



Laura Juliana Rozo Morales

Reconstrução de paleoambientes do Quaternário Tardio da Amazonia e do Nordeste do Brasil a partir do testemunho marinho GeoB16202-2 usando como indicadores a distribuição molecular e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de n-alcanos e ácidos graxos de cadeia longa

Tese de Doutorado

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

Orientador: Prof. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro

Abril de 2021



Laura Juliana Rozo Morales

Reconstrução de paleoambientes do Quaternário Tardio da Amazonia e do Nordeste do Brasil a partir do testemunho marinho GeoB16202-2 usando como indicadores a distribuição molecular e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de n-alcanos e ácidos graxos de cadeia longa

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

Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo

Prof. Dr. Renato da Silva Carreira

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Dr. Carlos German Massone

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Dr. Cristiano Mazur Chiessi

Escola de Artes, Ciências e Humanidades -USP

Profa. Dra. Ana Luiza Spadano Albuquerque

Programa de Geoquímica - UFF

Profa. Dra. Luciane Silva Moreira

Programa de Geoquímica - UFF

Rio de Janeiro, 30 de abril de 2021

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

Laura Juliana Rozo Morales

Graduou-se em Química pela Universidad Juarez Autónoma de Tabasco, Mexico em 2007. Obteve grau de Mestre em Química pela PUC-Rio em 2011 na área de Geoquímica Orgânica.

Ficha Catalográfica

Rozo Morales, Laura Juliana

Reconstrução de paleoambientes do Quaternário Tardio da Amazonia e do Nordeste do Brasil a partir do testemunho marinho GeoB16202-2 usando como indicadores a distribuição molecular e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de n-alcanos e ácidos graxos de cadeia longa / Laura Juliana Rozo Morales ; orientador: Renato da Silva Carreira. – 2021.

97 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2021.

Inclui bibliografia

CDD: 540

Agradecimentos

Ao meu orientador, Renato da Silva Carreira, pelo suporte e pelos conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

Aos pesquisadores Enno Schefuss e Stefan Mülitz pela orientação, pela disponibilização do testemunho GeoB16202-2 e pela infraestrutura cedida durante o período de Doutorado Sanduiche no Centro de Pesquisas Marinhas MARUM em Bremen.

À PUC-Rio e FAPERJ pelos auxílios concedidos, fundamentais para a realização deste trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES), Código de Financiamento 001.

Aos meus pais, Lita e Uriel pela compreensão, incentivo e paciência.

Aos Professores Cristiano Chiessi, Ana Luiza Albuquerque, Luciane Moreira e Carlos Massone pelas contribuições neste trabalho e por formar a Comissão Examinadora.

Ao pessoal do LabMAM, Arthur Scofield, Lillian, Ivy, Wellington, Renato Otoniel e Leanderson pelo ótimo ambiente de trabalho.

As colegas e melhores amigas que o LabMAM me deu Letícia e Milena pelo apoio técnico e emocional de todos os dias.

À Fatima e Marlene colaboradoras do Departamento de Química por todo o auxílio e paciência.

Aos amigos de fora da PUC-Rio, que sempre compreenderam as minhas ausências, me dando força quando necessário e fornecendo diversos momentos de alegria.

Resumo

Rozo Morales, Laura Juliana; Carreira, Renato da Silva (orientador). **Reconstrução de paleoambientes do Quaternário Tardio da Amazonia e do Nordeste do Brasil a partir do testemunho marinho GeoB16202-2 usando como indicadores a distribuição molecular e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de *n*-alcanos e ácidos graxos de cadeia longa.** Rio de Janeiro, 2021, 97p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A distribuição molecular e as composições isotópicas estáveis ($\delta^{13}\text{C}$, δD) de *n*-alcanos e ácidos graxos saturados (FAs) foram investigadas em um testemunho sedimentar marinho (GeoB16202-1, 773cm) coletado na bacia do rio Parnaíba para determinar as fontes da matéria orgânica terrestre depositada e ciclo hidrológico durante os últimos 23 ka AP. As composições isotópicas de carbono dos *n*-alcanos e ácidos graxos foram consideradas para inferir mudanças na vegetação de acordo com a variabilidade climática, enquanto as composições de hidrogênio forneceram informações sobre variações milenares na hidrologia regional e sua relação com as forçantes climáticas globais. Os alcanos de cadeia longa com números ímpares (C_{29} e C_{31}) e os ácidos graxos saturados C_{26} e C_{28} foram os compostos mais abundantes determinados, sugerindo contribuições importantes de material de origem terrestre. Os valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ para C_{29} e C_{31} (-27,3 a -33,2 ‰ VPDB) indicam uma predominância geral de vegetação C3 ao longo do testemunho. A composição isotópica de carbono dos FAs de cadeia longa ($> \text{C}_{24}$) ($\delta^{13}\text{C}$ de -27,3 e -34,5 ‰ VPDB) variou em uma faixa semelhante e exibiu uma distribuição altamente correlacionada com os alcanos de cadeia longa ($r > 0,88$), o que sugere uma origem comum e corrobora o uso de $\delta^{13}\text{C}$ de FAs como *proxy* de paleovegetação. O δD dos *n*-alcanos de cadeia longa (-115 a -159 ‰ SMOW) variou em uma faixa mais positiva do que a composição dos FAs (-123 e -163 ‰ SMOW) e ambos os sinais apresentam correlação positiva. O $\delta^{13}\text{C}$ de *n*-alcanos de cadeia longa e FAs sugere a expansão de plantas C3 e o δD sugere maior precipitação durante os eventos quaternários Heinrich Stadial1 (HS1) e *Younger Dryas* (YD), o que é consistente com estudos prévios que atribuem um regime de chuvas mais intenso no Nordeste do Brasil durante esses períodos. A distribuição molecular de FAs e a composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de C_{16} revelam que os ácidos graxos de cadeia curta no testemunho são provenientes de uma combinação de material ressintetizado e / ou uma mistura de matéria orgânica marinha / terrestre, enquanto os ácidos graxos C_{26} e C_{28} originam-se de plantas terrestres. A menor correlação entre δD de FAs e δD de *n*-alcanos ($r^2 = 0,49-0,6$) sugere que a assinatura

isotópica de hidrogênio de ambos os grupos de compostos é afetada por diferentes processos que precisam ser investigados mais profundamente.

Palavras-chave

Paleoclima, ácidos graxos, *n*-alcanos, composição isotópica de carbono, composição isotópica de hidrogênio, evento *Heinrich Stadial 1*.

