quentes no giro subtropical do Atlântico Sul a partir de enquanto as altas latitudes transitavam para o período máximo da sua glaciação. Este cenário resulta em curvas fora de fase no último glacial entre a reconstrução da TSM- $\text{U}_{37}^{\text{K'}}$  do talude intermediário (RJ-1502) e reconstruções do Hemisfério Norte (*Figura 7.4*).

O domínio de circulação costeira da margem sul e sudeste do Atlântico Sul, com os detalhes apresentados no item 7.2 (*Figura 7.1*), indica que no período glacial em

situação de nível do mar baixo, o testemunho RJ-1501 apresentava maior influência do sistema de circulação da plataforma continental do que da CB (circulação oceânica). A reconstrução da  $TSM-U_{37}^{K'}$  na região próxima a quebra da plataforma continental (RJ-1501) corrobora este domínio da hidrodinâmica costeira (*Figura 7.4a*) e mostra tendência similar tanto com o perfil da composição isotópica de oxigênio da Antártica (EDML, EPICA, 2006, *Figura 7.4a*) quanto com registros de TSM (a partir de alquenonas e dióis de cadeia longa) de médias latitudes da margem leste do Pacífico, (ODP-1234, de Bar et al., 2018, *Figura 7.4b*), região modulada pela CCA. O registro de  $TSM-U_{37}^{K'}$  no ODP-1233 (41°S) no sudeste do Pacífico (Kaiser et al., 2011), localizado ao sul do Chile (posição chave para investigar as trocas entre Pacífico/Atlântico) também apresenta acoplamento com dados de gelo da antártica no último período glacial, entre 50 e 20 ka AP.

Estas evidências mostram que o RJ-1501 pode ter o sinal glacial mais acoplado a Frente de Plataforma Continental (FPST), água de plataforma oriunda de incursões para o norte da Água de Plataforma Subtropical (APST), uma mistura da Pluma do Rio da Prata (PRP), AT e ACAS (Piola et al., 2008; Ciotti et al., 2014; Burone et al., 2013) e é influenciada pela Água de Plataforma Subantártica (APSA). Por ser originada a uma latitude mais austral, essas águas trazem uma assinatura de temperatura mais fria (modulada pela Antártica), o que permite o mínimo de  $TSM-U_{37}^{K'}$  contemporâneo ao UMG. Com a elevação do nível do mar, há indícios que o aumento da temperatura superficial a partir da Terminação I e manutenção de altas TSM ao longo do Holoceno seja modulado pela circulação *offshore*, com maior influência das águas quentes da CB.





**Figura 7.4.** Registros de temperatura e circulação costeira vs oceânica da superfície do oceano: (a)  $\delta^{18}\text{O}$  do gelo da Antártica, EDML (EPICA, 2006); (b) TSM- $\text{U}_{37}^{\text{K}}$  do ODP-1234 (de Bar et al., 2018); (c) TSM-LDI do ODP-1234 (de Bar et al., 2018); (d) TSM- $\text{U}_{37}^{\text{K}}$  do RJ-1501 (este estudo); (e) TSM-Mg/Ca do GL-1090 (Santos et al., 2017); e (f) TSM- $\text{U}_{37}^{\text{K}}$  do RJ-1502 (este estudo) dos estágios isotópicos MIS3, MIS2 e MIS1. Linhas contínuas representam a média móvel.

### 7.5.2. MUDANÇAS NAS TEMPERATURAS SUPERFICIAIS E SUBSUPERFICIAIS DA SEBCM USANDO LIPÍDIOS BIOMARCADORES

#### *Fatores influenciadores das variações de $TSM-U_{37}^{K'}$ e $T-TEX_{86}^H$*

O maior desafio do uso dos índices de temperatura do mar baseados em lipídios é a realização de assinaturas robustas entre o valor obtido do índice do composto chave a partir do registro sedimentar e a história climática a ser reconstruída. Nesta pesquisa, abordamos a reconstrução das temperaturas do mar a partir da aplicação de dois indicadores geoquímicos orgânicos,  $U_{37}^{K'}$  e  $TEX_{86}^H$ . O índice  $U_{37}^{K'}$  é o mais comumente utilizado para inferir as temperaturas de superfície e é investigado desde os anos de 1980 (exemplos: Brassell et al., 1986; Farrimond et al., 1986) e o índice  $TEX_{86}^H$  é mais recente, com uso extensivo a partir dos anos 2000 (exemplos: Schouten et al., 2002; Huguet et al., 2006; Schouten et al., 2007), porém as reconstruções  $T-TEX_{86}^H$  no Atlântico Sul ainda são escassas, sendo inéditos os resultados aqui apresentados para os estágios MIS3 e MIS2. Os valores de  $T-TEX_{86}^H$  foram em média 0,94 °C e 1,84 °C maiores que  $TSM-U_{37}^{K'}$  nas estações RJ-1501 e RJ-1502 respectivamente (Figura 7.5c,e). As diferenças entre as temperaturas obtidas a partir dos *proxies* são atribuídos a fatores combinados que controlam a produtividade dos organismos produtores dos compostos lipídicos usados como indicador de temperatura (alquenonas e GDGTs) e também a fatores ambientais (padrões de circulação e profundidade da água, processos de sedimentação e degradação da matéria orgânica) e a relação entre as abundâncias de crenarchaeota e fitoplâncton. Estas diferenças podem estar relacionadas as características oceanográficas regionais como a força diferencial das correntes de superfície e de precipitação, que influenciam os índices (Grauel et al., 2013; Smith et al., 2013; Chen et al., 2014).

Os fatores que podem causar desvios nos valores dos indicadores incluem (i) transporte lateral dos sedimentos, (ii) taxa de degradação dos compostos no ambiente sedimentar, (iii) disponibilidade de nutrientes e luz; e (iii) profundidade preferencial e sazonalidade na produção (Goñi et al., 2001; Yamamoto et al., 2007; Grauel et al., 2013; Chen et al., 2014). A produtividade primária é influenciada por luz e suprimento de nutrientes e pode ser estimulada pela mistura vertical induzida pelo vento que aumenta a quantidade de nutrientes da zona fótica. É possível que *blooms* de haptófitas ocorram primariamente durante a estação mais fria do ano e esta sazonalidade influencie os resultados de  $TSM-U_{37}^{K'}$  mais baixos. Em relação à sazonalidade dos organismos produtores de lipídios macadores, estudos sugerem que o fitoplâncton domina o ambiente quando a produtividade é alta, suprimindo os organismos crenarchaeota às



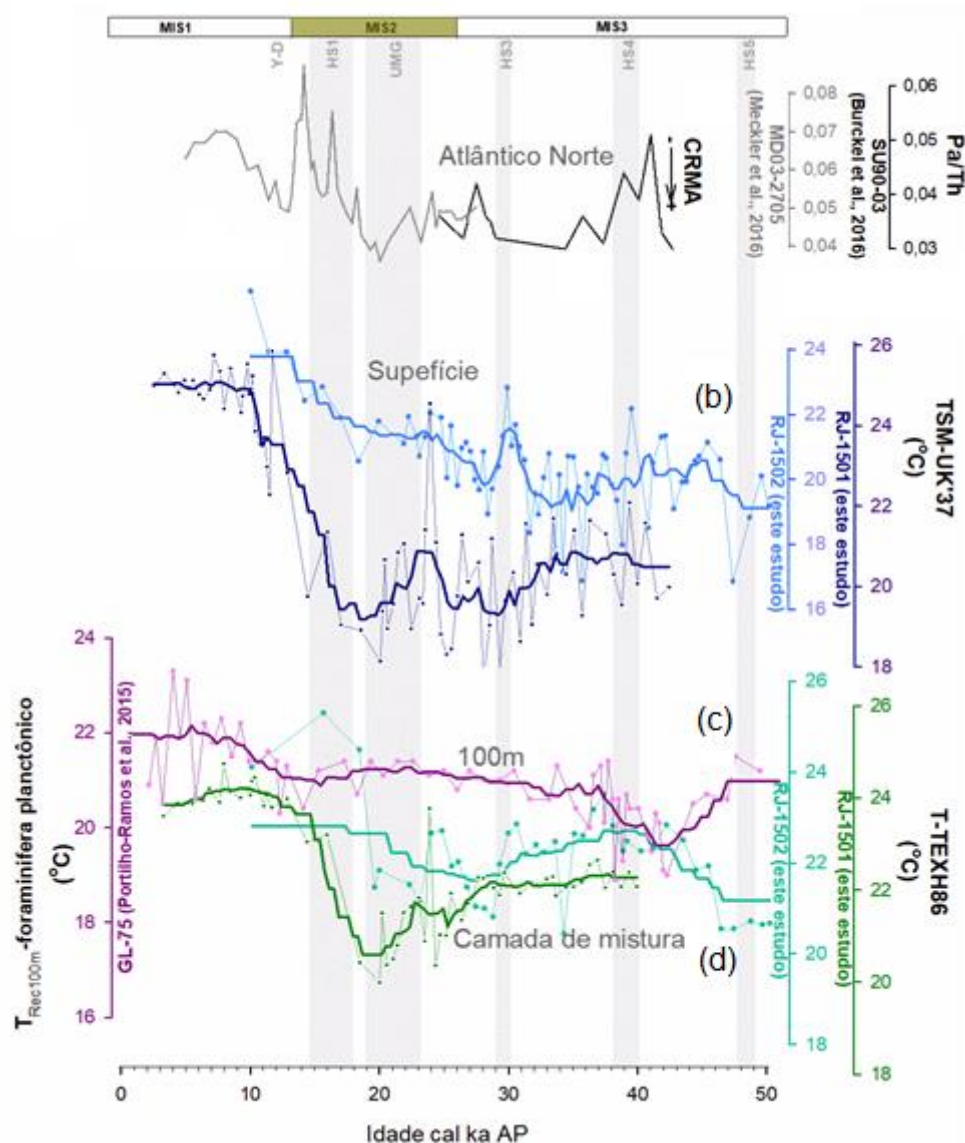
épocas mais quentes do ano, quando a água está estratificada. Assim, a produção de crenarchaeota é deslocada para um período típico de estação mais oligotrófica e mais quente e esta sazonalidade é consistente com os resultados encontrados na região, com registro de temperaturas TSM- $U_{37}^{K'}$  mais baixas que as temperaturas T- $TEX_{86}^H$  de forma geral (*Figura 7.5c,e*).

Já em relação distribuição vertical, algas haptófitas possuem seu habitat na zona fótica (Mahiques et al., 2009; Sousa et al., 2014; Rodrigues et al., 2014), entre 6 e 50 m e por isso a TSM- $U_{37}^{K'}$  reflete as temperaturas integradas desta profundidade (Conte & Eglinton, 1993). Já os organismos archaeal são abundantes e podem crescer em uma faixa maior de profundidade (até 250 m) porém a grande parte dos estudos mostram uma maior abundância entre 40 e 150 m (Huguet et al., 2006; Lopes dos Santos et al., 2013; Lee et al., 2011; Kim et al., 2012; Smith et al., 2013; Chen et al., 2014). Ceccopieri e coautores (2018) evidenciaram em estudo recente de calibração que os valores de  $TEX_{86}^H$  em sedimentos superficiais na região da SEBCM estão correlatos à profundidade de entre 100-200 m da coluna d'água. Desta forma, sugerimos que as diferenças de temperaturas obtidas a partir dos indicadores  $TEX_{86}^H$  e  $U_{37}^{K'}$  estão relacionadas a distribuição vertical (profundidade) dos diferentes organismos produtores de compostos na coluna d'água da SEBCM e usamos as médias anuais dos índices de  $TEX_{86}^H$  e  $U_{37}^{K'}$  para avaliar as tendências na distribuição do gradiente térmico vertical para inferir na profundidade da temperatura, em que consideramos que a TSM- $U_{37}^{K'}$  representa a coluna d'água até 25 m e que T- $TEX_{86}^H$  representa a profundidade se subsuperfície, da base da camada de mistura (100-200m) (*Figura 7.5e*).

#### *Variações no gradiente de temperatura vertical $\Delta T(U_{37}^{K'} - TEX_{86}^H)$*

Para reconstruir o gradiente de temperatura vertical do oceano as ferramentas mais utilizadas são *proxies* geoquímicos baseados em assembleias de foraminíferos que relacionam a estratificação térmica da coluna d'água com as diferenças na composição isotópica de oxigênio entre espécies de superfície e de termoclina (Mulitza et al., 2003). Ao longo do glacial MIS3, observa-se maiores *offsets* negativos de temperatura (T- $TEX_{86}^H > TSM-U_{37}^{K'}$ ; *Figura 7.5b;d*) nos períodos de ~44 a 30 cal ka AP na estação mais profunda (RJ-1502) e um deslocamento para o período de ~32 a 26 cal ka AP na região mais rasa, próxima a quebra da plataforma (RJ-1501). Existem indícios que estas flutuações observadas no MIS3, principalmente na estação mais profunda, são afetadas por variabilidade de escala orbital e indica um acoplamento com a insolação de verão a 30°S (*Figura 7.7d*). Apesar de observarmos valores negativos de

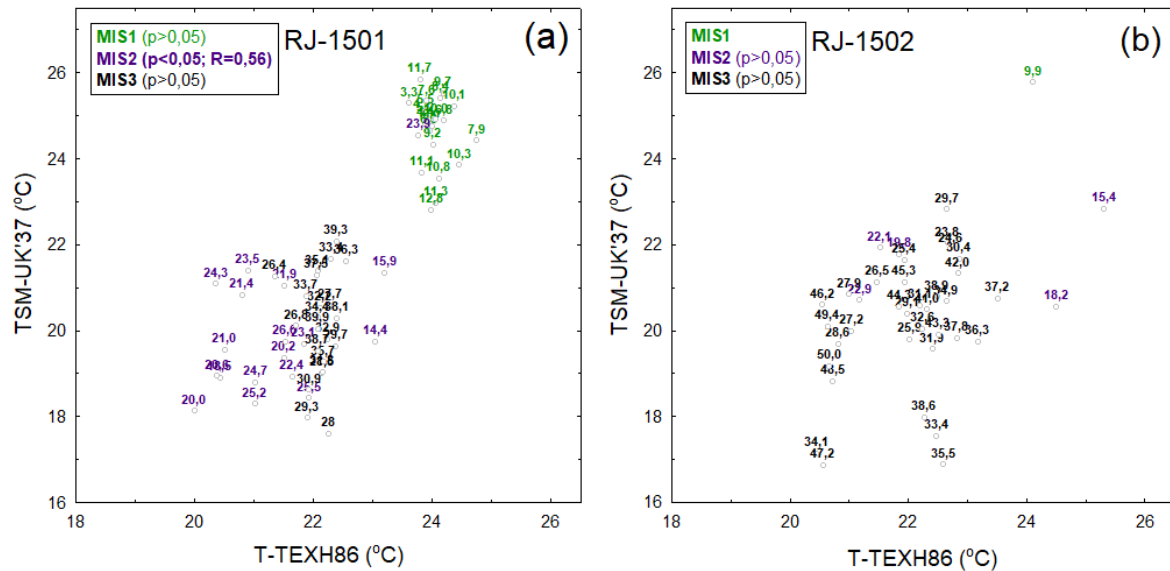
$\Delta T_{37}^{K'} - TEX_{86}^H$  nos testemunhos RJ-1501 e RJ-1502, cabe ressaltar que a diferença entre paleotermômetros lipídicos TSM- $U_{37}^{K'}$  e T- $TEX_{86}^H$  ( $< 3^\circ\text{C}$ ) se aproxima dos erros intrínsecos às calibrações relatadas.



**Figura 7.5.** Reconstrução de indicadores oceanográficos na margem sudeste do Atlântico Sul: (a) Razão Pa/Th nos SU90-03 (Burckel et al., 2016) e MD03-2705 (Meckler et al., 2016), (b) TSM- $U_{37}^{K'}$  dos RJ-1501 e RJ-1502 (este estudo), (c) temperatura reconstruída a 100m (Portilho-Ramos et al., 2015) e (d) T- $TEX_{86}^H$  dos RJ-1501 e RJ-1502 (este estudo) dos estágios isotópicos MIS3, MIS2 e MIS1. Linhas contínuas representam a média móvel.

A incursão dos dados da T- $TEX_{86}^H$  do testemunho RJ-1502 ao longo do período glacial (*Figura 7.5d*) apresenta baixa amplitude a partir de  $\sim 38$  ka com baixa variabilidade, tendência similar ao registro paleoceanográfico da temperatura reconstruída a 100m de profundidade por Portilho-Ramos e colaboradores (2015) (testemunho GL-75, *Figura 7.5c*) na SEBCM em uma região mais ao norte dos pontos

amostrais. Ambos os registros de subsuperfície (Trec-100m e T-TEX<sub>86</sub><sup>H</sup>) mantiveram uma “faixa térmica” ~21-22 °C que parece ter contribuição das águas frias da ACAS (Belem et al., 2013; Silveira et al., 2017).



**Figura 7.6.** Comparação dos dois diferentes indicadores de temperatura do mar a partir de U<sub>37</sub><sup>K'</sup> e TEX<sub>86</sub><sup>H</sup> nos testemunhos da estação RJ-1501 (a) e RJ-1502 (b). Os números apresentados se referem as idades (cal ka AP) das amostras distribuídas nos estágios MIS1 (verde), MIS2 (roxo) e MIS3 (preto).

Os resultados apresentados, com a jornada de temperaturas elevadas não somente nas águas superficiais como também nas águas subsuperficiais (100-200m) do ambiente do talude intermediário da região da SEBCM (*Figuras 7.5 e 7.6b*) é um indício que corrobora considerações recentes sobre a conexão entre a diminuição da intensidade da CRMA e a estocagem de calor no planeta não somente na interface ar-mar como também em profundidades de águas centrais. No Atlântico Sul, o colapso da CRMA (Terminação I) é associado a uma anomalia quente que atinge até 4°C em torno da profundidade da termoclina subtropical (~100-300m) e reconstruções de temperatura do sudeste (Schaefer et al., 2015; Caniupán et al., 2011) e sudoeste (Portilho-Ramos et al., 2015; Venancio et al., 2016) do Atlântico Sul sustentam um aquecimento de subsuperfície nos períodos de enfraquecimento do CRMA.

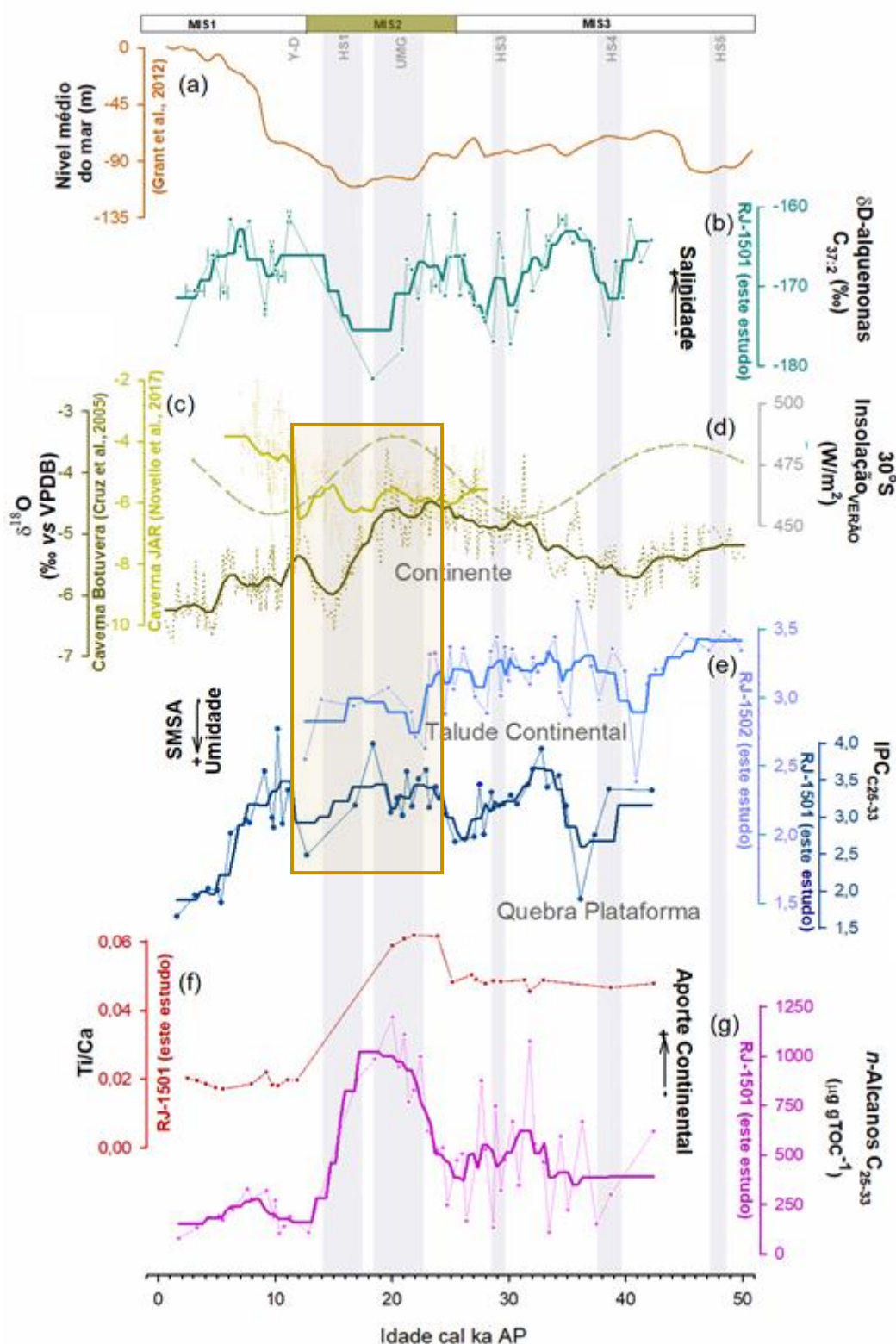
Atavés de modelos hidrodinâmicos e de previsões que cosideram a CRMA em modo “off”, o estudo de Pedro e coautores, (2018) apresenta a grande contribuição da estocagem da quantidade de calor destas águas centrais nos oceanos. Estes dados desafiam a suposição comum de que o oceano austral é o maior reservatório de calor durante as mudanças na CRMA e se expande para os oceanos Índico e Pacífico, também conectados na estocagem de calor em profundidade de termoclina. Na região

de estudo, esta profundidade varia de acordo com a posição da ZCIT que se desloca para sul em períodos de CRMA enfraquecida e ZCAS (Bernal et al., 2016; Stríkis et al., 2018), e torna a termoclina mais rasa (ver *Figura 7.5a, c e d*) no MIS3, com estratificação mais pronunciada no período a partir de ~43 cal ka AP do período glacial.

### 7.5.3. CONEXÕES ENTRE PALEOCLIMA CONTINENTAL E AS ÁGUAS SUPERFICIAIS NO SUDESTE DO BRASIL ENTRE OS MIS3 TARDIO E MIS1

A história do ciclo hidrológico da América do Sul é bastante dinâmica e devido a feição climática ZCIT e ZCAS serem fonte de chuva nas áreas de maior densidade populacional sul-americana, a quantidade de estudos que ressaltam sua variabilidade natural (ciclicidade e relação com clima inter-hemisférios) tem aumentado (Wang et al., 2006; Cruz et al., 2009; Zech et al., 2009; Bernal et al., 2016; Novello et al., 2017; Stríkis et al., 2018). Apesar disso, as mudanças hidroclimáticas na linha de costa do último período glacial e na transição do UMG para o Holoceno e a relação com as alterações das águas superficiais no ambiente de plataforma/quebra de plataforma não é muito investigada na margem sudeste do Brasil. Aqui utilizamos indicadores lipídicos das características oceanográficas (TSM e SSM, *Figuras 7.5 e 7.7* respectivamente) e de precipitação e aporte de material continental (*Figuras 7.7*) para avaliar as conexões entre oceano-atmosfera no ambiente costeiro da região.

A *Figura 7.7e* esboça o registro do índice preferencial de carbono de *n*-alcanos de cadeia longa de 25 a 33 átomos de carbono, IPC<sub>25-33</sub>. Este índice, apresentado em detalhe no *Capítulo 6*, pode indicar mudanças na precipitação baseado na distribuição de espécies de plantas continentais superiores (Eglinton & Hamilton, 1967; Brassell et al., 1986). Ao avaliarmos a incursão deste indicador na região da quebra de plataforma durante a Terminação I (RJ-1501, *Figura 7.7e* azul escuro), podemos verificar a tendência de condições mais úmidas, acoplado com a intensificação do SMAS na região sul do Brasil, que pode ser observado no registro da série isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotema da caverna de Botuvera (*Figura 7.7c*, Cruz et al., 2005). O emprego de espeleotemas na América do Sul possibilitou a compreensão de que o regime hidrológico da América do Sul é modulado pelos ciclos de precessão sendo relacionado com o regime de monções global (Novello et al., 2017) e determina a posição da ZCIT, principal feição controladora da precipitação sobre o sudeste do Brasil (Bernal et al., 2016; Stríkis et al., 2018).



**Figura 7.7.** Reconstrução de indicadores continentais e costeiros na margem sudeste do Brasil. (a) Mudanças globais do nível médio do mar (Grant et al., 2012), (b) Estimativa de salinidade baseada no  $\delta D$  das alquenonas, (c)  $\delta^{18}O$  de espeleotemas a partir de Cruz et al., 2005 (caverna Botuvera) e Novello et al., 2017 (caverna Jaraguá, JAR), (d) Insolação média de verão a  $30^{\circ}S$ , (e) Índice preferencial de carbono  $IPC_{25-33}$  ( $IPC_{25-33}$ ), (f) Razão  $Ti/Ca$  e (g) Somatório de  $n$ -alcanos continentais  $nC_{25-33}$ . Linhas contínuas representam a média móvel.



Ao longo do último glacial, e principalmente durante a Terminação I, as mudanças do SMAS acompanharam a periodicidade de ciclos de aumento de chuva acoplado ao aumento da insolação de verão (*Figura 7.7d*) tanto no continente como na região da quebra da plataforma. O aumento da TSM (*Figura 7.5b*) e decréscimo da salinidade no início da Terminação I na região da quebra da plataforma ocorre parece ocorrer devido as alterações do nível do mar. As etapas iniciais de recuo do nível do mar (~23 cal ka AP, *Figura 7.7a*) é concomitante com a diminuição da salinidade que indica uma expansão das frentes de plataforma menos salinas, influenciada pelas águas continentais. Os aportes terrígenos, investigados aqui a partir dos registros de indicadores geoquímicos inorgânicos (razão Ti/Ca, *Figura 7.7f*, mais detalhes apresentados no *Capítulo 5*) e lipídicos (somatório de *n*-alcanos terrígenos, *Figura 7.7g*, mais detalhes apresentados no *Capítulo 6*) corroboram a alta influência continental no período entre ~24-18 cal ka AP. De forma geral, a alteração do nível do mar (Deglaciação e Holoceno) pode estar conectada com os regimes de correntes que influenciam a composição e deposição sedimentar na região.

Esta influência de diminuição de salinidade (descarga continental) ocorre até ~19 cal ka AP, com o início da Deglaciação. O início do HS1 marca a “diluição” da assinatura continental devido a elevação do nível do mar que desloca a estação RJ-1501 para uma região influenciada por processos hidrodinâmicos externos à plataforma. Desde o início e ao longo de todo Holoceno o acoplamento dos registros de sedimento marinho RJ-1501 e espeleotema da caverna Botuvera (Novello et al., 2017) se mantém, e inaugura um período de aumento mais acentuado de precipitação (*Figura 7.7c,e*) e concomitante com a desaceleração da CRMA (*Figura 7.5a*). Como discutido em seções anteriores, o enfraquecimento da CRMA que está associado inicialmente às mudanças na Groenlândia, reduz a advecção de calor das regiões equatoriais para latitudes norte do Atlântico e causa um deslocamento para o sul da ZCIT e altera o regime hidrológico na região de estudo. Estes resultados descrevem variações consistentes com os eventos que aumentaram a atividade do SMAS e indicam a tendência do aumento das chuvas na região costeira do sudeste brasileiro (altamente populosa) incluindo o Holoceno Tardio, rumo ao presente.

## 7.6. CONCLUSÕES

Avaliamos a heterogeneidade espacial da circulação na superfície e subsuperfície da SEBCM com uma síntese multi-indicadores para documentar as conexões entre mudanças na circulação do Atlântico e anomalias hidroclimáticas do Hemisfério

Ocidental. Nossos dados revelam uma relação estabelecida entre as anomalias das características das águas superficiais (como temperatura e salinidade) da SEBCM, as condições do clima continental e as anomalias positivas do SMAS no leste da América do Sul durante o último glacial, Terminação I e ao longo do Holoceno. Nossos resultados destacam o importante gradiente ambiental entre a quebra de plataforma e o talude intermediário em resposta aos processos hidrodinâmicos influenciados pela dinâmica das águas de plataforma (Frentes de Plataforma) e dos processos oceânicos *offshore* (Corrente do Brasil e Giro Subtropical do Atlântico Sul), respectivamente. Finalmente nossos resultados também enfatizam a sensibilidade da SMAS às mudanças no gradiente de temperatura das águas superficiais em que nos modos *slowdown* e *off* CRMA (como observado desde a pre-Terminação I até o presente), as águas quentes alcançam a área próxima à quebra da plataforma e podem implicar em incremento de chuva sobre a região costeira sudeste do Brasil.

## **PARTE III**

### **CAPÍTULO 8**

#### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**



## CAPÍTULO 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os registros históricos dos parâmetros geoquímicos, o ambiente de sedimentação é influenciado pela a transição entre os períodos da glaciação (estágios MIS3 e MIS2) e interglaciação (MIS1) em relação aos aportes de materiais depositados no talude da margem continental sudeste brasileira (SEBCM). De forma geral, o gradiente de tamanho do grão *cross-talude* (aumento da contribuição fina RJ-1501 → RJ1502) nos fornece evidências que houve alterações nos fatores determinantes da sedimentação no talude e com o gradiente de profundidade (diferenças de faixa batimétrica entre a quebra de plataforma, RJ-1501 e o talude intermediário, RJ-1502). A distância da costa e a profundidade da coluna d'água são fatores controladores de influência sobre a composição sedimentar.

A natureza da MO e as condições deposicionais que levaram à sua acumulação no sedimento nos últimos 50 mil anos mostraram uma conexão com as mudanças climáticas e com as características oceanográficas que predominaram na SEBCM que refletiram nas composições dos ecossistemas continentais e marinhos (investigados a partir de biomarcadores múltiplos: *n*-alcanos, *n*-alcanóis, esteróis e alquenonas). O perfil de temperatura superficial acoplado às mudanças na composição de organismos planctônicos (lipídios marinhos) evidenciou uma importante contribuição de dinoflagelados no MIS3 (mais fria), diatomáceas durante condições climáticas mais adversas (MIS2) e coccolitoforídeos associados a maiores temperaturas no Holoceno (MIS1). Os aportes de lipídios terrígenos do registro mais raso (328 m de coluna d'água) refletiu a história da cobertura vegetal e clima na região, com predomínio de plantas adaptadas a clima mais seco durante os MIS3 e MIS2 e expansão de plantas de clima úmido (ex. Mata Atlântica e macrófitas) a partir do Holoceno Inicial.

A abordagem *cross-talude* (quebra da plataforma → talude intermediário) evidencia um evidente gradiente de profundidade entre o talude superior, próximo a quebra da plataforma (110 km da linha de costa) e o talude médio (1598 m de coluna d'água, 175 km da linha de costa). Próximo à quebra da plataforma as variações na composição da MO foram fortemente influenciadas pela mudança do nível do mar e ao aporte continental em todo o período glacial, com maiores contribuições de lipídios de origem terrígena no UMG e HS1, que promoveu uma elevação da produtividade marinha

enquanto o talude intermediário apresentou uma assinatura marinha mais representativa ao longo do glacial, com os períodos HS5, HS3 e HS2 em destaque.

O gradiente (distribuição horizontal) entre as faixas batimétricas bem definido do talude da SEBCM também foi constatado na história da circulação de superfície e subsuperfície a partir dos registros de multi-indicadores, que revelaram as relações entre temperatura e salinidade das águas superficiais da SEBCM e as condições do clima continental (anomalias do sistema de monções do Atlântico Sul, SMAS no leste da América do Sul) durante o período glacial, Terminação I e ao longo do Holoceno. O gradiente ambiental entre a quebra de plataforma e o talude intermediário é controlado pelos processos hidrodinâmicos influenciados pela dinâmica das águas de plataforma (Frentes de Plataforma) e dos processos oceânicos externos (Corrente do Brasil e Giro Subtropical do Atlântico Sul), respectivamente.

Os resultados também enfatizam a sensibilidade do SMAS às mudanças no gradiente de temperatura das águas superficiais e a intensidade da Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico (CRMA) que pode transportar águas quentes a área próxima à quebra da plataforma (CRMA enfraquecida) e pode implicar em incremento de chuva sobre a região costeira sudeste do Brasil. Assim os dados aqui apresentados possam fornecer perspectivas sobre o clima passado e capazes de gerar informações sobre as modelos climáticos futuros a fim de minimizar impactos futuros associada às alterações ambientais.