Abstract

Rozo Morales, Laura Juliana; Carreira, Renato da Silva (orientador). **Reconstruction of paleoenvironments of the Late Quaternary of Amazon and NE-Brazil from the marine core GeoB16202-2 using as proxies the molecular distribution and isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and δD) of long-chain *n*-alkanes and fatty acids.** Rio de Janeiro, 2021, 97p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Molecular distribution and stable isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}$, δD) of *n*-alkanes and saturated fatty acids (FAs) were investigated in a marine sediment core (GeoB16202-1, 773cm) collected in Parnaíba River basin to determine sources and long-range transport of terrestrial organic matter during the last 23 ka BP. The compound-specific carbon isotopic records of alkanes and FAs were considered to infer vegetation changes according to climate variability, whereas the hydrogen counterpart can give insights on millennial-timescale variations in regional hydrology and their relationship with global climate forcings. The long-odd-numbered chain alkanes (C_{29} and C_{31}) and the C_{26} and C_{28} saturated fatty acids were the most abundant compounds measured, suggesting major contributions from terrigenous OM to the core site. The observed ^{13}C -depleted values of the C_{29} and C_{31} -alkanes (-27.3 to -33.2‰ VPDB) indicate an overall C3 vegetation dominance along the core. The long-chain FAs ($>\text{C}_{24}$) carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ of -27.3 and -34.5‰ VPDB) varied in a similar range and exhibited a distribution highly correlated with the long-chain alkanes ($r>0.88$), which suggested an origin from the same sources of OM and corroborate the use of $\delta^{13}\text{C}$ of individual FAs as a paleovegetation proxy. The δD of the long-chain *n*-alkanes (-115 to -159 ‰ SMOW) varied over a more positive range than those of the FAs (-123 and -163‰ SMOW) and the signals showed a positive correlation. The $\delta^{13}\text{C}$ of long-chain *n*-alkanes and FAs suggest the expansion of C3 plants and the δD suggests more precipitation on land during the Heinrich Stadial1 (HS1) and Younger Dryas (YD), which is consistent with the recognition of greater continental precipitation in northeastern Brazil during these periods. Molecular distribution of FAs and isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and δD) of C_{16} reveal that the short-chain fatty acids from sediment extracts are sourced from a combination of resynthesized material and/or a mixture of marine/terrestrial organic matter (OM), whereas C_{26} and C_{28} FAs originate from terrestrial plants. The minor correlation between δD of FAs and δD of *n*-alkanes ($r^2=0.49-0.6$) suggest H isotopic signature of both groups of compounds are affected by different processes which need to be investigated

further to better understand how erosional sourcing and in-stream reworking influence the isotopic composition of FAs delivered and preserved in marine records.

Keywords

Paleoclimate, fatty acids, *n*-alkanes, carbon isotopic composition, hydrogen isotopic composition, Heinrich Stadial 1 event.

Sumário

1. Introdução	15
2. Fundamentação Teórica	19
2.1 Paleoclima e Paleovegetação no Nordeste do Brasil	19
2.2 Ciclos fotossintéticos e fracionamento isotópico de carbono nas plantas C3 e C4	22
2.3 <i>N</i> -alcanos e Ácidos Graxos de cadeia longa	28
2.3. Índices para avaliação de contribuição terrestre e marinha à MO	33
3. Área de Estudo e Amostragem	36
3.1 Área de Estudo	36
3.2 Amostragem	39
3.3 Cronologia do testemunho	41
4. Materiais e Métodos.	43
4.1 Extração e separação de lipídios biomarcadores	43
4.2 Análises e quantificação de lipídios por CG-DIC e CG-MS	46
4.3 Determinação de $\delta^{13}\text{C}$ em lipídios por Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas de Razão Isotópica CG-EMRI	48
4.4 Determinação de δD em lipídios por CG-EMRI	49
5. Resultados	50
5.1 Distribuição de <i>n</i> -alcanos	50
5.2 Distribuição de ácidos graxos	53
5.3 Distribuições de esteróis e <i>n</i> -álcoois	55

5.4 Composição isotópica de carbono de <i>n</i> -alcanos e ácidos graxos de cadeia longa	56
5.5 Composição isotópica de hidrogênio de <i>n</i> -alcanos e ácidos graxos de cadeia longa	59
6. Discussão	61
6.1 Abundância e distribuição de lipídios: <i>n</i> -alcanos e ácidos graxos	61
6.2 Composição isotópica de carbono de lipídios usada como indicador de mudanças em paleovegetação	64
6.3 Contexto paleoambiental e climático	69
6.4 Composição isotópica de hidrogênio como <i>proxy</i> de paleoprecipitação	71
7. Conclusão	75
Referencias Bibliográficas	76

Lista de Figuras

Figura 1 Composição isotópica característica das plantas C3, C4

Figura 2 Gráfico $\delta^{13}\text{C}$ vs C/N sugerido por Lamb et al., 2006 para identificação de fontes de matéria orgânica

Figura 3 a) Circulação oceânica do Atlântico Equatorial e Sul e posição média da ZCIT durante o inverno e verão austral b) Posição média da ZCIT e direção predominante dos ventos na América do Sul.

Figura 4 Mapa da área de estudo mostrando o local de coleta do testemunho GeoB16202-2, a) vegetação moderna do Brasil com alguns registros mencionados, e as bacias hidrográficas dos rios Amazonas e Parnaíba (azul), b) Precipitação continental anual moderna.

Figura 5 Percurso da expedição do MARIA S. MERIAN em Fevereiro de 2012 no Sul da Foz do Amazonas e batimetria da área.

Figura 6 Perfilagem das propriedades físicas do testemunho GeoB16202-2 e descrição litológica.

Figura 7 Amostragem de sedimentos no testemunho GeoB16202-2.

Figura 8 Relação idade-profundidade e razões Fe/Ca não calibradas do testemunho GeoB16202-2.

Figura 9 Resumo das etapas analíticas na determinação de concentração e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de lipídios biomarcadores.

Figura 10 a) Concentração total de *n*-alcanos para o testemunho GeoB16602-2, b) Distribuição temporal de lipídios (ácidos graxos em vermelho, *n*-alcanos em roxo e *n*-álcoois em amarelo), c) Distribuição temporal de lipídios de cadeia longa (ácidos graxos em roxo, *n*-alcanos em azul e *n*-álcoois em vermelho).

Figura 11 a) CPI para ácidos graxos (rosa) e *n*-alcanos (roxo) de cadeia longa, b) ACL para ácidos graxos (laranja) e *n*-alcanos (azul) de cadeia longa c) Distribuição temporal de compostos mais abundantes de cadeia longa (ácidos graxos C26 em laranja e C28 em roxo, *n*-alcanos C29 em vermelho e C31 em verde).

Figura 12 (a) Cromatograma típico da fração apolar analisada por CG-DIC (Amostra correspondente à 12,7ka AP, 252 cm). e (b) Cromatograma típico da fração de ácidos graxos analisada por CG-DIC (Amostra correspondente à 12,7ka AP, 252 cm). Os números indicam o comprimento da cadeia dos compostos

Figura 13 a) Concentração total de ácidos graxos para o testemunho GeoB16602-2, b) Distribuição temporal de lipídios (ácidos graxos em vermelho, *n*-alcanos em roxo e *n*-álcoois em amarelo), c) Distribuição temporal de lipídios de cadeia longa (ácidos graxos em roxo, *n*-alcanos em azul e *n*-álcoois em vermelho).

Figura 14 a) Concentração total de *n*-álcoois para o testemunho GeoB16602-2, b) Distribuição temporal de lipídios (ácidos graxos em vermelho, *n*-alcanos em roxo e *n*-álcoois em amarelo), c) Distribuição temporal de lipídios de cadeia longa (ácidos graxos em roxo, *n*-alcanos em azul e *n*-álcoois em vermelho).

Figura 15 Composição isotópica de carbono para os lipídios de cadeia longa (ácidos graxos C26 em verde e C28 em roxo, e *n*-alcanos C29 em vermelho e C31 em laranja).

Figura 16 Composição isotópica de hidrogênio para os lipídios de cadeia longa (ácidos graxos C26 em rosa e C28 em laranja, e *n*-alcanos C29 em azul e C31 em verde).

Figura 17 Ilustração sobre a origem de lipídios terrestres em sedimentos marinhos. Adaptado de Eglinton and Eglinton, 2008, mostrando um cromatograma CG-DIC típico do testemunho GeoB16202-2 (amostra correspondente ao evento HS1).

Figura 18 Diagramas ternários para os *n*-alcanos de cadeia longa do testemunho GeoB16202-2, a) C35, C33, C29 b) C35, C33, C27 c) C35, C29, C27 e d) C35, C31, C27.

Figura 19 Variabilidade downcore da composição isotópica (δD , $\delta^{13}C$) para lipídios de cadeia longa de GeoB16202-2 em comparação com registros marinhos do NE-Brasil e cavernas do sudeste do Brasil. a) Razão Pa / Th de GeoB16202-2. b) Influxo de pólen dos registros marinhos GeoB3104 (roxo claro), GeoB3910 (roxo escuro) e Geo16205-4 (magenta) c) $\delta^{13}C$ de C29 (azul) e C26 (vermelho) de GeoB16202-2. d) δD de C29 (azul) e C26 (vermelho) de GeoB16202-2. e) $\delta^{18}O$ de espeleotemas de Botuvera (verde), Caverna Paixão (verde escuro), Caverna Lapa Sem Fim (verde claro).

Figura 20 Variabilidade temporal da composição isotópica (δD , $\delta^{13}C$) para lipídios extraídos do núcleo GeoB16202-2. a) Razão Fe / Ca. b) $\delta^{13}C$ de *n*-alcanos (C29 azul claro, C31 azul escuro) e ácidos graxos (C26 vermelho escuro, C28 vermelho). c) δD de *n*-alcanos (C29 azul claro, C31 azul escuro) e ácidos graxos (C16 rosa, C26 vermelho escuro, C28 vermelho).

Figura 21 Variabilidade temporal de biomarcadores orgânicos apartir do testemunho GeoB-16202-2. a) Lipídios totais, *n*-alcanos (azul) e ácidos graxos (vermelho) b) Concentração total de *n*-alcanos de cadeia longa (C₂₉ azul claro, C₃₁ azul escuro) e razão Fe/Ca. c) Concentração total de FAs de cadeia curta e longa (C₁₆ verde claro, C₁₈ verde escuro, C₂₆ rosa e C₂₈ vermelho) d) Índice CPI para *n*-alcanos (azul) e ácidos graxos (vermelho). e) Índice ACL para *n*-alcanos (azul) e ácidos graxos (vermelho).

Lista de abreviaturas

ACL Comprimento médio de cadeia

AgNO₃ Nitrato de prata

MAS espectrometria de massas com aceleradores (em inglês accelerator mass spectrometry)

AP antes do presente

ASE extração acelerada por solventes (em inglês Accelerated Solven extraction)

BSTFA N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida

CNB Corrente Norte do Brasil

CG cromatografia gasosa

CO₂ dióxido de carbono

CRMA Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico

IPC índice preferencial de carbono

DCM diclorometano

DIC detector ionização por chama

EM espectrometria de massas

HS evento Heinrich

HCl Acido clorídrico

EMRI espectrometria de massas de razões isotópicas (IRMS em inglês isotope ratio mass spectrometry)

ka mil anos

KOH hidróxido de potássio

M molar

MeOH metanol

MIS estágio isotópico marinho (em inglês marine isotope stage)

MO matéria orgânica

N₂ Nitrogênio

R coeficiente de correlação

SiO₂ Sílica

SSM salinidade da superfície do mar

TSM temperatura da superfície do mar

U₃₇^K índice de insaturação de alquenonas

UMG Último máximo glacial

YD Younger Dryas

ZCIT zona de convergência intertropical

ZCAS zona de convergência do Atlântico Sul

Lista de Tabelas

Tabela 1 Pontos de Controle para o modelo de idade do testemunho GeoB16202-2.

Tabela 2 Condições Cromatográficas para a análise de *n*-alcanos usando o sistema CG_DIC

Tabela 3 Condições Cromatográficas para a análise de ácidos graxos usando o sistema CG_DIC

Tabela 4 Condições Cromatográficas análise dos esteróis e *n*-álcoois usando o sistema CG/MS

Tabela 5 Condições Cromatográficas para a análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) em *n*-alcanos e ácidos graxos

Tabela 6 Distribuição Molecular dos *n*-alcanos $\text{C}_{19}\text{-C}_{35}$ em ng g^{-1} no testemunho GeoB16202-2

Tabela 7 Distribuição Molecular dos ácidos graxos $\text{C}_{16}\text{-C}_{34}$ em ng g^{-1} no testemunho GeoB16202-2

Table 8 Distribuição molecular dos *n*-álcoois $\text{C}_{14}\text{-C}_{32}$ em ng g^{-1} no testemunho GeoB16202-2

Table 9 Distribuição Molecular de esteróis e triterpeno dióis em ng g^{-1} no testemunho GeoB16202-2

Tabela 10 Composição isotópica de carbono e hidrogênio para *n*-alcanos (C_{29} , C_{31}) e ácidos graxos (C_{26} , C_{28}) de cadeia longa do testemunho GeoB16202-2. A composição isotópica de hidrogênio (δD) está reportada em ‰ VSMOW e a composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) está reportada em ‰ VPDB.