Como sugestão para novas frentes de pesquisa paleoclimática na região da SEBCM, apontamos a avaliação de outros indicadores específicos como composição isotópica de *n*-alcanos e  $^{14}\text{C}$ -alquenonas (a partir dos resultados brutos adquiridos na pesquisa atual) que possibilitará o aprofundamento na investigação das condições climáticas e dos processos de transporte lateral de compostos lipídicos, respectivamente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, A. L. et al. Mineral and elemental indicators of post-glacial changes in sediment delivery and deposition under a western boundary upwelling system (Cabo Frio, southeastern Brazil). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 445, p. 72-82, 2016/03/01/ 2016. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018216000079> >.
- ALMEIDA, F. K. et al. The response of deep-water benthic foraminiferal assemblages to changes in paleoproductivity during the Pleistocene (last 769.2 kyr), western South Atlantic Ocean. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 440, p. 201-212, 12/15/ 2015. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018215004897> >.
- ALVES, E. et al. Radiocarbon reservoir corrections on the Brazilian coast from pre-bomb marine shells. **Quaternary Geochronology**, v. 29, p. 30-35, 2015/08/01/ 2015. ISSN 1871-1014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1871101415300169> >.
- ANDERSON, D. L. T.; GILL, A. E. Spin-up of a stratified ocean, with applications to upwelling. **Deep-sea Res.**, v. 22, p. 583-596, 1975.
- ANDERSSON, R. A.; MEYERS, P. A. Effect of climate change on delivery and degradation of lipid biomarkers in a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic. **Organic Geochemistry**, v. 53, p. 63-72, 2012/12/01/ 2012. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638012000952> >.
- ANGULO, R. J.; LESSA, G. C.; SOUZA, M. C. D. A critical review of mid- to late-Holocene sea-level fluctuations on the eastern Brazilian coastline. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, n. 5, p. 486-506, 2006/03/01/ 2006. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379105000843> >.
- ANGULO, R. J.; SUGUIO, K. Re-evaluation of the Holocene sea-level maxima for the State of Paraná, Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 113, n. 2, p. 385-393, 1995/02/01/ 1995. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003101829500055Q> >.
- ARZ, H. W.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G. Correlated Millennial-Scale Changes in Surface Hydrography and Terrigenous Sediment Yield Inferred from Last-Glacial Marine Deposits off Northeastern Brazil. **Quaternary Research**, v. 50, n. 2, p. 157-166, 9// 1998. ISSN 0033-5894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0033589498919925> >.
- ASP, N. E. et al. Geology and hypsometry of river basins at Central-Northern Santa Catarina (Brazil): Implications for the coastal zone. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 01, n. 2, p. 98-108, 2009.
- ASSIS DIAS, M. C. D. et al. Estimation of exposed population to landslides and floods risk areas in Brazil, on an intra-urban scale. **International Journal of Disaster Risk Reduction**, v. 31, p. 449-459, 2018/10/01/ 2018. ISSN 2212-4209. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212420918300359> >.

- BAKER, P. A.; FRITZ, S. C. Nature and causes of Quaternary climate variation of tropical South America. **Quaternary Science Reviews**, v. 124, p. 31-47, 2015/09/15/ 2015. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379115300202> >.
- BAUER, J. E. et al. The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**, v. 504, p. 61, 12/04/online 2013. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/nature12857> >.
- BELEM, A. L.; CASTELAO, R. M.; ALBUQUERQUE, A. L. Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. **Geophysical Research Letters**, v. 40, n. 7, p. 1362-1366, 2013. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/grl.50297> >.
- BELO, W. C. **A Recirculação Interna do Giro Subtropical do Atlântico Sul e a Circulação Oceânica na Região do Pólo Pré-sal da Bacia de Santos**. 2011. 382 (Doutorado). Instituto Oceanográfico., Universidade de São Paulo., São Paulo.
- BELTRAN, C. et al. Long chain alkenones in the Early Pliocene Sicilian sediments (Trubi Formation — Punta di Maiata section): Implications for the alkenone paleothermometry. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 308, n. 3-4, p. 253-263, 8/1/ 2011. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018211001416> >.
- BENDER, V. B.; TILL J. J. HANEBUTH; CHIESSI, C. M. Holocene shifts of the Subtropical Shelf Front off southeastern South America controlled by high and low latitude atmospheric forcings. **PALEOCEANOGRAPHY**, v. 28, p. 1-10, 2013.
- BERNAL, J. P. et al. High-resolution Holocene South American monsoon history recorded by a speleothem from Botuverá Cave, Brazil. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 450, p. 186-196, 2016/09/15/ 2016. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X16302953> >.
- BIANCHI, T. S. et al. Redox Effects on Organic Matter Storage in Coastal Sediments During the Holocene: A Biomarker/Proxy Perspective. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 44, n. 1, p. 295-319, 2016. Disponível em: < <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-earth-060614-105417> >.
- BIEGER, T.; ABRAJANO, T. A.; HELLOU, J. Generation of biogenic hydrocarbons during a spring bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 3, p. 207-218, 1997/02/01/ 1997. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638096001593> >.
- BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, p. 352-359, 1996.
- BRADLEY, R. S. **Paleoclimatology: reconstructing climates of the Quaternary**. Third. Elsevier, 2010. 675 ISBN 978-0-12-386913-5.
- BRADLEY, R. S. Chapter 3 - Dating Methods I. In: (Ed.). **Paleoclimatology (Third Edition)**. San Diego: Academic Press, 2015. p.55-101. ISBN 978-0-12-386913-5.
- BRANDINI, F. P., NOGUEIRA, M., SIMIÃO, M., CARLOS UGAZ CODINA, J., & ALMEIDA NOERNBERG, M. Deep chlorophyll maximum and plankton community response to oceanic bottom intrusions on the continental shelf in the South Brazilian Bight. **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 61-75. doi: <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.08.002>
- BRANDINI, F. P.; TURA, P. M.; SANTOS, P. P. G. M. Ecosystem responses to biogeochemical fronts in the South Brazil Bight. **Progress in Oceanography**, v. 164, p. 52-62, 2018/05/01/

2018. ISSN 0079-6611. Disponível em: <  
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661117302781 >.

BRASSELL, S. C. et al. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. **Nature**, v. 320, p. 129, 03/13/online 1986. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/320129a0 >.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, v. 22, p. 2-15, 1961.

BRONK RAMSEY, C. Analysis of Chronological Information and Radiocarbon Calibration : The Program OxCal. **Archaeological Computing Newsletter**, v. 41, p. 11-16, 1994. Disponível em: <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal/OxCal.html >.

BURCKEL, P. et al. Changes in the geometry and strength of the Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial (20–50 ka). **Clim. Past**, v. 12, n. 11, p. 2061-2075, 2016. ISSN 1814-9332. Disponível em: <https://www.clim-past.net/12/2061/2016/ >.

BURONE, L. et al. A multiproxy study between the Río de la Plata and the adjacent South-western Atlantic inner shelf to assess the sediment footprint of river vs. marine influence. **Continental Shelf Research**, v. 55, n. 0, p. 141-154, 3/1/ 2013. ISSN 0278-4343. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434313000058 >.

CALVERT, S. E.; PEDERSEN, T. F. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. **Marine Geology**, v. 113, n. 1–2, p. 67-88, 7// 1993. ISSN 0025-3227. Disponível em: <  
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002532279390150T >.

CANIUPÁN, M. et al. Millennial-scale sea surface temperature and Patagonian Ice Sheet changes off southernmost Chile (53°S) over the past ~60 kyr. **Paleoceanography**, v. 26, n. 3, 2011. Disponível em: <  
https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2010PA002049 >.

CARREIRA, R. D. S. et al. On the accumulation of organic matter on the southeastern Brazilian continental shelf: a case study based on a sediment core from the shelf off Rio de Janeiro. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 60, p. 75-87, 2012. ISSN 1679-8759. Disponível em: <  
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S1679-87592012000100008&nrm=iso >.

CARREIRA, R. S. et al. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 9, p. 879-884, 2010/09/01/ 2010. ISSN 0146-6380. Disponível em: <  
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638010001130 >.

CASTAÑEDA, I. S.; SCHOUTEN, S. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. **Quaternary Science Reviews**, v. 30, n. 21–22, p. 2851-2891, 10// 2011. ISSN 0277-3791. Disponível em: <  
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379111002137 >.

CASTRO FILHO, B. M., PEREIRA, A. F., DE CAROLI, A., NETO, H. F., PASCHOAL, G. C. A., DA SILVEIRA, I. C. A., & AMOR, C. C. 5 - CORRENTES E MASSAS DE ÁGUA NA PLATAFORMA CONTINENTAL A2 - Martins, Renato Parkinson. In G. S. Grossmann-Matheson (Ed.), **Meteorologia e Oceanografia**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2015. ISBN 978-85-352-6208-7.

CASTRO, J. W. A. et al. Sea-level fluctuations and coastal evolution in the state of Rio de Janeiro, southeastern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, p. 671-683, 2014. ISSN 0001-3765. Disponível em: <  
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0001-37652014000200671&nrm=iso >.

- CECCOPIERI, M. et al. On the application of alkenone- and GDGT-based temperature proxies in the south-eastern Brazilian continental margin. **Organic Geochemistry**, v. 126, p. 43-56, 2018/12/01/ 2018. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638018302407> >.
- CEPED - CENTRO UNIVERSITÁRIO DE ESTUDOS E PESQUISAS SOBRE DESASTRES, U. F. D. S. C. **Atlas Brasileiro de Desastres Naturais: 1991–2010**. Florianópolis - Brasil: 2012.
- CERDA, C.; CASTRO, B. M. Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf waters between Sao Sebastiao (24°S) and Cabo Sao Tome (22°S). **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 5-14, 2014/10/15/ 2014. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434313003683> >.
- CHEN, W. et al. Organic-geochemical proxies of sea surface temperature in surface sediments of the tropical eastern Indian Ocean. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 88, n. 0, p. 17-29, 6// 2014. ISSN 0967-0637. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063714000417> >.
- CHIESSI, C. M. et al. Signature of Brazil-Malvinas Confluence Argentine Basin in the isotopic composition of planktonic foraminifera from surface sediments. **Marine Micropaleontology**, v. 64, p. 52-66, 2007.
- CHIESSI, C. M. et al. Variability of the Brazil Current during the late Holocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, p. 28-36, 12/1/ 2014. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003101821300535X> >.
- CHIESSI, C. M. et al. Thermal evolution of the western South Atlantic and the adjacent continent during Termination 1. **Climate of the Past**, v. 11, n. 6, p. 915-929, 2015. Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84934991007&partnerID=40&md5=a363119b71b7af96eeac54052488f0b7> >.
- CHIVALL, D. et al. The effects of growth phase and salinity on the hydrogen isotopic composition of alkenones produced by coastal haptophyte algae. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 140, p. 381-390, 9/1/ 2014. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703714003901> >.
- CHRISTODOULOU, S. et al. Use of lipids and their degradation products as biomarkers for carbon cycling in the northwestern Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 1–2, p. 25-40, 1/30/ 2009. ISSN 0304-4203. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304420308002016> >.
- CIOTTI, Á. M.; MAHIQUES, M. D.; MÖLLER, O. O. The meridional gradients of the S-SE Brazilian continental shelf: Introduction to the special volume. **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 1-4, 2014/10/15/ 2014. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434314002702> >.
- CLOTTEN, C. et al. Seasonal sea ice cover during the warm Pliocene: Evidence from the Iceland Sea (ODP Site 907). **Earth and Planetary Science Letters**, v. 481, n. Supplement C, p. 61-72, 2018/01/01/ 2018. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X17305708> >.
- CONTE, M. H.; EGLINTON, G. Alkenone and alkenoate distributions within the euphotic zone of the eastern North Atlantic: correlation with production temperature. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 40, n. 10, p. 1935-1961, 10// 1993. ISSN 0967-0637. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096706379390040A> >.
- CONTE, M. H. et al. Millimeter-scale profiling of abyssal marine sediments: role of bioturbation in early sterol diagenesis. **Organic Geochemistry**, v. 22, n. 6, p. 979-990, 12// 1994. ISSN

0146-6380. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638094900329> >.

COOK, M. S. et al. Tracing subarctic Pacific water masses with benthic foraminiferal stable isotopes during the LGM and late Pleistocene. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 125–126, p. 84-95, 3// 2016. ISSN 0967-0645. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967064516300157> >. Acesso em: 2016/4//.

CORDEIRO, L. G. M. S.; WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R. S. Organic matter in sediments of a tropical and upwelling influenced region of the Brazilian continental margin (Campos Basin, Rio de Janeiro). **Organic Geochemistry**, v. 120, p. 86-98, 2018/06/01/ 2018. ISSN 0146-6380. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638018300111> >.

CORRÊA, L. C. S. Les variations du niveau de la mer durant les derniers 17.500 ans BP: l'exemple de la plate-forme continentale du Rio Grande do Sul-Brésil. **Marine Geology**, v. 130, n. 1-2, p. 163-178, 1996.

CRUZ, F. W.; AL, E. Orbitally driven east-west antiphasing of south american precipitation. **Nature Geoscience**, v. 2, n. 3, p. 210-214, 2009.

CRUZ, F. W., JR. et al. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. **Nature**, v. 434, n. 7029, p. 63-6, Mar 3 2005. ISSN 0028-0836.

DE BAR, M. W. et al. A Late Quaternary climate record based on long-chain diol proxies from the Chilean margin. **Clim. Past**, v. 14, n. 11, p. 1783-1803, 2018. ISSN 1814-9332. Disponível em: <https://www.clim-past.net/14/1783/2018/> >.

DE VERNAL, A. et al. Comparing proxies for the reconstruction of LGM sea-surface conditions in the northern North Atlantic. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, n. 21, p. 2820-2834, 2006/11/01/ 2006. ISSN 0277-3791. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379106001958> >.

DERECZYNSKI, C. P.; MENEZES, W. F. 1 - METEOROLOGIA DA BACIA DE CAMPOS A2 - Martins, Renato Parkinson. In: GROSSMANN-MATHESON, G. S. (Ed.). **Meteorologia e Oceanografia**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda., 2015. p.1-54. ISBN 978-85-352-6208-7.

DOTTORI, M. et al. A dataset of temperature and salinity in the South Brazil Bight: Identifying water mass interfaces. **Data in Brief**, v. 20, p. 1297-1304, 2018/10/01/ 2018. ISSN 2352-3409. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352340918310187> >.

DRAGAUD, I. C. D. A. V. et al. The impact of SST on the wind and air temperature simulations: a case study for the coastal region of the Rio de Janeiro state. **Meteorology and Atmospheric Physics**, July 10 2018. ISSN 1436-5065. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00703-018-0622-5> >.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, p. 1322-1335, 1967.

EGLINTON, G.; PARKES, R. J.; ZHAO, M. Lipid biomarkers in biogeochemistry: Future roles? **Marine Geology**, v. 113, n. 1–2, p. 141-145, 7// 1993. ISSN 0025-3227. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322793901550> >.

EGLINTON, T. I.; EGLINTON, G. Molecular proxies for paleoclimatology. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 275, n. 1–2, p. 1-16, 10/30/ 2008. ISSN 0012-821X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X08004391> >.

- EGLINTON, T. I. et al. Particle properties and paleoceanographic proxies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 18, Supplement, p. A155, 8// 2006. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703706006193> >. Acesso em: 2006/9//.
- EMILIANI, C. The temperature decrease of surface sea-water in high latitudes and of abyssal-hadal water in open oceanic basins during the past 75 million years. **Deep Sea Research (1953)**, v. 8, n. 2, p. 144-147, 1961/09/01/ 1961. ISSN 0146-6313. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0146631361900065> >.
- EMILIANI, C.; MILLIMAN, J. D. Deep-sea sediments and their geological record. **Earth-Science Reviews**, v. 1, n. 2, p. 105-132, 1966/03/01/ 1966. ISSN 0012-8252. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001282526690002X> >.
- ENGLEBRECHT, A. C.; SACHS, J. P. Determination of sediment provenance at drift sites using hydrogen isotopes and unsaturation ratios in alkenones. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 17, p. 4253-4265, 9/1/ 2005. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703705003923> >.
- EPICA, C. M. et al. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. **Nature**, v. 444, p. 195, 11/09/online 2006. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/nature05301> >.
- ETH - DEPARTMENT OF PHYSICS, I. F. P. P. A. A., ION BEAM PHYSICS. 1. 2018. ISSN <http://www.ams.ethz.ch/instrumentation.html>. Acesso em: 10-03-2018.
- EVANGELISTA, H. et al. South Tropical Atlantic anti-phase response to Holocene Bond Events. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, p. 21-27, 12/1/ 2014. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018214003745> >.
- FARRIMOND, P.; EGLINTON, G.; BRASSELL, S. C. Alkenones in Cretaceous black shales, Blake-Bahama Basin, western North Atlantic. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 4-6, p. 897-903, // 1986. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638086800274> >.
- FICKEN, K. J. et al. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7, p. 745-749, 2000/07/01/ 2000. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638000000814> >.
- FORNACE, K. L. et al. Late Quaternary environmental change in the interior South American tropics: new insight from leaf wax stable isotopes. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 438, p. 75-85, 3/15/ 2016. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X16000145> >.
- FRENZ, M. et al. Surface sediment bulk geochemistry and grain-size composition related to the oceanic circulation along the South American continental margin in the Southwest Atlantic. In: WEFER, G.;MULITZA, S., et al (Ed.). **The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of Material Budgets and Current Systems**. New York Tokyo: Springer, 2003. p.347-373.
- GARREAUD, R. D. et al. Present-day South America climate. **Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 281, p. 180-195, 2009.
- GARZOLI, S. L.; MATANO, R. The South Atlantic and the Atlantic Meridional Overturning Circulation. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 58, n. 17-18,



p. 1837-1847, 9// 2011. ISSN 0967-0645. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967064511000464> >.

GHOSH, A. et al. Pentacyclic triterpenoids and sterols from seven species of mangrove. **Phytochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1725-1727, 1985/01/01/ 1985. ISSN 0031-9422. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031942200825418> >.

GIL, I. M.; KEIGWIN, L. D. Last Glacial Maximum surface water properties and circulation over Laurentian Fan, western North Atlantic. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 500, p. 47-55, 2018/10/15/ 2018. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X18304448> >.

GONÇALVES-ARAUJO, R. et al. Phyto- and protozooplankton assemblages and hydrographic variability during an early winter survey in the Southern Brazilian Continental Shelf. **Journal of Marine Systems**, v. 184, p. 36-49, 2018/08/01/ 2018. ISSN 0924-7963. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924796316304158> >.

GOÑI, M. A. et al. Oceanographic considerations for the application of the alkenone-based paleotemperature U37K' index in the Gulf of California. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 4, p. 545-557, 2/15/ 2001. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703700005597> >.

GOVIN, A. et al. Terrigenous input off northern South America driven by changes in Amazonian climate and the North Brazil Current retroflexion during the last 250 ka. **Clim. Past**, v. 10, n. 2, p. 843-862, 2014. ISSN 1814-9332. Disponível em: < <https://www.clim-past.net/10/843/2014/> >.

GOVIN, A. et al. Distribution of major elements in Atlantic surface sediments (36°N–49°S): Imprint of terrigenous input and continental weathering. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 13, n. 1, 2012.

GRANT, K. M. et al. Rapid coupling between ice volume and polar temperature over the past 150,000 years. **Nature**, v. 491, n. 7426, p. 744-7, Nov 29 2012. ISSN 0028-0836.

GRAUEL, A.-L. **Calibration of the 'clumped isotope' thermometer on foraminifera and its application to high-resolution climate reconstruction of the past 2500yr in the Gulf of Taranto (Eastern Mediterranean Sea)**. 2012. ETH

GRAUEL, A.-L. et al. What do SST proxies really tell us? A high-resolution multiproxy (UK'37, TEXH86 and foraminifera  $\delta^{18}\text{O}$ ) study in the Gulf of Taranto, central Mediterranean Sea. **Quaternary Science Reviews**, v. 73, n. 0, p. 115-131, 8/1/ 2013. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379113001698> >.

GRIFFITH, D. R.; MARTIN, W. R.; EGLINTON, T. I. The radiocarbon age of organic carbon in marine surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 23, p. 6788-6800, 12/1/ 2010. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670371000493X> >.

GU, F. et al. Late Quaternary environmental dynamics inferred from marine sediment core GeoB6211-2 off southern Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 496, p. 48-61, 2018/05/01/ 2018. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018217310660> >.

GU, F. et al. Long-term vegetation, climate and ocean dynamics inferred from a 73,500 years old marine sediment core (GeoB2107-3) off southern Brazil. **Quaternary Science Reviews**, v. 172, p. 55-71, 2017/09/15/ 2017. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379117302159> >.

- HÄGGI, C. et al. Response of the Amazon rainforest to late Pleistocene climate variability. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 479, p. 50-59, 12/1/ 2017. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X17305095> >.
- HANDLEY, L. et al. Large terrestrial and marine carbon and hydrogen isotope excursions in a new Paleocene/Eocene boundary section from Tanzania. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 275, n. 1-2, p. 17-25, 10/30/ 2008. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X08004810> >.
- HARRISON, S. P.; SANCHEZ GOÑI, M. F. Global patterns of vegetation response to millennial-scale variability and rapid climate change during the last glacial period. **Quaternary Science Reviews**, v. 29, n. 21, p. 2957-2980, 2010/10/01/ 2010. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379110002787> >.
- HEDGES, J. I. et al. The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 10, p. 945-958, 10// 2000. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638000000966> >.
- HEDGES, J. I.; KEIL, R. G.; BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5-6, p. 195-212, 11/15/ 1997. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638097000661> >.
- HEDGES JOHN, I.; STERN JEFFREY, H. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids1. **Limnology and Oceanography**, v. 29, n. 3, p. 657-663, 1984/05/01 1984. ISSN 0024-3590. Disponível em: < <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.3.0657> >. Acesso em: 2018/05/26.
- HENDERSON, G. M. New oceanic proxies for paleoclimate. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 203, n. 1, p. 1-13, 10/15/ 2002. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X02008099> >.
- HESSLER, I. et al. Millennial-scale changes in vegetation records from tropical Africa and South America during the last glacial. **Quaternary Science Reviews**, v. 29, n. 21, p. 2882-2899, 2010/10/01/ 2010. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379109004028> >.
- HESSLER, I. et al. Impact of abrupt climate change in the tropical southeast Atlantic during Marine Isotope Stage (MIS) 3. **Paleoceanography**, v. 26, n. 4, 2011. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2011PA002118> >.
- HOPMANS, E. C.; SCHOUTEN, S.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. The effect of improved chromatography on GDGT-based palaeoproxies. **Organic Geochemistry**, v. 93, p. 1-6, 2016/03/01/ 2016. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638015002387> >.
- HUANG, Y. et al. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 9, p. 1383-1404, 1999/05/01/ 1999. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703799000745> >.
- HUGUET, C. et al. An improved method to determine the absolute abundance of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 9, p. 1036-1041, 2006/09/01/ 2006. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638006001094> >.
- HWANG, J. et al. Alkenones as tracers of surface ocean temperature and biological pump processes on the Northwest Atlantic margin. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 83, n. 0, p. 115-123, 1// 2014. ISSN 0967-0637. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096706371300215X> >.

INGALLS, A. E.; PEARSON, A. Ten years of compound-specific radiocarbon analysis. **Oceanography**, v. 18, n. 3, p. 18-31, 2005.

KAGEYAMA, M. et al. Modelling glacial climatic millennial-scale variability related to changes in the Atlantic meridional overturning circulation: a review. **Quaternary Science Reviews**, v. 29, n. 21, p. 2931-2956, 2010/10/01/ 2010. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379110001745> >.

KAISER, J.; LAMY, F.; HEBBELN, D. A 70-kyr sea surface temperature record off southern Chile (Ocean Drilling Program Site 1233). **Paleoceanography**, v. 20, n. 4, 2005. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2005PA001146> >.

KASPER, S. et al. Testing the alkenone D/H ratio as a paleo indicator of sea surface salinity in a coastal ocean margin (Mozambique Channel). **Organic Geochemistry**, v. 78, n. 0, p. 62-68, 1// 2015. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638014002678> >.

KILLOPS, S. D.; FREWIN, N. L. Triterpenoid diagenesis and cuticular preservation. **Org. Geochem.**, v. 21, n. 12, p. 1193-1209, 1994.

KIM, J.-H. et al. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 16, p. 4639-4654, 2010/08/15/ 2010. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703710003054> >.

KOCH, B. P.; RULLKÖTTER, J.; LARA, R. J. Evaluation of triterpenols and sterols as organic matter biomarkers in a mangrove ecosystem in northern Brazil. **Wetlands Ecology and Management**, v. 11, n. 4, p. 257-263, August 01 2003. ISSN 1572-9834. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/A:1025063516054> >.

LAU, N. C.; NATH, M. J. A modeling study of the relative roles of tropical and extratropical SST anomalies in the variability of the global atmosphere-ocean system. **J. Climate**, v. 7, p. 1184-1207, 1994.

LAZZARI, L. et al. Climate variability and sea level change during the Holocene: Insights from an inorganic multi-proxy approach in the SE Brazilian continental shelf. **Quaternary International**, 2018/11/13/ 2018. ISSN 1040-6182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1040618218303628> >.

LEDRU, M.-P.; MOURGUIART, P.; RICCOMINI, C. Related changes in biodiversity, insolation and climate in the Atlantic rainforest since the last interglacial. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 271, n. 1, p. 140-152, 2009/01/01/ 2009. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018208005786> >.

LEE, K. E. et al. Sediment trap record of alkenones from the East Sea (Japan Sea). **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 3, p. 255-261, 3// 2011. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638011000039> >.

LIBBY, W. F. Atmospheric Helium Three and Radiocarbon From Cosmic Radiation. **Physical Reviews**, v. 69, p. 671-672, 1946.

LISIECKI, L. E.; RAYMO, M. E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records. **Paleoceanography**, v. 20, n. 1, p. 1-17, 2005. Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-20844442767&doi=10.1029%2f2004PA001071&partnerID=40&md5=53bb0be1f487eb3f9fea5dda8a8e2363> >.

- LISIECKI, L. E.; STERN, J. V. Regional and global benthic  $\delta^{18}\text{O}$  stacks for the last glacial cycle. **Paleoceanography**, v. 31, n. 10, p. 1368-1394, 2016. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2016PA003002> >.
- LIU, K. K. et al. Preface — “Biogeochemistry–ecosystem interaction on changing continental margins in the Anthropocene”. **Journal of Marine Systems**, v. 141, p. 1-2, 2015/01/01/ 2015. ISSN 0924-7963. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924796314001869> >.
- LOCARNINI, R. A. et al. **World Ocean Atlas 2013**. NOAA Atlas NESDIS 73, 2013. 40.
- LOPES DOS SANTOS, R. A. et al. Glacial–interglacial variability in Atlantic meridional overturning circulation and thermocline adjustments in the tropical North Atlantic. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 300, n. 3, p. 407-414, 2010/12/01/ 2010. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X10006734> >.
- LOPES DOS SANTOS, R. A. et al. Comparison of organic (UK'37, TEXH86, LDI) and faunal proxies (foraminiferal assemblages) for reconstruction of late Quaternary sea surface temperature variability from offshore southeastern Australia. **Paleoceanography**, v. 28, n. 3, p. 377-387, 2013. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/palo.20035> >.
- LOURENÇO, R. A. et al. Organic biomarker records spanning the last 34,800 years from the southeastern Brazilian upper slope: links between sea surface temperature, displacement of the Brazil Current, and marine productivity. **Geo-Mar Lett**, p. 1-9, 2016.
- LOURENÇO, R. A. et al. Distribution and evolution of sterols and aliphatic hydrocarbons in dated marine sediment cores from the Cabo Frio upwelling region, SW Atlantic, Brazil. **Environ Sci Pollut Res**, p. 1-14, 2017.
- MAHIQUES, M. M. et al. A high-resolution Holocene record on the Southern Brazilian shelf: Paleoenvironmental implications. **Quaternary International**, v. 206, n. 1–2, p. 52-61, 9/1/ 2009. ISSN 1040-6182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1040618208002723> >.
- MAHIQUES, M. M.; MISHIMA, Y.; RODRIGUES, M. Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, southeastern Brazilian margin. **Continental Shelf Research**, v. 19, n. 6, p. 775-798, 1999/05/01/ 1999. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434398001058> >.
- MAHIQUES, M. M. D. et al. Inorganic and organic geochemical fingerprinting of sediment sources and ocean circulation on a complex continental margin (São Paulo Bight, Brazil). **Ocean Science**, v. 13, p. 209–222, 2017.
- MAHIQUES, M. M. et al. Post-LGM sedimentation on the outer shelf–upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil. **Marine Geology**, v. 181, n. 4, p. 387-400, 2002/03/30/ 2002. ISSN 0025-3227. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322701002250> >.
- MAHIQUES, M. M. et al. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 24, n. 15, p. 1685-1697, 2004/10/01/ 2004. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434304001438> >.
- MAHIQUES, M. M. D. et al. The Southern Brazilian shelf: general characteristics, quaternary evolution and sediment distribution. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 58, p. 25-34, 2010. ISSN 1679-8759. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1679-87592010000600004&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1679-87592010000600004&nrm=iso) >.

- MARGALEF, R. Life-forms of phytoplankton as survival alternative in an unstable environment. **Oceanolog. Acta**, v. 1, p. 493-509, 1978.
- MARTINEZ-RUIZ, F. et al. Paleoclimate and paleoceanography over the past 20,000 yr in the Mediterranean Sea Basins as indicated by sediment elemental proxies. **Quaternary Science Reviews**, v. 107, n. 0, p. 25-46, 1/1/ 2015. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379114003667> >.
- MARZI, R.; TORKELESON, B. E. A revised carbon preference index. **Org. Geochem.**, v. 20, p. 1303-1306, 1993.
- MECKLER, A. N. et al. Deglacial pulses of deep-ocean silicate into the subtropical North Atlantic Ocean. **Nature**, v. 495, p. 495, 03/27/online 2013. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/nature12006> >.
- MENZEL, D. et al. Reconstruction of changes in export productivity during Pliocene sapropel deposition: a biomarker approach. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 190, n. 0, p. 273-287, 1/15/ 2003. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018202006107> >.
- MEYERS, P. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, 1997.
- MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, n. 3, p. 289-302, 1994/06/01/ 1994. ISSN 0009-2541. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009254194900590> >.
- MIX, A. C. et al. Alkenones and multiproxy strategies in paleoceanographic studies. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 1, p. 1-16, 2000.
- MOLNÁR, M. et al. Status Report of the New AMS 14C Sample Preparation Lab of the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies (Debrecen, Hungary). **Radiocarbon**, v. 55, n. 2-3, p. 665-676, 2013.
- MOREIRA, J. L. P. et al. Stratigraphie sismique de la marge éocène du Nord du bassin de Santos Brésil: relations plateforme/systemes turbiditiques; distorsion des sequences de depot. **Earth and Planetary Science**, v. 332, p. 491-498, 2001.
- MORRIS, L. J.; WHARRY, D. M.; HAMMOND, E. W. Chromatographic behaviour of isomeric long-chain aliphatic compounds: II. Argentation thin-layer chromatography of isomeric octadecenoates. **Journal of Chromatography A**, v. 31, p. 69-76, 1967/01/01/ 1967. ISSN 0021-9673. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196730186026X> >.
- MOSER, G. A. O. et al. The influence of surface low-salinity waters and cold subsurface water masses on picoplankton and ultraplankton distribution in the continental shelf off Rio de Janeiro, SE Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 120, p. 82-95, 2016/06/01/ 2016. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434316300929> >.
- MOSS, G. P. Nomenclature of steroids (Recommendations 1989). **Pure Appl. Chem.**, v. 61, p. 1783-1822, 1989.
- MULITZA, S.; AL, E. Temperature surface relationships of planktonic foraminifera collected from surface waters. **Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 202, n. 1, p. 143-152, 2003.

- MULITZA, S. et al. Synchronous and proportional deglacial changes in Atlantic meridional overturning and northeast Brazilian precipitation. **Paleoceanography**, v. 32, n. 6, p. 622-633, 2017. ISSN 1944-9186. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/2017PA003084> >.
- MÜLLER, P. J. et al. Calibration of the alkenone paleotemperature index U37K' based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 10, p. 1757-1772, 1998/05/01/ 1998. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703798000970> >.
- NAGAI, R. H. et al. Hydrodynamic controls on the distribution of surface sediments from the southeast South American continental shelf between 23°S and 38°S. **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 51-60, 2014/10/15/ 2014. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434313003105> >.
- NÄHER, S. **Sedimentary lipid biomarkers and trace metals as indicators for past hypoxia and eutrophication**. 2012. ETH
- NG, H. C. et al. Coherent deglacial changes in western Atlantic Ocean circulation. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 2947, 2018/07/27 2018. ISSN 2041-1723. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05312-3> >.
- NICHOLS, J. E. et al. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 11, p. 1505-1513, 2006/11/01/ 2006. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014663800600146X> >.
- NIKOLOVA-DAMYANOVA, B.; CHRISTIE, W. W.; HERSLÖF, B. Mechanistic aspects of fatty acid retention in silver ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 749, n. 1, p. 47-54, 1996/10/18/ 1996. ISSN 0021-9673. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967396003652> >.
- NOGUEIRA JÚNIOR, M.; BRANDINI, F. P.; CODINA, J. C. U. Distribution of planktonic cnidarians in response to South Atlantic Central Water intrusion in the South Brazilian Bight. **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 93-102, 2014/10/15/ 2014. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027843431400096X> >.
- NOGUEIRA JÚNIOR, M.; P., B. F. Community Structure and Spatiotemporal Dynamics of the Zooplankton in the South Brazilian Bight: A Review. In: M., H.; M., S., et al (Ed.). **Plankton Ecology of the Southwestern Atlantic**.: Springer, Cham, 2018. ISBN 978-3-319-77869-3.
- NOVELLO, V. F. et al. A high-resolution history of the South American Monsoon from Last Glacial Maximum to the Holocene. **Scientific Reports**, v. 7, p. 44267, 03/10/online 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/srep44267> >.
- NWADINIGWE, C. A.; NWOBODO, I. O. Analysis of n-paraffins in light crudes: Molecular sieve and urea adduction techniques revisited. **Fuel**, v. 73, n. 5, p. 779-782, 1994/05/01/ 1994. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236194900248> >.
- OHKOUCHI, N. et al. Radiocarbon Dating of Alkenones from Marine Sediments: I. Isolation Protocol. **Radiocarbon**, v. 47, n. 3, p. 401-412, 2005. ISSN 0033-8222. Disponível em: < <https://www.cambridge.org/core/article/radiocarbon-dating-of-alkenones-from-marine-sediments-i-isolation-protocol/68708F80E2792A377898E8B5D85D8238> >.
- PAILLARD, D.; LABEYRIE, L.; YIOU, P. Macintosh Program performs time-series analysis. **Eos, Transactions American Geophysical Union**, v. 77, n. 39, p. 379-379, 1996. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/96EO00259> >.
- PANCOST, R. D.; HOPMANS, E. C.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Archaeal lipids in Mediterranean cold seeps: molecular proxies for anaerobic methane oxidation. **Geochimica**

et **Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 10, p. 1611-1627, 2001/05/15/ 2001. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703700005627> >.

PEARSON, A.; EGLINTON, T. I. The origin of n-alkanes in Santa Monica Basin surface sediment: a model based on compound-specific  $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  data. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 11, p. 1103-1116, 11// 2000. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638000001212> >.

PEARSON, A. et al. Origins of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment: a case study using compound-specific  $\Delta^{14}\text{C}$  analysis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 18, p. 3123-3137, 9/15/ 2001. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703701006573> >.