Tabela No. 11 Coeficientes de Pearson

1. Introdução

A reconstrução da história climática e ambiental de áreas tropicais durante os eventos do Quaternário Tardio a partir de registros sedimentares, coletados ao longo da margem continental equatorial, aumentaram significativamente na última década (Zhang et al., 2015; Häggi et al., 2016; Mulitza et al., 2017; Bouimetarhan et al., 2018; Crivellari et al., 2018; Venancio et al., 2018). Recentes estudos reconhecem a natureza do evento Heinrich Stadial 1 (HS1, 14,7-18,5 ka AP) como um período com mais precipitação na região amazônica e no Nordeste do Brasil (NE-Brasil) associada a mudanças na posição da ZCIT (Zona de Convergência Intertropical) com desaceleração da CRMA (Célula de revolvimento meridional do Atlântico –AMOC-) (Dupont et al., 2010; Stríkis et al., 2015; Mulitza et al., 2017). A entrada de água doce no Atlântico Norte, na forma de gelo carregado de detritos, interrompe a formação de águas profundas e de fundo, levando ao enfraquecimento da CRMA (Lynch-stieglitz et al., 2014). Os efeitos das descargas de gelo são transmitidos por variações no transporte de calor conduzido pela CRMA do hemisfério sul para o norte, levando a mudanças na circulação atmosférica e oceânica (Kageyama et al., 2010; Lynch-stieglitz et al., 2014). Como resultado, as temperaturas do ar na superfície do Atlântico Norte são frias e as temperaturas do Atlântico Sul são maiores. A resposta de precipitação tropical antifásica resulta de um ajuste na localização da ZCIT ao resfriamento em áreas extratropicais do Hemisfério Norte e consequentes mudanças no gradiente da temperatura da superfície do mar (TSM) inter-hemisférico (Zhang et al., 2016; Crivellari et al., 2018). Essas flutuações hidrológicas induziram mudanças ecológicas na costa atlântica e nos altos Andes, mas tem-se poucos estudos sobre a bacia Amazônica e o NE-Brasil (Mosblech et al., 2012). Igualmente, as condições climáticas passadas que permitiram a evolução e preservação da alta biodiversidade das florestas tropicais ainda geram debates na comunidade científica (Anhuf et al., 2006; Baker and Fritz, 2015).

A matéria orgânica (MO) preservada nos sedimentos das margens oceânicas é um importante arquivo para estudos paleoambientais, pois fornece informações que sugerem fontes e estado de preservação da MO, natureza do substrato, condições de deposição, história da vegetação continental e clima por meio da distribuição e composições isotópicas dos compostos incorporados (Meyers and Ishiwatari, 1993; Hedges and Keil, 1995; Meyers, 2003; Zheng et al., 2007; Zhu et al., 2013; Chevalier et al., 2015). A caracterização inicial da matéria orgânica envolve a determinação de nitrogênio total e de carbono orgânico total. Estes parâmetros permitem dar uma primeira estimativa sobre a origem da matéria orgânica sedimentar, através da razão (C/N) e da composição isotópica do carbono orgânico total ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COT}}$) (Meyers, 1997). Os *n*-alcanos e ácidos graxos saturados (FAs) de cadeia longa,

sintetizados pelas plantas terrestres e presentes nas ceras epicuticulares das folhas, são biomarcadores moleculares confiáveis e ubíquos com alto potencial para estudos paleoambientais (Eglinton and Eglinton, 2008; Castañeda and Schouten, 2011; Zhu et al., 2013; Vogts et al., 2016). As distribuições de *n*-alcanos e FAs têm sido usadas para diferenciar as contribuições de MO a partir de fitoplâncton e de plantas aquáticas ou terrestres em ecossistemas aquáticos com base nas relações entre pesos moleculares e abundâncias (Uang et al., 1999; Ficken et al., 2000; Metcalfe and Freeman, 2001; Fisher et al., 2003; Meyers, 2003; Glaser, 2005; Mortillaro et al., 2011). Os *n*-alcanos de cadeia curta ($<C_{21}$) são derivados principalmente de algas e bactérias, os de cadeia média (C_{23} - C_{25}) são derivados principalmente de macrófitas aquáticas submersas e os *n*-alcanos de cadeia longa (C_{27} - C_{33}) são derivados principalmente de vegetação terrestre (Meyers, 2003; Lane et al., 2011; Chevalier et al., 2015). Os ácidos graxos, por outro lado, fornecem uma visão geral mais ampla das fontes de matéria orgânica, incluindo *inputs* de bactérias, microalgas, fauna marinha e plantas superiores terrestres. Os FAs de cadeia longa ($> C_{25}$) são preferencialmente sintetizados por plantas superiores terrestres, enquanto alguns compostos, como os FAs C_{16} e C_{18} são omnipresentes e mostram menos especificidade. Além disso, o conteúdo de ácidos graxos dos sedimentos está correlacionado com a população microbiana viva no ambiente geológico e fornece informações para avaliar a atividade da comunidade microbiana em ambientes marinhos (Mortillaro et al., 2011; Baokun Tang, 2013; Mao et al., 2015; El-Karim et al., 2016). No entanto, o fato dos ácidos graxos serem provenientes de mais de uma fonte dificulta a atribuição com base apenas em dados de abundância (Tolosa et al., 2004; Chikaraishi and Naraoka, 2005). A análise isotópica de compostos específicos (CSIA- *compound specific isotope analysis*) é uma técnica poderosa para distinguir as fontes de tais compostos e rastrear suas vias metabólicas dentro de um organismo (Tolosa et al., 1999; Chikaraishi and Naraoka, 2005). Os *n*-alcanos e FAs são compostos relativamente refratários e provavelmente constituem os melhores biomarcadores para aporte terrestre (Volkman and Smittenberg, 2017). No entanto, existe incerteza sobre a preservação deles durante a diagênese inicial no sistema planta-solo, já que uma longa exposição das folhas a condições oxidadas antes da deposição pode acelerar processos de biodegradação e induzir o fracionamento isotópico por degradação heterotrófica e retrabalho da MO (Jones et al., 2008; Jeffreys et al., 2009). Além disso, a produção de lipídios com mesmo comprimento de cadeia a partir de diferentes fontes gera um sinal com sobreposição que torna mais complicada a caracterização da MO (Castañeda and Schouten, 2011). Essas limitações no uso das distribuições de *n*-alcanos e FAs como indicadores de fontes primárias são minimizadas pelo uso das composições isotópicas $\delta^{13}C$ e δD de compostos individuais (Li et al., 2017). A combinação da distribuição de biomarcadores e medições de isótopos pode aumentar a capacidade de rastrear as entradas de material orgânico e ajuda a esclarecer as origens da

MO terrígena e/ou marinha (Tolosa et al., 1999). A análise de isótopos de carbono dos lipídios contidos nas ceras epicuticulares fornecem informações sobre a via de fixação de carbono utilizada pelas plantas durante a fotossíntese. *N*-alcanos sintetizados por plantas usando o ciclo Calvin-Benson (plantas C3) apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos a -36 ‰ (-31 a -39 ‰ VPDB), enquanto as plantas que utilizam o ciclo Hatch-Slack (plantas C4) apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -21,5 ‰ (-18 a -25 ‰). O terceiro tipo, as plantas CAM, podem usar ambas as vias de fixação de carbono, então seus valores de $\delta^{13}\text{C}$ são intermediários (-25 a -27 ‰) (Brincat et al., 2000; Schefuß et al., 2003; Lane et al., 2011; Fang et al., 2014).