PEDRO, J. B. et al. Beyond the bipolar seesaw: Toward a process understanding of interhemispheric coupling. **Quaternary Science Reviews**, v. 192, p. 27-46, 2018/07/15/ 2018. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379117310351> >.

PEREIRA, L. S. et al. Productivity Evolution in the South Brazilian Bight During the Last 40,000 Years. **Paleoceanography and Paleoclimatology**, v. 33, n. 12, p. 1339-1356, 2018. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2018PA003406> >.

PESSEDA, L. C. R. et al. Late Quaternary vegetation and coastal environmental changes at Ilha do Cardoso mangrove, southeastern Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 363-364, p. 57-68, 2012/11/20/ 2012. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018212004890> >.

PETERSE, F. et al. Molecular records of continental air temperature and monsoon precipitation variability in East Asia spanning the past 130,000 years. **Quaternary Science Reviews**, v. 83, n. 0, p. 76-82, 1/1/ 2014. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379113004368> >.

PETERSE, F. et al. Revised calibration of the MBT-CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether membrane lipids in surface soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 96, p. 215-229, 2012/11/01/ 2012. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703712004589> >.

PETERSON, R. G.; STRAMMA, L. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. **Progress in Oceanography**, v. 26, n. 1, p. 1-73, 1991/01/01/ 1991. ISSN 0079-6611. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079661191900068> >.

PINTO, A. F. S. et al. Late Holocene closure of a barrier beach in Sepetiba Bay and its environmental impact (Rio de Janeiro, Brazil). **Journal of Sedimentary Environments**, v. 2, n. 1, p. 65-80, 2017.

PIOLA, A. R.; MATANO, R. P. Ocean Currents: Atlantic Western Boundary—Brazil Current/Falkland (Malvinas) Current. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, 2017. ISSN 978-0-12-409548-9. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012409548910541X> >. Acesso em: 29 November.

PITMAN, W. C.; GOLOVCHENKO, X. The effect of sea level change on the shelfedge and slope of passive margins. **SEPM Spec. Publ.**, v. 33, p. 41-58, 1983.

PIVEL, M. A. G. et al. The Holocene onset in the southwestern South Atlantic. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 374, p. 164-172, 3/15/ 2013. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018213000357> >.

PORTILHO-RAMOS, R. C. et al. Methane release from the southern Brazilian margin during the last glacial. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 5948, 2018/04/13 2018. ISSN 2045-2322. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24420-0> >.

PORTILHO-RAMOS, R. D. C. et al. Variability of the upwelling system in the southeastern Brazilian margin for the last 110,000 years. **Global and Planetary Change**, v. 135, p. 179-189, 2015/12/01/ 2015. ISSN 0921-8181. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092181811530117X> >.

POYNTER, J. G. **Molecular Stratigraphy: the Recognition of Palaeoclimatic Signals in Organic Geochemical Data**. 1989. (PhD thesis). University of Bristol

PRAHL, F. G. et al. A case of post-depositional aerobic degradation of terrestrial organic matter in turbidite deposits from the Madeira Abyssal Plain. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 3-4, p. 141-152, 9// 1997. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638097000788> >. Acesso em: 1997/10//.

PRAHL, F. G.; WAKEHAM, S. G. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. **Nature**, v. 330, n. 6146, p. 367-369, 11/26/print 1987. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/330367a0> >.

RAHMSTORF, S. et al. Exceptional twentieth-century slowdown in Atlantic Ocean overturning circulation. **Nature Climate Change**, v. 5, p. 475, 03/23/online 2015. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/nclimate2554> >.

RAMPEN, S. W. et al. Impact of temperature on long chain diol and mid-chain hydroxy methyl alkanoate composition in Proboscia diatoms: Results from culture and field studies. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 11, p. 1124-1131, 11// 2009. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638009001855> >.

REIMER, P. J. et al. INTCAL13 AND MARINE13 RADIOCARBON AGE CALIBRATION CURVES 0-50,000 YEARS CAL BP. **Radiocarbon**, v. 55, n. 4, p. 1869-1887, 2013.

REIS, A. T. et al. Origin of step-like and lobate seafloor features along the continental shelf off Rio de Janeiro State, Santos basin-Brazil. **Geomorphology**, v. 203, p. 25-45, 12/1/ 2013. ISSN 0169-555X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169555X13002638> >.

RINNA, J. et al. Combined organic and inorganic geochemical reconstruction of paleodepositional conditions of a Pliocene sapropel from the eastern Mediterranean Sea. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 11, p. 1969-1986, 6/1/ 2002. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703702008268> >.

ROBINSON, L. F.; SIDDALL, M. Palaeoceanography: motivations and challenges for the future. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 370, p. 5540-5566, 2012.

ROCHA, J. et al. Southern Brazil. Upper continental margin sedimentation off Brazil. **Contr. Sedimentol.**, v. 4, p. 117-150, 1975.

RODRIGUES, J. M.; BEHLING, H.; GIESECKE, T. Holocene dynamics of vegetation change in southern and southeastern Brazil is consistent with climate forcing. **Quaternary Science Reviews**, v. 146, p. 54-65, 2016/08/15/ 2016. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379116302116> >.

RODRIGUES, R. R.; LORENZZETTI, J. A. A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the Southeast Brazilian coastal upwelling. **Continental Shelf Research**, v. 21, n. 4, p. 371-394, 2001/03/01/ 2001. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434300000947> >.



- RODRIGUES, S. V. et al. Phytoplankton community structures in shelf and oceanic waters off southeast Brazil (20°–25°S), as determined by pigment signatures. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 88, p. 47-62, 2014/06/01/ 2014. ISSN 0967-0637. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063714000429> >.
- RODRÍGUEZ-TOVAR, F. J. et al. Deep-sea trace fossil and benthic foraminiferal assemblages across glacial Terminations 1, 2 and 4 at the “Shackleton Site” (IODP Expedition 339, Site U1385). **Global and Planetary Change**, v. 133, p. 359-370, 10// 2015. ISSN 0921-8181. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921818115000880> >.
- RONKAINEN, T. et al. The n-alkane and sterol composition of living fen plants as a potential tool for palaeoecological studies. **Organic Geochemistry**, v. 59, p. 1-9, 2013/06/01/ 2013. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638013000569> >.
- RONTANI, J. F.; ZABETI, N.; WAKEHAM, S. G. The fate of marine lipids: Biotic vs. abiotic degradation of particulate sterols and alkenones in the Northwestern Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 1–2, p. 9-18, 1/30/ 2009. ISSN 0304-4203. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304420308001837> >.
- RONTANI, J.-F. et al. Degradation of alkenones and related compounds during oxic and anoxic incubation of the marine haptophyte *Emiliania huxleyi* with bacterial consortia isolated from microbial mats from the Camargue, France. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 4, p. 603-618, 4// 2005. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638004002669> >.
- RÜHLEMANN, C. et al. Late Quaternary productivity changes in the western equatorial Atlantic: Evidence from 230Th-normalized carbonate and organic carbon accumulation rates. **Marine Geology**, v. 135, n. 1, p. 127-152, 1996/11/01/ 1996. ISSN 0025-3227. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322796000485> >.
- SACHS, J. P. et al. Alkenones as paleoceanographic proxies. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 1, p. 1-13, 2000. ISSN 1525-2027.
- SACHSE, D.; RADKE, J.; GLEIXNER, G. δD values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient – Implications for the sedimentary biomarker record. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 4, p. 469-483, 4// 2006. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638005002676> >.
- SALVATERRA, A. D. S. et al. Evidence of an Marine Isotope Stage 3 transgression at the Baixada Santista, south-eastern Brazilian coast. **Brazilian Journal of Geology**, v. 47, p. 693-702, 2017. ISSN 2317-4889. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2317-48892017000400693&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2317-48892017000400693&nrm=iso) >.
- SANTOS, T. P. et al. Paleoclimatographic reconstruction of the western equatorial Atlantic during the last 40 kyr. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, p. 14-20, 12/1/ 2014. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018214000029> >.
- SANTOS, T. P. et al. Millennial- to centennial-scale changes in sea surface temperature in the tropical South Atlantic throughout the Holocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 392, p. 1-8, 2013/12/15/ 2013. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018213003921> >.
- SANTOS, T. P. et al. Prolonged warming of the Brazil Current precedes deglaciations. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 463, p. 1-12, 4/1/ 2017. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X17300201> >.

SCHAEFER, J. M. et al. The Southern Glacial Maximum 65,000 years ago and its Unfinished Termination. **Quaternary Science Reviews**, v. 114, p. 52-60, 2015/04/15/ 2015. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379115000657> >.

SCHEFUß, E. et al. Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 51, n. 9, p. 1199-1228, 9// 2004. ISSN 0967-0637. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063704000925> >.

SCHOUTEN, S. et al. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? **Earth and Planetary Science Letters**, v. 204, n. 1, p. 265-274, 2002/11/30/ 2002. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X02009792> >.

SCHOUTEN, S.; HOPMANS, E. C.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. **Organic Geochemistry**, v. 54, n. 0, p. 19-61, 1// 2013. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638012001982> >.

SCHOUTEN, S. et al. The effect of temperature, salinity and growth rate on the stable hydrogen isotopic composition of long chain alkenones produced by *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. **Biogeosciences**, v. 3, n. 1, p. 113-119, 2006. Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-33646486620&partnerID=40&md5=0ea9c392d04c3df3edf150d81b1d3441> >.

SCHOUTEN, S. et al. Archaeal and Bacterial Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether Lipids in Hot Springs of Yellowstone National Park. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 19, p. 6181-6191, 2007. Disponível em: < <https://aem.asm.org/content/aem/73/19/6181.full.pdf> >.

SCHWAB, V. F.; SACHS, J. P. The measurement of D/H ratio in alkenones and their isotopic heterogeneity. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 1, p. 111-118, 1// 2009. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014663800800301X> >.

SCHWAB, V. F.; SACHS, J. P. Hydrogen isotopes in individual alkenones from the Chesapeake Bay estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 23, p. 7552-7565, 12/1/ 2011. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703711005527> >.

SESSIONS, A. Review: Isotope-ratio detection for gas chromatography. **J. Sep. Sci.**, v. 29, p. 1946-1961, 2006.

SHIMURA, T.; MORI, N.; MASE, H. Future Projection of Ocean Wave Climate: Analysis of SST Impacts on Wave Climate Changes in the Western North Pacific. **Journal of Climate**, v. 28, n. 8, p. 3171-3190, 2015. Disponível em: < <https://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/JCLI-D-14-00187.1> >.

SILLIMAN, J. E.; MEYERS, P. A.; BOURBONNIERE, R. A. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. **Organic Geochemistry**, v. 24, n. 4, p. 463-472, 1996/04/01/ 1996. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638096000411> >.

SILVEIRA, I. C. A. **O Sistema Corrente do Brasil na Bacia de Campos, RJ**. 2006. 160 (Livro Docência). IO-USP, USP, São Paulo.

SILVEIRA, I. C. A. et al. 4 - Physical oceanography of Campos Basin continental slope and ocean region. In: MARTINS, R. P. e GROSSMANN-MATHESON, G. S. (Ed.). **Meteorology and Oceanography**: Campus, 2017. p.135-189. ISBN 978-85-352-9016-5.

- SILVEIRA, I. C. A. et al. 4 - CARACTERIZAÇÃO DA OCEANOLOGIA FÍSICA DO TALUDE CONTINENTAL E REGIÃO OCEÂNICA DA BACIA DE CAMPOS. In: (Ed.). **Meteorologia e Oceanografia**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda., 2015. p.135-189. ISBN 978-85-352-6208-7.
- SMITH, M. et al. Comparison of U37K', TEX86H and LDI temperature proxies for reconstruction of south-east Australian ocean temperatures. **Organic Geochemistry**, v. 64, p. 94-104, 2013/11/01/ 2013. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638013001915> >.
- SOMMER, U. 10 - Phytoplankton Nutrient Competition—from Laboratory to Lake. In: GRACE, J. B. e TILMAN, D. (Ed.). **Perspectives on Plant Competition**: Academic Press, 1990. p.193-213. ISBN 978-0-12-294452-9.
- SOUSA, S. H. M. et al. Distribution of living planktonic foraminifera in relation to oceanic processes on the southeastern continental Brazilian margin (23°S–25°S and 40°W–44°W). **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 76-87, 10/15/ 2014. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434313004068> >.
- SOUSA, S. H. M. et al. **Padrões de Isótopos Estáveis de Oxigênio em Massas D'água na Margem Continental Leste e Sudeste Brasileira**. **ABEQUA**. Espírito Santo: 6 p. 2002.
- SOUTELINO, R. G. I. C. A. **A origem da Corrente do Brasil**. 2008. 101 (Mestrado). IO-USP, USP, São Paulo.
- SOUTO, D. D. et al. Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: A 1200year record of upwelling productivity. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 299, n. 1, p. 49-55, 2011/01/01/ 2011. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018210006486> >.
- STATSOFT. Inc. (2004). STATISTICA (data analysis software system), version 7.
- STEIN, R. Chapter Four Proxies Used for Palaeoenvironmental Reconstructions in the Arctic Ocean. In: RUEDIGER, S. (Ed.). **Developments in Marine Geology**: Elsevier, v. Volume 2, 2008. p.133-243. ISBN 1572-5480.
- STOMMEL, H. The westward intensification of wind-driven ocean currents. **Trans. Amer. Geophys. Union**, v. 29, p. 29, 1965.
- STRAMMA, L. The Brazil current transport south of 23°S. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 36, n. 4, p. 639-646, 1989/04/01/ 1989. ISSN 0198-0149. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0198014989900125> >.
- STRÍKIS, N. M. et al. Timing and structure of Mega-SACZ events during Heinrich Stadial 1. **Geophysical Research Letters**, v. 42, n. 13, p. 5477-5484A, 2015. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2015GL064048> >.
- STRÍKIS, N. M. et al. South American monsoon response to iceberg discharge in the North Atlantic. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 15, p. 3788, 2018. Disponível em: < <http://www.pnas.org/content/115/15/3788.abstract> >.
- STUIVER, M. International agreements and the use of the new oxalic acid standard. **Radiocarbon**, v. 25, p. 793–795, 1983.
- STUIVER, M.; POLACH, H. A. Reporting of C-14 Data - Discussion. **Radiocarbon**, v. 19, p. 355-363, 1977.

- SUGUIO, K.; MARTIN, L. Quaternary marine formations of the State of São Paulo and southern Rio de Janeiro. In: SBD, G. (Ed.). **International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1978. p.1-55.
- SUGUIO, K.; PETRI, S. Stratigraphy of the Iguape - Cananeia lagoonal region sedimentary deposits, São Paulo State, Brasil. Part 1: Field observations and grain size analysis. **Bol. IG-USP**, v. 4, p. 1-20, 1973.
- SUN, M.-Y.; WAKEHAM, S. G. Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea Basin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 16, p. 3395-3406, 8// 1994. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703794900949> >.
- SUN, Y.-Y. et al. Long chain alkenones preserved in Miocene lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 50, n. 0, p. 19-25, 9// 2012. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638012001234> >.
- SYNAL, H.-A.; STOCKER, M.; SUTER, M. MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 259, n. 1, p. 7-13, 2007/06/01/ 2007. ISSN 0168-583X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X07001942> >.
- TERNOIS, Y. et al. A biomarker approach for assessing marine and terrigenous inputs to the sediments of Sea of Okhotsk for the last 27,000 years. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 5, p. 791-802, 3/1/ 2001. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703700005986> >.
- THEM II, T. R.; SCHMIDT, M. W.; LYNCH-STIEGLITZ, J. Millennial-scale tropical atmospheric and Atlantic Ocean circulation change from the Last Glacial Maximum and Marine Isotope Stage 3. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 427, p. 47-56, 10/1/ 2015. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X15004252> >.
- THIRUMALAI, K. et al. Pronounced centennial-scale Atlantic Ocean climate variability correlated with Western Hemisphere hydroclimate. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 392, 2018/01/26 2018. ISSN 2041-1723. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02846-4> >.
- TOLEDO, F. A. L.; COSTA, K. B.; PIVEL, M. A. Salinity changes in the western tropical south atlantic during the last 30 kyr. **Global and Planetary Change**, v. 57, n. 3, p. 383-395, 2007.
- TOLEDO, F. A. L. et al. Plankton biochronology for the last 772,000years from the western South Atlantic Ocean. **Marine Micropaleontology**, v. 127, p. 50-62, 2016/09/01/ 2016. ISSN 0377-8398. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377839816300561> >.
- TRIBOVILLARD, N. et al. Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents. **Marine Geology**, v. 254, n. 1, p. 62-72, 2008/08/21/ 2008. ISSN 0025-3227. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322708001527> >.
- TRIPALDI, A.; FORMAN, S. L. Eolian depositional phases during the past 50 ka and inferred climate variability for the Pampean Sand Sea, western Pampas, Argentina. **Quaternary Science Reviews**, v. 139, p. 77-93, 2016/05/01/ 2016. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379116300683> >.
- VAN SOELEN, E. E. et al. Unusual C35 to C38 alkenones in mid-Holocene sediments from a restricted estuary (Charlotte Harbor, Florida). **Organic Geochemistry**, v. 70, n. 0, p. 20-28, 5// 2014. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638014000345> >.

- VASILIEV, I.; REICHART, G.-J.; KRIJGSMAN, W. Impact of the Messinian Salinity Crisis on Black Sea hydrology—Insights from hydrogen isotopes analysis on biomarkers. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 362, p. 272-282, 1/15/ 2013. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X12006565> >.
- VENANCIO, I. M. et al. Surface-to-subsurface temperature variations during the last century in a western boundary upwelling system (Southeastern, Brazil). **Continental Shelf Research**, v. 125, p. 97-106, 2016/08/15/ 2016. ISSN 0278-4343. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027843431630365X> >.
- VENANCIO, I. M. et al. Millennial- to orbital-scale responses of western equatorial Atlantic thermocline depth to changes in the trade wind system since the Last Interglacial. **Paleoceanography and Paleoclimatology**, v. 0, n. ja, 2018. Disponível em: < <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2018PA003437> >.
- VER, L. M. B.; MACKENZIE, F. T.; LERMAN, A. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. **Chemical Geology**, v. 159, p. 283-304, 1999.
- VOGTS, A. et al. Distribution patterns and stable carbon isotopic composition of alkanes and alkan-1-ols from plant waxes of African rain forest and savanna C3 species. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 10, p. 1037-1054, 2009/10/01/ 2009. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638009001624> >.
- VOGTS, A. et al. n-Alkane parameters from a deep sea sediment transect off southwest Africa reflect continental vegetation and climate conditions. **Organic Geochemistry**, v. 47, p. 109-119, 2012/06/01/ 2012. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638012000617> >.
- VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrestrial organic matter. **Org. Geochem.**, v. 9, p. 83-99, 1986.
- VOLKMAN, J. K. et al. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5, p. 1163-1179, 1998/11/01/ 1998. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014663809800062X> >.
- VOLKMAN, J. K. et al. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. **Phytochemistry** v. 19, p. 2619-2622, 1980.
- WACKER, L. et al. MICADAS. Routine and high-precision radiocarbon dating. **20th International Radiocarbon Conference, Big Island, Hawaii, USA, May 31-June 5, 2009**, v. 52, p. 262, 2010. ISSN 0033-8222. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/20.500.11850/28457> >.
- WANG, L. Isotopic signals in two morphotypes of *Globigerinoides ruber* (white) from the South China Sea: implications for monsoon climate change during the last glacial cycle. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 161, n. 3-4, p. 381-394, 9/1/ 2000. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018200000948> >.
- WANG, X. et al. Interhemispheric anti-phasing of rainfall during the last glacial period. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, n. 23, p. 3391-3403, 2006/12/01/ 2006. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379106000862> >.
- WEI, R. et al. Deep circulation changes in the South Atlantic since the Last Glacial Maximum from Nd isotope and multi-proxy records. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 434, p. 18-29, 1/15/ 2016. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X15006913> >.

- WOLHOWE, M. D. et al. Alkenone  $\delta D$  as an ecological indicator: A culture and field study of physiologically-controlled chemical and hydrogen-isotopic variation in C37 alkenones. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, n. 0, ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703715002409> >.
- XIE, P.; ARKIN, P. A. Global Precipitation: A 17-Year Monthly Analysis Based on Gauge Observations, Satellite Estimates, and Numerical Model Outputs. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 78, n. 11, p. 2539-2558, 1997. Disponível em: < <https://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0477%281997%29078%3C2539%3AGPAYMA%3E2.0.CO%3B2> >.
- YAMAMOTO, M. et al. Seasonal and depth variations in molecular and isotopic alkenone composition of sinking particles from the western North Pacific. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 54, n. 9, p. 1571-1592, 9// 2007. ISSN 0967-0637. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063707001331> >.
- YAMAMOTO, M.; SHIRAIWA, Y.; INOUE, I. Physiological responses of lipids in *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* (Haptophyceae) to growth status and their implications for alkenone paleothermometry. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 9, p. 799-811, 2000/09/01/ 2000. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638000000802> >.
- YAN, Y. et al. Combined urea-thin layer chromatography and silver nitrate-thin layer chromatography for micro separation and determination of hard-to-detect branched chain fatty acids in natural lipids. **Journal of Chromatography A**, v. 1425, p. 293-301, 2015/12/18/ 2015. ISSN 0021-9673. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967315016192> >.
- YUNKER, M. B. et al. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 52, n. 24, p. 3478-3508, 2005/12/01/ 2005. ISSN 0967-0645. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096706450500233X> >.
- ZECH, M. et al. Novel methodological approaches in loess research - interrogating biomarkers and compound-specific stable isotopes. **E&G**, v. 60, n. 1, p. 170-187, 2011.
- ZECH, W. et al. Late Quaternary palaeosol records from subtropical (38°S) to tropical (16°S) South America and palaeoclimatic implications. **Quaternary International**, v. 196, n. 1, p. 107-120, 2009/03/01/ 2009. ISSN 1040-6182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1040618208000050> >.
- ZHANG, Y. et al. Different precipitation patterns across tropical South America during Heinrich and Dansgaard-Oeschger stadials. **Quaternary Science Reviews**, v. 177, p. 1-9, 2017/12/01/ 2017. ISSN 0277-3791. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379117302111> >.
- ZHANG, Y. G. et al. Methane Index: A tetraether archaeal lipid biomarker indicator for detecting the instability of marine gas hydrates. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 307, n. 3, p. 525-534, 2011/07/15/ 2011. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X11003141> >.
- ZHAO, M. et al. n-Alkane and pollen reconstruction of terrestrial climate and vegetation for N.W. Africa over the last 160 kyr. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 1, p. 131-143, 1// 2003. ISSN 0146-6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638002001420> >.
- ZHAO, M. et al. Marine and terrestrial biomarker records for the last 35,000 years at ODP site 658C off NW Africa. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 9, p. 919-930, 9// 2000. ISSN 0146-

6380. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638000000279> >.

ZHAO, M.; ROSELL, A.; EGLINTON, G. Comparison of two U37K-sea surface temperature records for the last climatic cycle at ODP Site 658 from the sub-tropical Northeast Atlantic. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 103, n. 1-2, p. 57-65, 7// 1993. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003101829390051J> >.

ZHAO, Y. et al. Topsoil C/N ratios in the Qilian Mountains area: Implications for the use of subaqueous sediment C/N ratios in paleo-environmental reconstructions to indicate organic sources. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 426, p. 1-9, 2015/05/15/ 2015. ISSN 0031-0182. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018215001108> >.

ZHOU, W. et al. Postglacial climate-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence, Northeastern China. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 294, n. 1, p. 37-46, 2010/05/15/ 2010. ISSN 0012-821X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X10001469> >.

## **MATERIAIS SUPLEMENTARES (MS)**



## MS-1. INFORMAÇÕES DA CAMPANHA OCEANOGRÁFICA

A campanha amostral em que foram adquiridas as amostras desta pesquisa foi realizada pela empresa Seaseep® para a calibração e teste dos equipamentos a serem utilizados no Projeto *Piston Core* da empresa. As coordenadas dos pontos amostrais estão apresentadas na *Tabela MS-1.1*.

Tabela MS-1.1. Coordenadas dos testemunhos sedimentares coletados na Margem Continental Sudeste brasileira. Datum: Sirgas 2000.

Estações de Coleta	Latitude	Longitude	Profundidade Coluna D'água (m)	Profundidade Sedimentar (cm)
<b>RJ-1501</b>	24°33'17,5" S	42°55'51,7" W	328	390
<b>RJ-1502</b>	23°58'58,8"S	43°02'26,5" W	1598	450



Figura MS-1.1. R/V Inspector II. Fonte: [nitsea.com.br/frota.html](http://nitsea.com.br/frota.html)

As atividades foram desenvolvidas na embarcação R/V Inspector II (*Figura MS-1.1*), sob responsabilidade da empresa Nitsea®. Este navio foi adaptado para coleta de amostras geoquímicas e possui guincho de popa, A-frame a meia nau para coleta de amostras, laboratório úmido e uma sala de navegação e freezers para armazenamento de amostras. Os equipamentos utilizados foram: Sistema Diferencial de Posicionamento Global (DGPS), Giro, USBL na lateral da embarcação (topside, transdutor e beacon), sistema completo de amostrador *Piston Core* e Ecobatímetro ODOM MK2.

A amostragem foi realizada com testemunhador de gravidade de pistão (*piston core*) com barrilete externo de aço de 6 m e interno de polipropileno transparente (*liner*) com 16 polegadas. As camadas sedimentares foram amostradas em intervalos de 3 (três) cm ao longo do comprimento dos testemunhos (*Figuras MS-1.2 e MS-1.3*).



Figura MS-1.2. Procedimento de amostragem dos testemunhos sedimentares com a utilização do amostrador Piston Core.



Figura MS-1.3. Aquisição do liner preenchido com testemunho sedimentar (a esquerda) e subamostragem das camadas sedimentares na embarcação (a direita).

## MS-2. CONTROLES ANALÍTICOS DOS COMPOSTOS LIPÍDICOS

Abaixo estão apresentadas as cartas controle dos compostos lipídicos investigados (*n*-alcanos, alquenonas, *n*-alcanóis e esteróis) e cromatogramas representativos de amostras de diferentes idades.

### 1. CARTAS CONTROLE DAS ANÁLISES DE COMPOSTOS LIPÍDICOS

#### 1.1. Carta controle da análise de *n*-alcanos

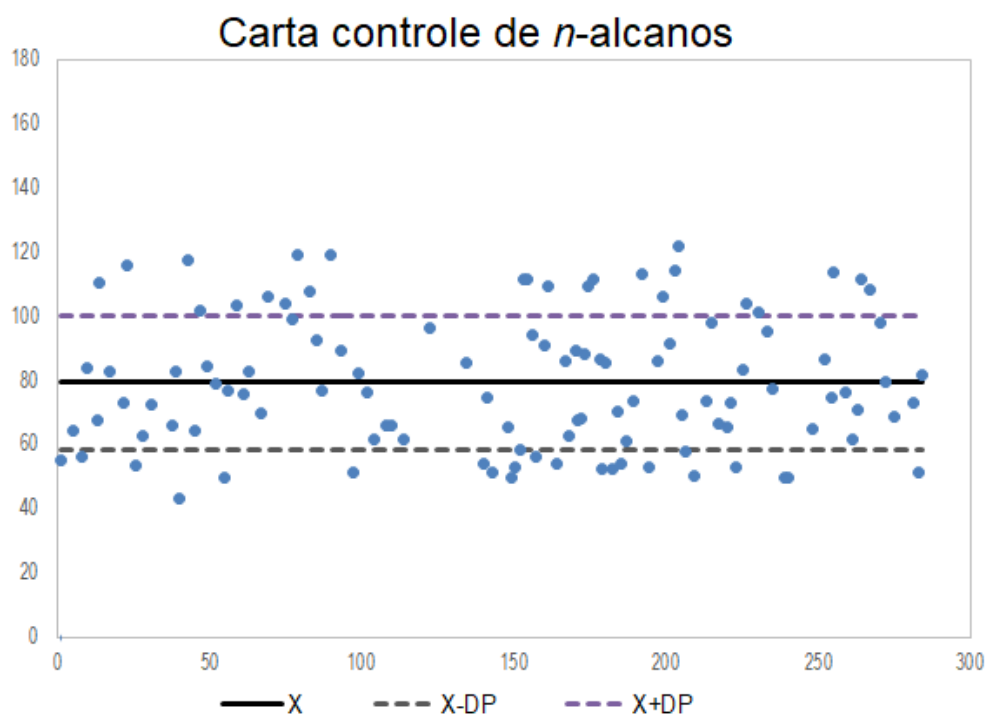


Figura MS-2.1. Carta controle do padrão de recuperação *n*-triacontano deuterado (*n*-C30d) utilizado para acompanhamento da análise de *n*-alcanos.  $X = 79\%$  e  $DP = 21\%$  ( $n = 120$ ).

### 1.2. Carta controle da análise de alquenonas

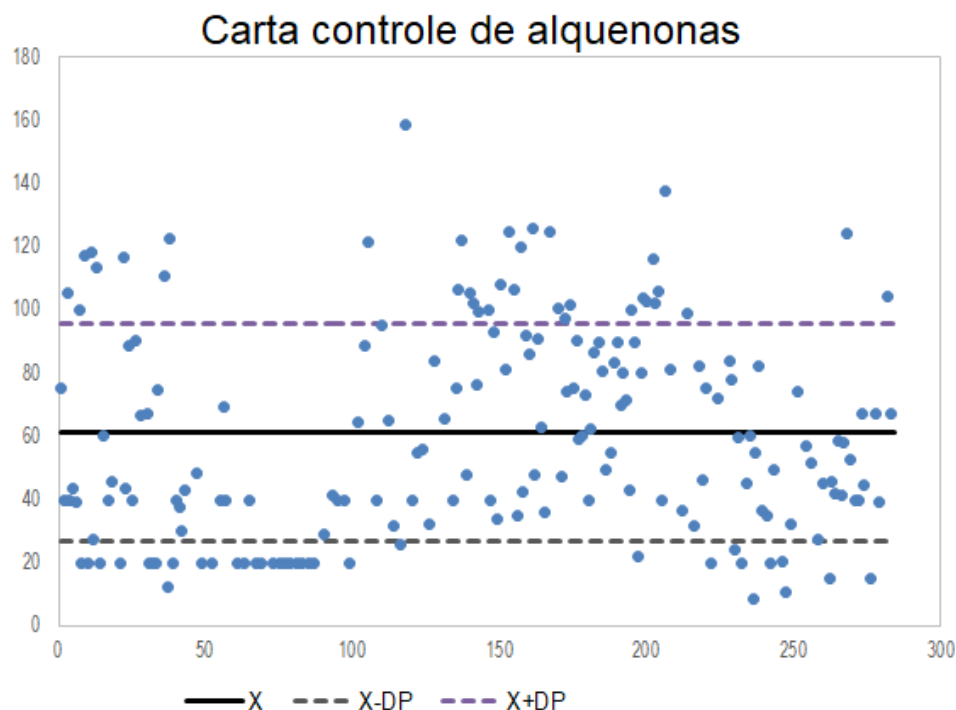


Figura MS-2.2. Carta controle do padrão de recuperação nonadecanona utilizado para acompanhamento da análise de alquenonas.  $X = 61\%$  e  $DP = 34\%$  ( $n = 187$ ).

### 1.3. Carta controle da análise de *n*-alcanóis e esteróis

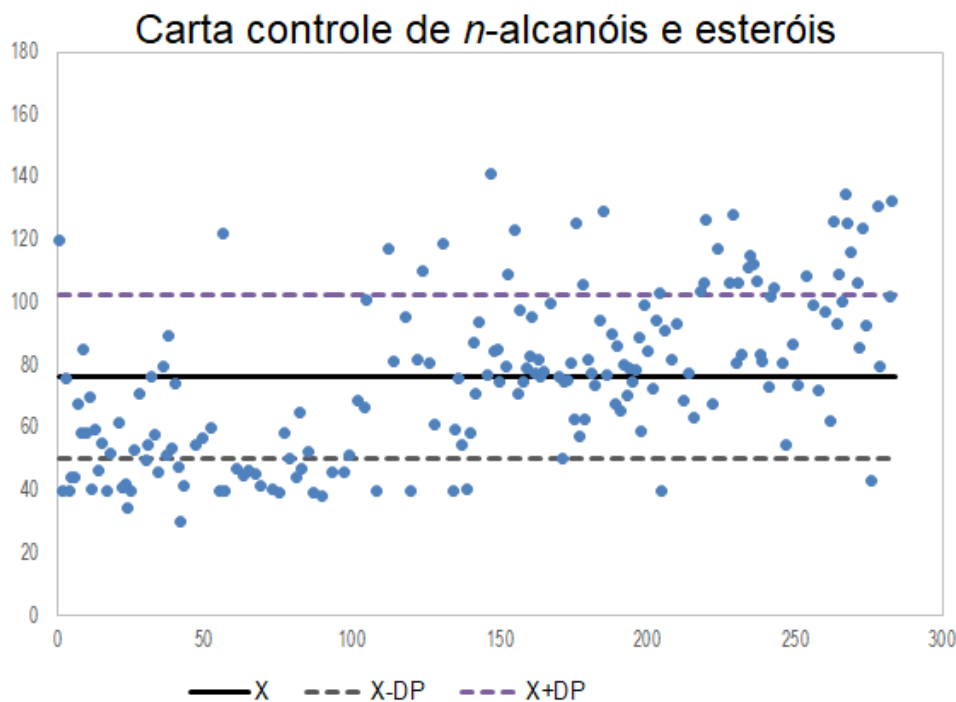


Figura MS-2.3. Carta controle do padrão de recuperação nonadecanol (*n*-C19OH) utilizado para acompanhamento da análise de *n*-alcanóis e esteróis.  $X = 76\%$  e  $DP = 26\%$  ( $n = 185$ ).