A composição isotópica de hidrogênio de lipídios produzidos por organismos aquáticos e/ou plantas terrestres está diretamente relacionada com a composição da água ambiental usada pelo organismo ou planta (Sachse et al., 2004, 2012; Chikaraishi and Naraoka, 2006). Assim, o sinal isotópico de hidrogênio dos lipídios sintetizados pelas plantas depende de sua água de crescimento, que tem valores δD que estão relacionados à temperatura, padrões climáticos e equilíbrio hidrológico. O δD das ceras epicuticulares provenientes de sedimentos de lagos modernos mostraram uma forte relação linear com os valores δD da água de precipitação (Smith and Freeman, 2006; Vogts et al., 2016; Li et al., 2017). As informações inferidas sobre a fonte de água podem então ser usadas para deduzir mudanças paleohidrológicas, como variações na intensidade da chuva (Sachse et al., 2012). Nos trópicos, o δD de precipitação está associado principalmente à intensidade da chuva, com valores decrescentes de δD ligados ao aumento das taxas de precipitação (Niedermeyer et al., 2016; Vogts et al., 2016). Combinada com a análise isotópica de carbono $\delta^{13}\text{C}$, a análise de δD é uma ferramenta útil no estudo da contribuição detalhada de fontes e o destino de moléculas orgânicas em ambientes sedimentares (Chikaraishi and Naraoka, 2006). No entanto, as funções específicas do tipo de planta, fisiologia e clima devem sempre ser levados em consideração na determinação da assinatura isotópica de hidrogênio (Sachse et al., 2012; Vogts et al., 2016). Estudos recentes que unificam dados de diferentes espécies de plantas indicam que o fracionamento isotópico de hidrogênio dos lipídios em relação à água ambiental da planta pode estar mais relacionado com a filogenia (Feakins et al., 2016a; Niedermeyer et al., 2016; Vogts et al., 2016). As diferenças na condutância estomática durante a fotossíntese e a variação associada ao enriquecimento da água da folha pela evapotranspiração, juntamente com estratégias específicas de estoque de carbono de diferentes plantas são processos de particular importância na hora de interpretar o sinal isotópico de hidrogênio (Wolhowe et al., 2015; Niedermeyer et al., 2016).

O presente estudo avalia a entrada de MO registrada em um testemunho sedimentar marinho coletado na margem equatorial do NE-Brasil, na bacia do Parnaíba. A abordagem adotada neste trabalho envolve a determinação da distribuição molecular e composição isotópica de *n*-alcanos e ácidos graxos de cadeia longa ($>C_{25}$) como indicadores de fontes terrestres. Em um estudo anterior do mesmo testemunho, Mulitza et al., 2017, sugere que o regime de precipitação durante o HS1 foi causado por migrações da ZCIT impulsionadas por mudanças na força da CRMA. A alta taxa de sedimentação, o δD de lipídios (C_{29} e C_{31} *n*-alcanos), a razão Fe/Ca e o *proxy* $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ foram correlacionados com o gradiente de temperatura do Atlântico, fornecendo evidências claras de uma ligação sincrônica e proporcional entre esses indicadores e o evento HS1. Como extensão deste trabalho anterior, a distribuição molecular e a composição isotópica estável ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de *n*-alcanos e ácidos graxos de cadeia longa foram determinadas com o objetivo de aumentar o conhecimento sobre a resposta destes biomarcadores orgânicos às mudanças ambientais, e explorar a aplicabilidade dos FAs de cadeia longa na pesquisa paleoclimática. Neste contexto o estudo pretende, através do uso de marcadores geoquímicos orgânicos e da composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de compostos específicos, aumentar o conhecimento sobre a resposta dos ácidos graxos a mudanças ambientais registradas pelo testemunho. Os objetivos específicos do estudo são

- ✓ Determinar as variações de vegetação registradas na matéria orgânica sedimentar a partir da abundância e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de biomarcadores;
- ✓ Estudar as variações paleoclimáticas evidentes em um registro sedimentar marinho de 23 ka AP, através da distribuição e composição de biomarcadores orgânicos (*n*-alcanos, ácidos graxos e *n*-álcoois);
- ✓ Estabelecer os fatores que contribuem para o sinal isotópico ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) dos *n*-alcanos e ácidos graxos na região tropical da margem equatorial brasileira;
- ✓ Correlacionar os resultados dos *proxies* orgânicos com os *proxies* inorgânicos e outros registros já publicados.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Paleoclima e Paleovegetação no Nordeste do Brasil

Reconstruções da história climática e ambiental durante os eventos do Quaternário Tardio a partir de registros sedimentares, coletados ao longo da margem continental equatorial, aumentaram significativamente na última década (Zhang et al., 2015; Häggi et al., 2016; Mulitza et al., 2017; Bouimetarhan et al., 2018; Crivellari et al., 2018; Venancio et al., 2018). Esses estudos reconheceram a natureza de Heinrich Stadial 1 (HS1, 14,7-18,5 ka AP) como um período com maior precipitação na região amazônica e no Nordeste do Brasil associado a mudanças na posição da ZCIT com desaceleração da CRMA (Dupont et al., 2010; Stríkis et al., 2015; Mulitza et al., 2017; Zular et al., 2020).

O período Quaternário foi marcado por mudanças climáticas acentuadas, tendo como característica principal a ocorrência de períodos glaciais intercalados com intervalos de tempo de condições climáticas mais quentes, também denominados períodos interglaciais. As variações climáticas durante o Quaternário, principalmente durante o Último Máximo Glacial (UMG), entre ~26 e ~19 ka AP (Clark et al., 2009), influenciaram a evolução da fauna e flora mundial. Embora, as grandes extensões de gelo tenham ficado confinadas em sua maioria no hemisfério norte, o UMG teve reflexos significativos nos ecossistemas brasileiros (Stute et al., 1995; Zular et al., 2020). Registros de variação paleoclimática revelam a alternância de condições climáticas secas e frias, durante períodos glaciares, a condições climáticas quentes e úmidas, durante períodos interglaciares. Estas variações cíclicas entre períodos glacial-interglacial são reconhecidas como uma características dominantes durante o quaternário tardio e estão associadas aos ciclos de Milankovitch, ou seja, a obliquidade, precessão e excentricidade da órbita terrestre (Hyun et al., 2015).