## 2. CROMATOGRAMAS REPRESENTATIVOS DOS COMPOSTOS LIPÍDICOS

### 2.1. Cromatogramas representativos da fração de *n*-alcanos ( $nC_{25-33}$ )

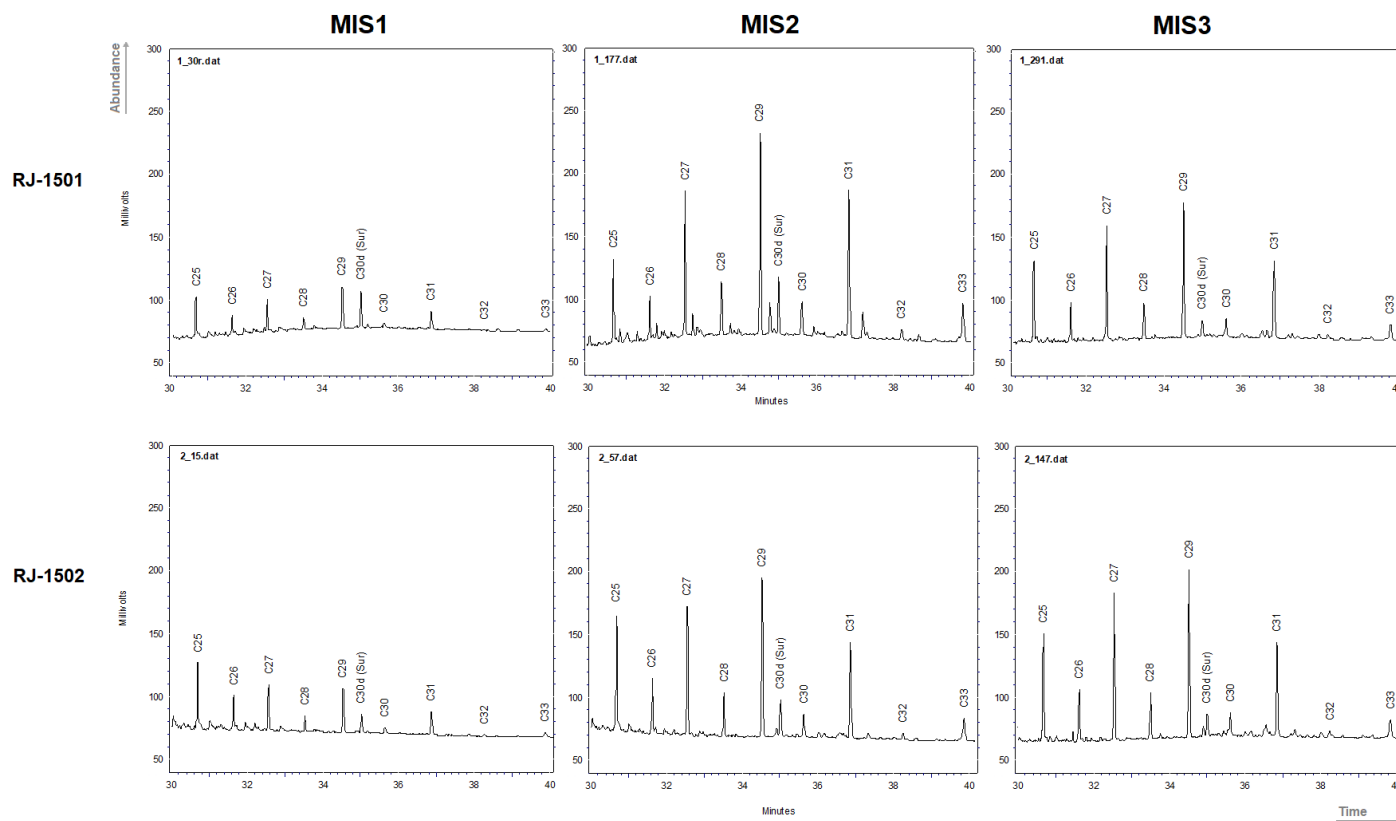


Figura MS-2.4. Cromatogramas CG da fração alifática (seção entre 25 e 33 carbonos) das amostras do registro RJ1501: RJ-1501\_30 (6,3 cal ka AP); RJ-1501\_177 (23,9 cal ka AP) e RJ-1501\_291 (31,8 cal ka AP) e do registro RJ-1502: RJ-1502\_15 (12,6 cal ka AP); RJ-1502\_57 (23,8 cal ka AP) e RJ-1502\_147 (34,1 cal ka AP) para representar amostras dos estágios MIS 1, 2 e 3.

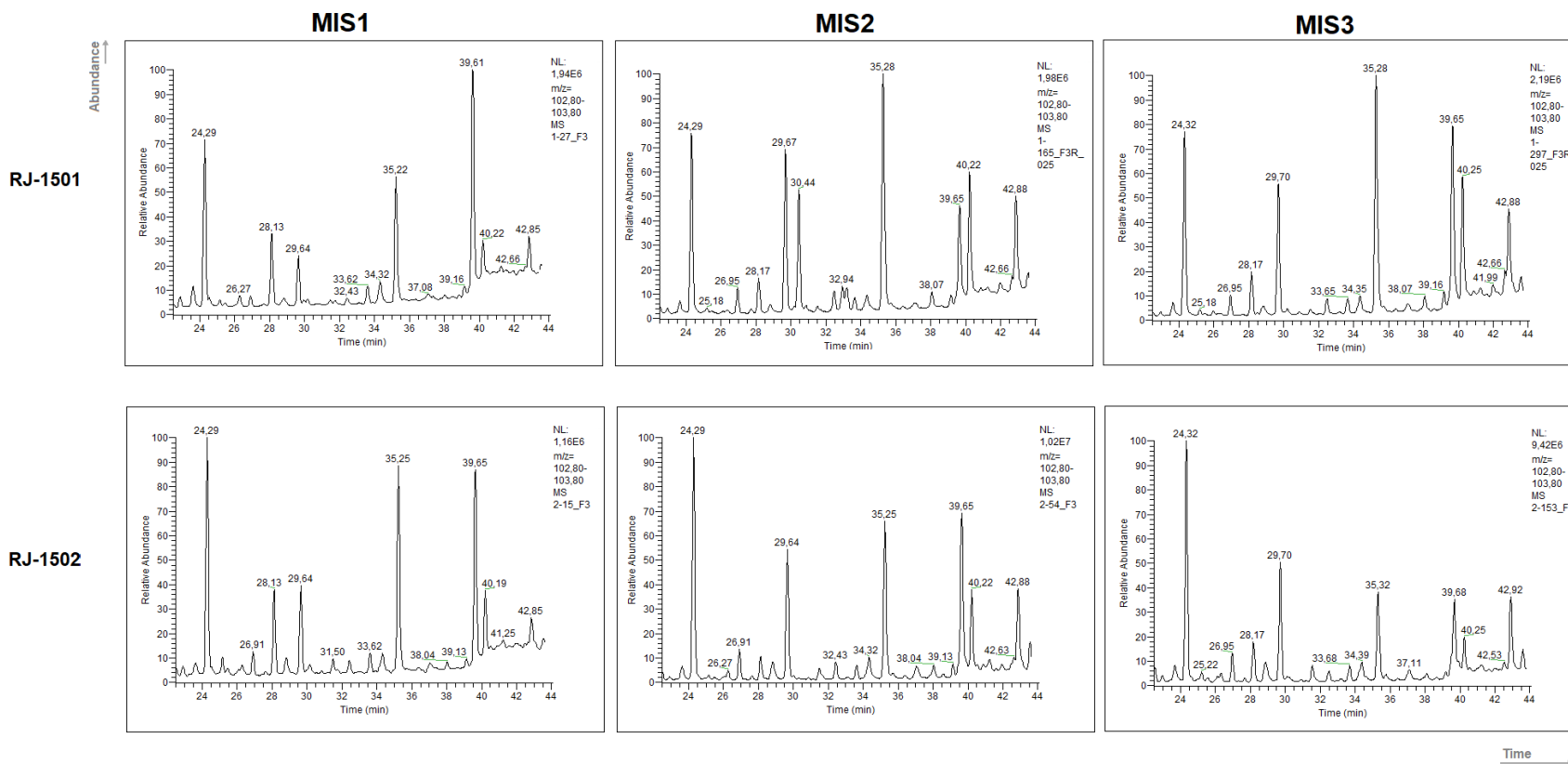
2.2. Cromatogramas representativos da fração de *n*-alcanóis

Figura MS-2.5. Cromatogramas CG-EM da fração de *n*-alcanóis ( $m/z$  103, seção entre 24 e 30 carbonos) das amostras do registro RJ1501: RJ-1501\_27 (6,0 cal ka AP); RJ-1501\_165 (23,1 cal ka AP) e RJ-1501\_297 (32,2 cal ka AP) e do registro RJ-1502: RJ-1502\_15 (12,6 cal ka AP); RJ-1502\_54 (23,3 cal ka AP) e RJ-1502\_153 (34,9 cal ka AP) para representar amostras dos estágios MIS 1, 2 e 3.

### 2.3. Cromatogramas representativos da fração de GDGTs

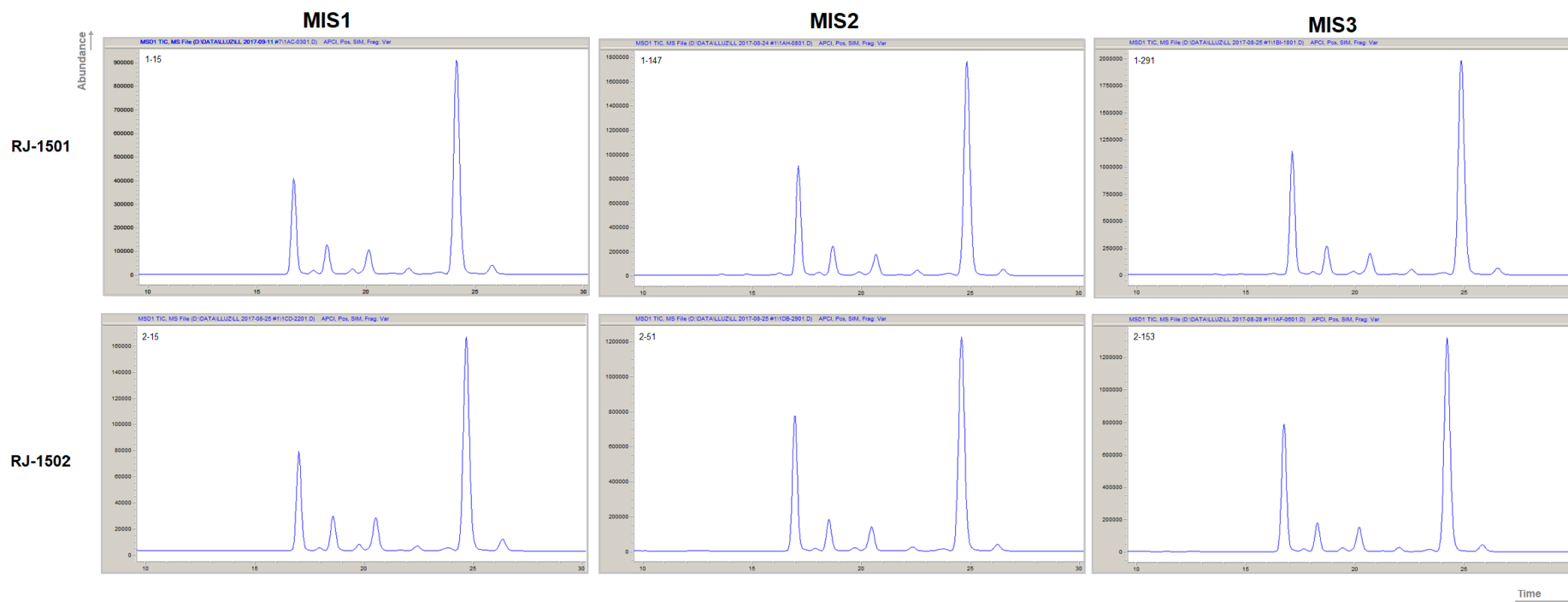


Figura MS-2.6. Cromatogramas CLAE-EM da fração de isoGDGTs (compostos de 0, 1, 2, 3, 4, 4', 5, 5', 6 e 7 de acordo com a nomenclatura de Schouten et al. (2003)) das amostras do registro RJ1501: RJ-1501\_15 (4,4 cal ka AP); RJ-1501\_147 (21,9 cal ka AP) e RJ-1501\_291 (31,8 cal ka AP) e do registro RJ-1502: RJ-1502\_15 (12,6 cal ka AP); RJ-1502\_51 (22,9 cal ka AP) e RJ-1502\_153 (34,9 cal ka AP) para representar amostras dos estágios MIS 1, 2 e 3.

### MS-3. REGISTROS FOTOGRÁFICOS: CAMADAS SEDIMENTARES (MATERIAL $\geq 150 \mu\text{m}$ )

As camadas sedimentares selecionadas para os registros fotográficos (*Figura MS-3.1*,  $n = 26$ ) apresentaram material de tamanho superior a  $150 \mu\text{m}$  primordialmente composto de conchas e seus fragmentos calcários.

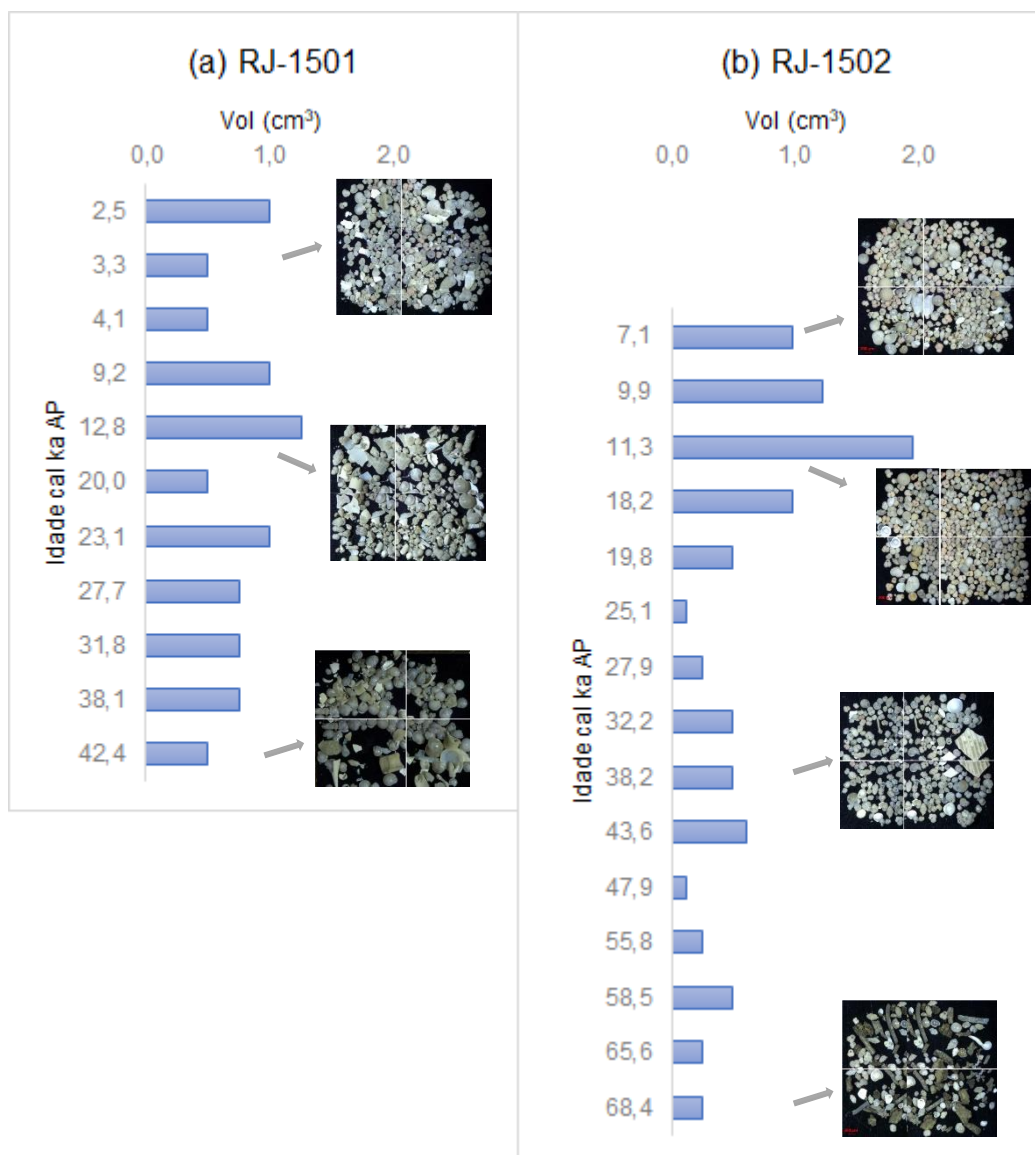
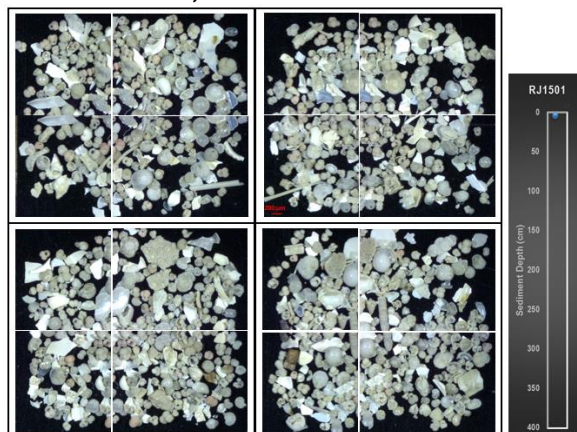


Figura MS-3.1. Volume total (cm³) e imagens do material depositado nos registros (a) RJ-1501 e (b) RJ-1502.