Durante o Quaternário, oscilações na temperatura relacionadas às mudanças da forçante radiativa solar foram responsáveis por fenômenos como o avanço e recuo das geleiras, variações na intensidade do Sistema de Monções da América do Sul (SMAS) e deslocamentos latitudinais da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). Testemunhos de geleiras da Groenlândia e sedimentares do Atlântico Norte, caracterizam o Quaternário tardio como um período de abruptas e grandes reorganizações oceânicas e atmosféricas associadas aos ciclos Dansgaard-Oeschger (Nace et al., 2014).

As mudanças climáticas respondem à três fatores: causas externas, fatores internos e atividade antropogênica. As causas externas estão relacionadas às mudanças na órbita do planeta repercutindo na variação da radiação solar. Os fatores internos são representados por

mudanças na circulação oceânica, gases atmosféricos e relevo associados à mecanismos de *feed-back* não lineares ou às interações entre os componentes do sistema climático. As atividades humanas como queima de combustíveis fósseis, desmatamento e produção de gases de efeito estufa também exercem impacto nas mudanças climáticas. Sendo assim, as mudanças na dinâmica oceânica (relacionadas a alterações na temperatura, salinidade e dinâmica das correntes marinhas), as mudanças na composição dos gases atmosféricos, e as mudanças geológicas e geográficas (movimento de placas tectônicas, isostasia continentes-oceanos, atividade vulcânica, etc.) refletem no balanço energético do planeta (Clark et al., 2009; Sifeddine et al., 2014).

Os estudos paleoclimáticos, resultado da análise de registros continentais e marinhos da América do Sul, permitem afirmar que as mudanças na isolação recebida pela terra, em escala de tempo orbital, foram a principal causa de modificações nos ecossistemas e no padrão de precipitações nas regiões tropical e subtropical do Brasil. Valores altos de insolação de verão no hemisfério sul foram associados ao fortalecimento do Sistema de Monções da América do Sul (SMAS) (Sifeddine et al., 2014). Fortes e repentinas oscilações no gradiente meridional da temperatura do Oceano Atlântico e na pluviosidade associada ao SMAS e à ZCIT foram observadas em escala milenar. Nos trópicos, os eventos em escala milenar estão associados com mudanças nos padrões de precipitação. Estudos tem mostrado que eventos frios (Heinrich) no Atlântico Norte, estão associados com condições secas no norte da ZCIT, enquanto no sul predominam fortes precipitações e clima úmido (Nace et al., 2014). Simulações climáticas têm relacionado esses eventos frios com a diminuição na intensidade da CRMA e com a migração ao sul da ZCIT responsável pelas precipitações na Amazônia e o Nordeste brasileiro (Chiang et al., 2003; Cheng et al., 2013). As simulações de Zhang et al., 2011 concluíram que o transporte da Corrente do Norte do Brasil (CNB) está correlacionado com a temperatura superficial do mar (TSM) do Atlântico Norte e com o transporte de águas quentes da CRMA em escala decadal. Deste modo, a causa aparente das mudanças climáticas abruptas está relacionada com variações na intensidade da CRMA e o aumento na precipitação das regiões tropicais e subtropicais do Brasil está associado ao enfraquecimento da CRMA (Chiang et al., 2003).

Estudos paleoclimáticos com resolução milenar permitiram reconstruir o comportamento climático para o Último Máximo Glacial (23-19 ka AP), para o período da última deglaciação (19,0-11,7 ka AP) e para o Holoceno. Durante o UMG, na porção oeste do Atlântico Sul, foi comprovada uma diminuição na profundidade de contato das massas de água intermediária e profunda apresentando uma CRMA com intensidade similar à atual. Durante períodos específicos da última deglaciação (evento Heinrich Stadial 1 HS1-18.0-15,6 ka AP-, e Younger Dryas YD -12,8-11,7 ka AP-) a superfície do Atlântico Sul apresentou

aumento na temperatura com diminuição na intensidade da CRMA. O nível relativo do mar na costa nordeste do Brasil atingiu até 5 metros acima do nível atual entre aproximadamente 6-5 ka AP (Sifeddine et al., 2014).

Sobre a paleovegetação da Amazônia, durante o Quaternário, estudos geomorfológicos e palinológicos têm demonstrado contração e expansão da floresta aberta durante os ciclos glaciais (ABSY et al., 1991). Evidências geológicas e palinológicas registram a ocorrência de períodos climáticos secos durante o Quaternário, com o desaparecimento temporário de florestas densas em regiões tropicais da Amazônia como Carajás e Humaitá (Van der Hammen and Absy, 1994; Behling and Hooghiemstra, 1999). É provável que durante os períodos frios e secos do Pleistoceno a quantidade de biomassa tenha reduzido 50% (Haffer, 1997).

A maioria de estudos paleoclimáticos, na Bacia Amazônica, tem se focado nas oscilações climáticas do Quaternário Tardio, especialmente durante o Último Máximo Glacial (UMG) e Holoceno (Van der Hammen and Absy, 1994; Colinvaux et al., 1996; Bush et al., 2002, 2004, 2007). Durante o UMG, a ocorrência de hiatus sedimentar em lagos da Amazônia (Lagoa a Pata, Carajás, Serra Negra, Itapeva, Águas Emendadas) sugere uma redução do nível lacustre e existência de um clima seco (Ledru et al., 1998). Esta mudança climática também é refletida em uma contração da floresta Amazônica com diminuição de biomassa (Behling, 2002; Cordeiro et al., 2011). Através de registros palinológicos, observou-se baixo nível lacustre na Lagoa a Pata associado a tempo seco na região equatorial da Bacia Amazônica entre 26 e 15 ka AP. Registros de pólen de Katira mostram a predominância de floresta tropical há aproximadamente 50 ka AP e uma mudança na vegetação há 21.5 ka AP, com a presença de gramíneas (Van der Hammen and Absy, 1994). Estudos palinológicos na região da Serra de Carajás, indicam quatro fases de retração da floresta amazônica, há 60, 40, 23 e 11 ka AP, indicando momentos de clima mais seco coincidentes com eventos HS no hemisfério norte. Já entre 9.5-8.0 ka AP há indícios de expansão da floresta equatorial, indicando clima mais úmido que o atual (Suguio, 1999). O registro de pólen de um testemunho lacustre de Carajás deixou em evidencia três períodos de predominância de savana (65, 40, e entre 25 e 10 ka AP) (ABSY et al., 1991; Hermanowski et al., 2012).

Apesar das evidências de condições secas na planície Amazônica durante o UMG, dados palinológicos mostram uma preservação da floresta amazônica na parte ocidental da floresta Amazônica (Colinvaux et al., 2000). Igualmente, estudos de espeleotemas sugerem a existência de uma fase úmida restrita aos Andes durante o período de 30 até 18 ka AP (Cheng et al., 2012, 2013; Mosblech et al., 2012), contrários as condições secas observadas por Cordeiro et al., 2011 na Lagoa da Pata. Dados lacustres e de espeleotemas da Amazônia

Oriental estão em concordância em relação à ocorrência de climas mais secos durante o UMG (ABSY et al., 1991; Ledru et al., 1998; Cheng et al., 2013).

A transição entre o UMG e o Holoceno foi marcada por um aumento da temperatura da superfície do mar, o que causou um decréscimo na solubilidade de CO₂ nos oceanos. Os ecossistemas terrestres podem contornar este aumento de CO₂ atmosférico com a maior captura de carbono e assim aumentar o estoque de carbono em florestas tropicais. Isto foi observado em vários registros amazônicos que deixaram em evidencia o aumento em biomassa e vegetação (Behling, 2002). O Holoceno Inferior e Médio, entre 10 e 3 ka AP, em geral, é caracterizado por um clima mais seco que o atual de acordo com os registros de diatomáceas, partículas de carvão, composição isotópica e pólen. Dados de composição isotópica indicam a expansão de savanas, desenvolvimento de plantas C4 e alta frequência de incêndios (Pessenda et al., 1998; Turcq et al., 1998; de Freitas et al., 2001). Esses eventos de seca são decorrentes de uma menor insolação de verão, de acordo com os ciclos de Milankovitch, que provocou um enfraquecimento da SMAS (Turcq, 2007). Já no Holoceno Superior, as evidências sugerem a estabilização de um clima úmido, expansão da floresta em relação às savanas e aumento na precipitação. Em registros sedimentares lacustres em Carajás foi observada uma redução no fluxo de partículas de carvão durante este período (Cordeiro, 1995; Turcq, 2007; Cordeiro et al., 2008). A composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) da matéria orgânica de solos e de plantas modernas (das áreas de Caatinga, Cerrado e mata Atlântica) foi empregada por Pessenda et al., 2010 com o objetivo de caracterizar a vegetação atual e a dinâmica da vegetação no Holoceno. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de plantas arbóreas variaram de -28.6‰ a -24.6‰ e -12.5‰ para a espécie *Opuntia* (CAM) e a graminéa *Pappophorum* (C4). Valores na faixa de -24.0‰ a -26.0‰ caracterizaram a vegetação de cobertura, similares ao encontrados em florestas tipo Cerradão (Pessenda et al., 2005).

2.2 Ciclos fotossintéticos e fracionamento isotópico de carbono nas plantas C3 e C4

Os isótopos estáveis estão presentes nos ecossistemas e sua distribuição natural reflete, de forma integrada, o histórico dos processos físicos e metabólicos do ambiente (Pereira, 2001). A utilização das razões isotópicas em estudos geoquímicos baseia-se na existência de diferenças detectáveis na composição isotópica dos compostos que participam no processo de estudo. Estas diferenças ocorrem na natureza e são resultado de processos bioquímicos e geológicos que envolvem a discriminação de um dos isótopos. A partição ou discriminação de isótopos entre duas substâncias ou duas fases de uma mesma substância é

conhecida como fracionamento isotópico (Engel and Macko, 1993; Hoefs, 2009). O fracionamento pode ser resumido como um enriquecimento ou empobrecimento do isótopo pesado da amostra em estudo em relação a sua fonte ou substrato (Pereira, 2001).

Em geral, o fracionamento isotópico ocorre durante vários tipos de processos físicos e reações químicas: a) reações de intercâmbio onde ocorre uma redistribuição de isótopos de um elemento entre moléculas diferentes que contêm esse elemento b) efeitos cinéticos, os quais estão associados com processos unidirecionais incompletos como condensação ou evaporação, cristalização ou fusão, adsorção ou dessorção, reações mediadas biologicamente e difusão. Normalmente, isótopos leves são mais móveis e mais susceptíveis aos processos que os isótopos pesados (Engel and Macko, 1993; Hoefs, 2009).

O carbono está presente em uma ampla variedade de compostos na Terra, desde espécies orgânicas altamente reduzidas na biosfera até espécies inorgânicas oxidadas como o CO_2 atmosférico e os carbonatos na litosfera. Os dois principais reservatórios de carbono, matéria orgânica (MO) e carbonato sedimentares, apresentam diferentes características isotópicas devido à operação de dois diferentes mecanismos de reação: a) o equilíbrio isotópico em reações de intercâmbio dentro do sistema carbono inorgânico ($\text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-_{(aq)} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$) resulta no enriquecimento do ^{13}C nos carbonatos; b) durante a fotossíntese, efeitos isotópicos cinéticos produzem a concentração do isótopo leve ^{12}C no material orgânico sintetizado (Engel and Macko, 1993; Hoefs, 2009).

Na natureza a abundância dos isótopos de carbono de carbono corresponde aproximadamente a 1.1% de ^{13}C e 98.9% de ^{12}C , sendo a composição isotópica de carbono expressa como um valor $\delta^{13}\text{C}$, em unidades por mil (‰), em relação ao padrão Viena PeeDeeBelemite (V-PDB) (Farquhar et al., 1989). Durante o processo de fotossíntese, as plantas acabam discriminando o isótopo mais pesado (^{13}C) e a magnitude deste efeito isotópico reflete o metabolismo da planta e o ambiente do crescimento (O'Leary, 1981; Pancost and Boot, 2004). Os diferentes ciclos fotossintéticos existentes (C3, C4 e CAM) são responsáveis pela composição isotópica da matéria orgânica em função das diferenças de cada um na assimilação de CO_2 e do isótopo ^{13}C (KEELEY and SANDQUIST, 1992; Ishiwatari et al., 1994; Meyers, 1997, 2003; Pessenda et al., 2002; Medina et al., 2005; Lamb et al., 2006). Assim, estudos de paleovegetação exploram essa diferença isotópica entre as plantas que utilizam os mecanismos de assimilação de carbono C3 (Calvin-Benson) vs. C4 (Hatch-Slack) para estimar possíveis mudanças climáticas (O'Leary, 1981; Meyers and Ishiwatari, 1993).