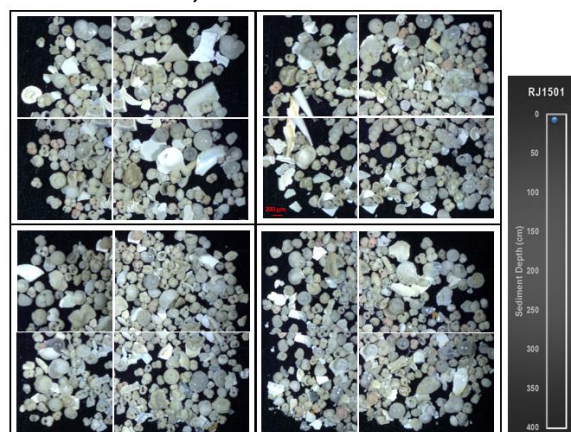


- Registros fotográficos do testemunho **RJ-1501**:

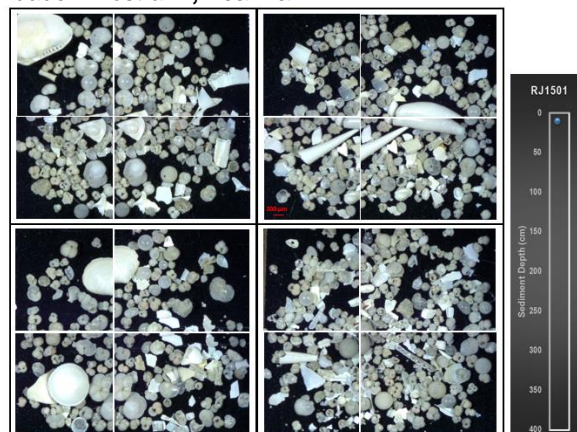
RJ-1501

Idade Amostra: **2,5** cal ka AP

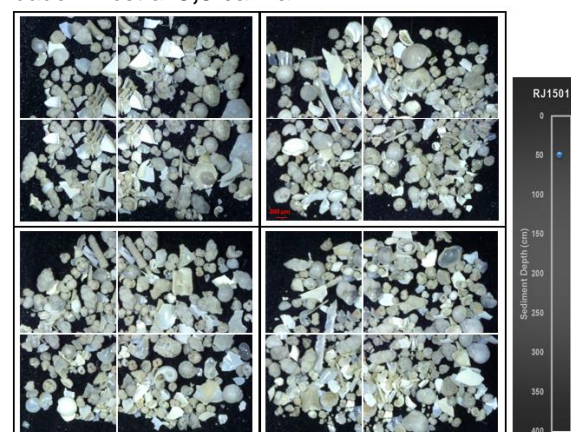
RJ-1501

Idade Amostra: **3,3** cal ka AP

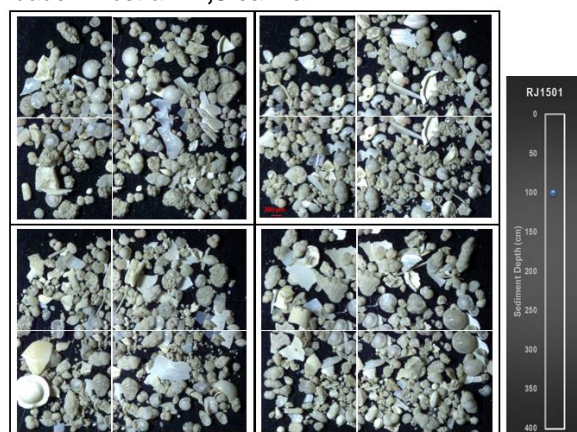
RJ-1501

Idade Amostra: **4,1** cal ka AP

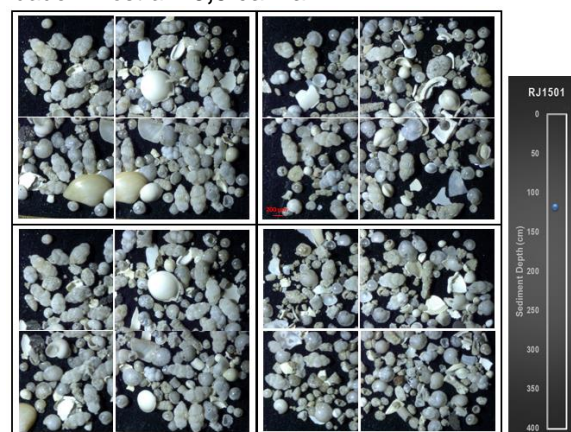
RJ-1501

Idade Amostra: **9,3** cal ka AP

RJ-1501

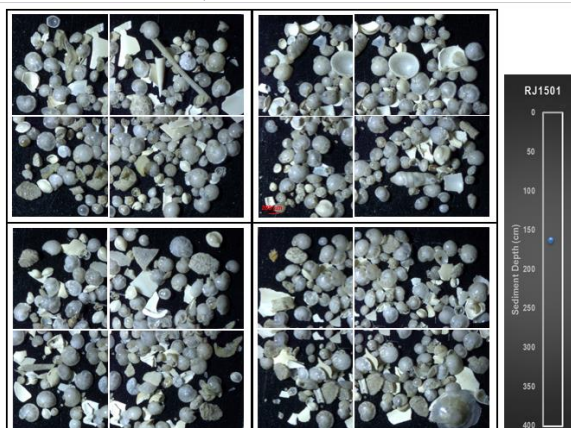
Idade Amostra: **12,8** cal ka AP

RJ-1501

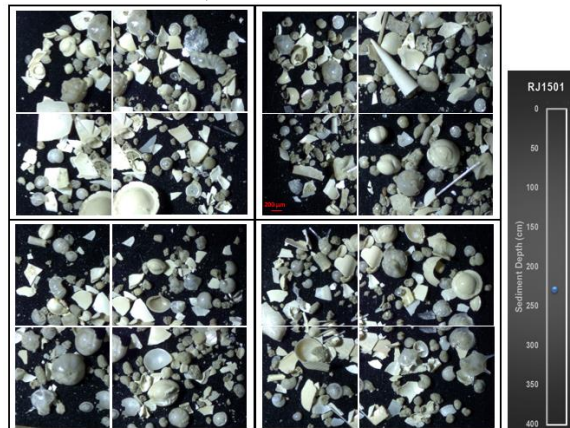
Idade Amostra: **20,0** cal ka AP



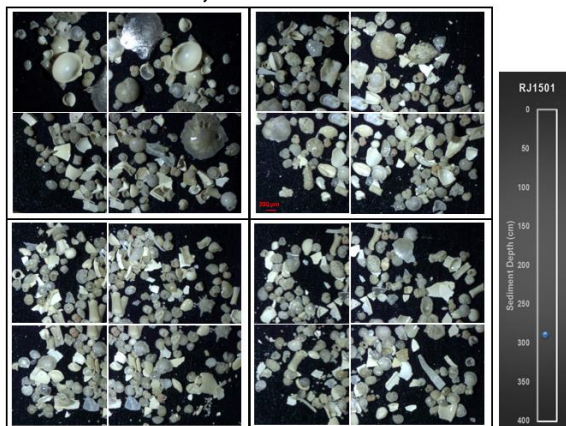
RJ-1501

Idade Amostra: **23,1** cal ka AP

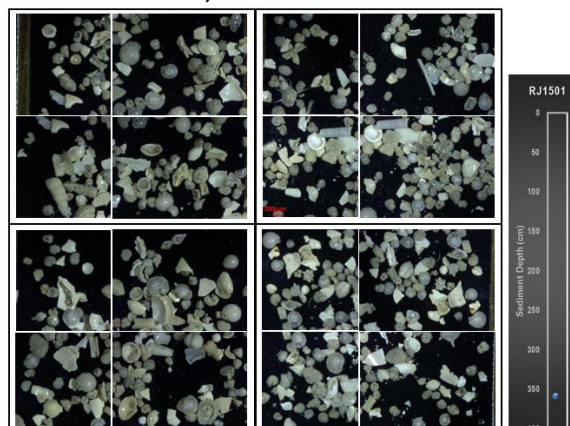
RJ-1501

Idade Amostra: **27,7** cal ka AP

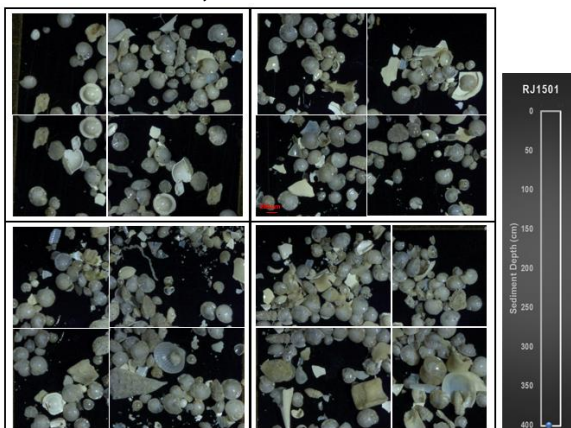
RJ-1501

Idade Amostra: **31,8** cal ka AP

RJ-1501

Idade Amostra: **38,1** cal ka AP

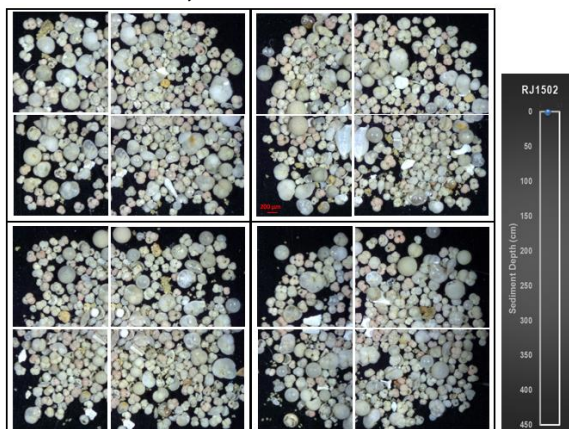
RJ-1501

Idade Amostra: **42,4** cal ka AP

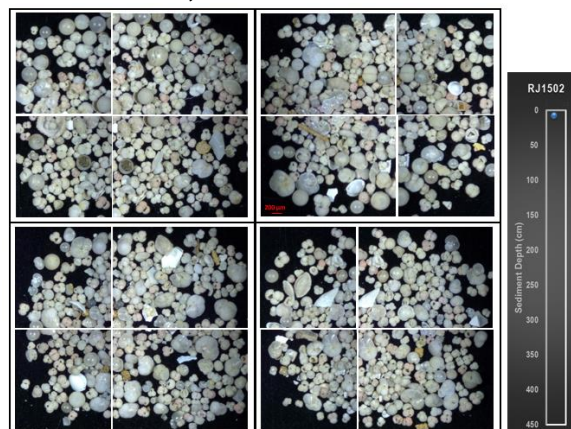


- Registros fotográficos do testemunho **RJ-1502**:

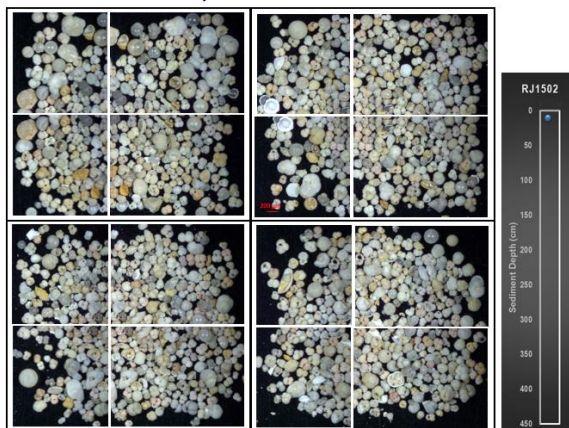
RJ-1502

Idade Amostra: **7,1** cal ka AP

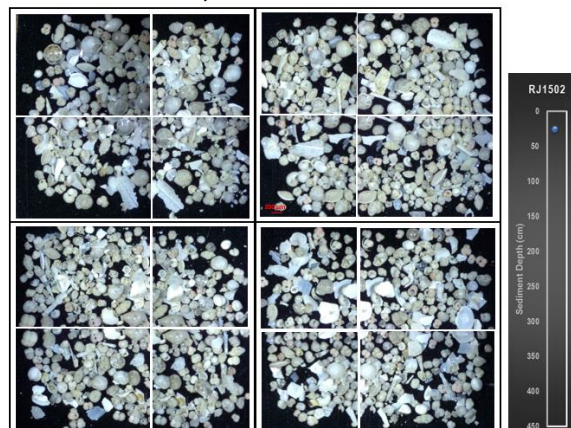
RJ-1502

Idade Amostra: **9,9** cal ka AP

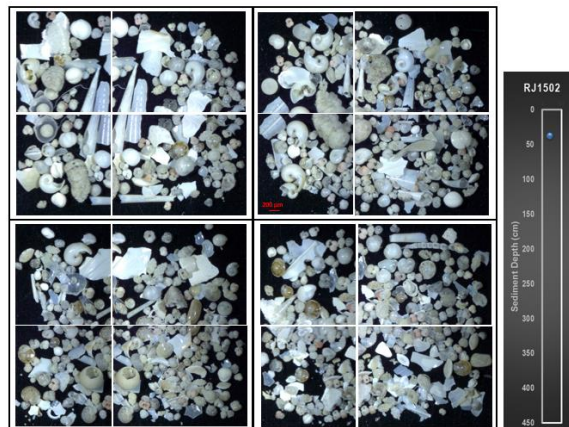
RJ-1502

Idade Amostra: **11,3** cal ka AP

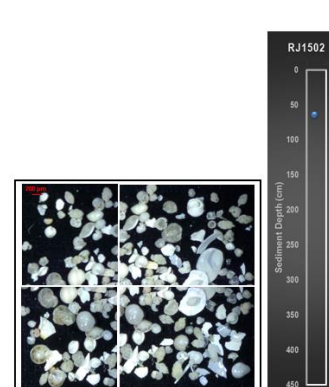
RJ-1502

Idade Amostra: **18,2** cal ka AP

RJ-1502

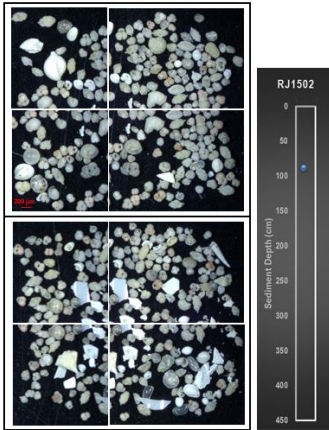
Idade Amostra: **19,8** cal ka AP

RJ-1502

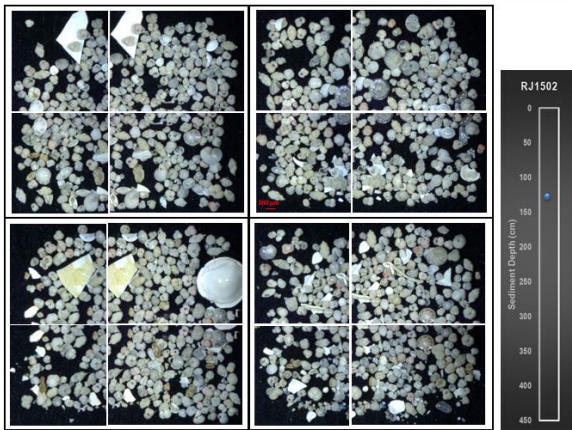
Idade Amostra: **25,1** cal ka AP



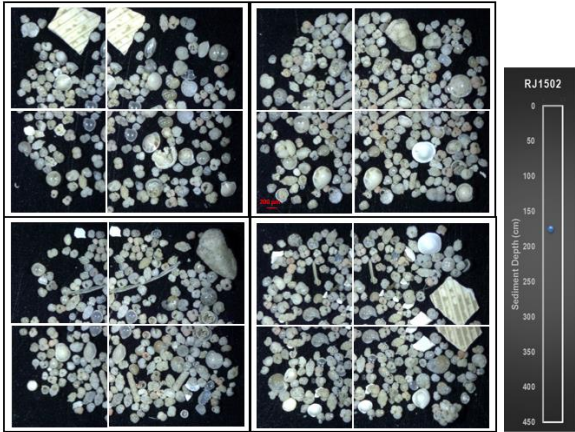
RJ-1502  
Idade Amostra: **27,9** cal ka AP



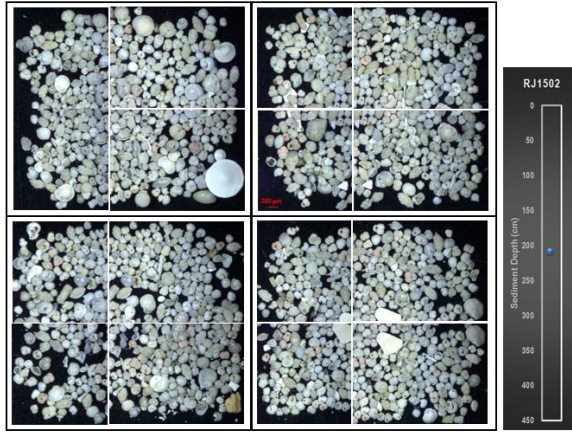
RJ-1502  
Idade Amostra: **32,2** cal ka AP



RJ-1502  
Idade Amostra: **38,2** cal ka AP



RJ-1502  
Idade Amostra: **43,6** cal ka AP



RJ-1502  
Idade Amostra: **47,9** cal ka AP