Todos os eucariotos fotossintetizantes (algas e angiospermas) reduzem CO_2 para carboidratos, via o ciclo de Calvin (C3), que consiste em três fases: carboxilação, redução e regeneração. A reação de carboxilação é catalisada pela enzima ribulose-1.5-bisfosfato car-

boxilase/oxigenasse, conhecida como Rubisco e produz o intermediário estável 3-fosfoglicerato (com 3 carbonos). A fase de redução consiste na utilização do ATP e do NADPH formados durante a fase fotoquímica da fotossíntese para reduzir o ácido 3-fosfoglicérico para produzir o primeiro açúcar, o gliceraldeído 3-fosfato (triose-fosfato). Parte do gliceraldeído-3-fosfato formado é utilizado na regeneração da ribulose-1,5-bisfosfato e outra parte é utilizada para síntese de amido, sacarose e todos os demais constituintes do organismo (paredes celulares, membranas, proteínas, organelas, etc.) (Ferreira, 1992; Hopkins, 2000; Raven et al., 2001). Para as plantas tipo C3, a principal causa do fracionamento isotópico fotossintético se dá através da discriminação do ^{13}C pela Rubisco durante a assimilação do carbono (Schubert and Jahren, 2012). A composição isotópica de carbono nas plantas C3 está relacionada com o CO_2 atmosférico pela seguinte expressão (Farquhar et al., 1982)

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{planta}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{ar}} - a - (b - a)C_i/C_a$$

Onde a é o fracionamento isotópico associado com a difusão do CO_2 da atmosfera para o espaço intercelular das folhas, b representa o fracionamento do CO_2 durante a carboxilação mediada pela Rubisco e C_i/C_a é a razão entre a concentração de CO_2 no espaço intracelular das folhas (C_i) e a concentração na atmosfera (C_a). Esta relação indica que, se o valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ar}}$ aumenta ou a razão C_i/C_a diminui, o valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{planta}}$ aumenta. Assim, os parâmetros importantes que controlam a composição isotópica de carbono nas plantas vasculares são a composição isotópica da atmosfera e as variáveis ambientais e fisiológicas que influenciam o índice C_i/C_a (Arens et al., 2000). Durante o Pleistoceno a composição isotópica do ar não mudou significativamente, não entanto, o ambiente de crescimento de uma planta pode apresentar uma composição isotópica diferente à $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 atmosférico. Este é o caso do ecossistema de dossel das árvores onde o ar empobrecido em ^{13}C (gerado pela respiração do solo) se acumula e é assimilado pelas plantas que crescem abaixo do dossel da floresta. Arens et al., 2000 concluíram que, depois dos ciclos fotossintéticos, as variações em CO_2 atmosférico representam a maior contribuição na composição isotópica de plantas superiores.

Ambientes com pouca disponibilidade de água provocam uma redução na condutância estomática nas folhas de plantas, diminuindo a razão C_i/C_a , no intuito de reduzir a perda por evapotranspiração (Farquhar et al., 1982). Estudos mostraram que ambientes com baixa precipitação e umidade estão correlacionados com valores mais elevados de $\delta^{13}\text{C}$ em diferentes populações havaianas de uma espécie de C3 (Meinzer et al., 1992). Altas taxas de assimilação de carbono diminuem a razão C_i/C_a provocando o aumento nos valores de

$\delta^{13}\text{C}$. Esta assimilação depende da disponibilidade de nutrientes e da intensidade da luz, assim, é possível que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das folhas de uma mesma planta possam variar dependendo da orientação da folha em relação ao sol (Bush and McInerney, 2013a). Lockheart et al., 1997, notaram variações sazonais significativas na composição isotópica de lipídios (em folhas em plantas C3) atribuídas à mudança na taxa de crescimento em função das variáveis disponibilidade de umidade e luz solar.

O ciclo fotorespiratório está relacionado com a atividade de oxigenação da Rubisco e resulta na perda de CO_2 e na diminuição da eficiência fotossintética. As moléculas de CO_2 e O_2 competem na reação catalisada pela Rubisco, visto que carboxilação e oxigenação ocorrem no mesmo sítio ativo da enzima. O grau de perdas de carbono pela fotorespiração depende das concentrações de CO_2 e O_2 , das propriedades cinéticas da Rubisco e da temperatura, e tende a ser maior que 25% em condições normais do ambiente (Prisco, 1989; Taiz, 2004). Em geral, nas temperaturas elevadas de regiões tropicais com períodos de escassez de água, as perdas pela fotorespiração podem ser bem maiores. O aumento na temperatura diminui a solubilidade dos gases, sendo que a temperatura afeta mais a solubilidade do CO_2 do que a do O_2 (Hopkins, 2000). Algumas plantas têm desenvolvido mecanismos de concentração de CO_2 , os quais contribuem para reduzir a fotorespiração (é o caso das plantas C4) ou para permitir a sobrevivência das plantas em condições áridas e semi-áridas (é o caso das plantas CAM) (Ferreira, 1992; Hopkins, 2000; Taiz, 2004). Estes mecanismos envolvem adaptações morfológicas e fisiológicas. As folhas das plantas conhecidas como C4 possuem dois tipos distintos de células contendo cloroplastos: o mesófilo e a bainha do feixe vascular, as quais estão conectadas por uma extensa rede de plasmodesmas. As células da bainha do feixe apresentam uma anatomia diferenciada, em forma de coroa, conhecida como anatomia Kranz (Hopkins, 2000). O ciclo C4 consiste em quatro etapas, na primeira ocorre a fixação de CO_2 (como HCO_3^-) pela enzima carboxilase do fosfoenolpiruvato (PEP-carboxilase) formando os ácidos orgânicos de 4 carbonos malato ou aspartato (no citosol das células do mesófilo), na segunda fase estes ácidos são transportados até as células da bainha do feixe vascular via plasmodesmas, na terceira etapa os ácidos são descarboxilados liberando CO_2 e piruvato ou alanina (O'Leary, 1981; Farquhar et al., 1982). Finalmente o CO_2 é fixado pela Rubisco e as demais reações do Ciclo de Calvin ocorrem normalmente, o piruvato ou alanina são transportados até o mesófilo onde ocorre a regeneração do fosfoenolpiruvato (PEP) com gasto de duas moléculas de ATP (Ferreira, 1992; Taiz, 2004). Deste modo, as espécies C4 apresentam taxas de fotossíntese superiores às espécies C3 devido ao menor efeito da fotorespiração (a enzima fosfoenolpiruvato carboxilase utiliza como substrato o HCO_3^- que não compete com o O_2) e à menor perda de água promovida pela menor abertura estomática (facilitada pela grande afinidade entre a enzima

PEP carboxilase e o substrato HCO_3^-). Consequentemente, as plantas C4 sofrem um processo de expansão em ambientes secos e com baixas taxas de precipitação devido a sua melhor adaptação em ambientes de altas temperaturas e ao estresse hídrico, fazendo com que esse tipo de vegetação seja um provável indicio da ocorrência de uma regressão da floresta tropical (Hopkins, 2000; Ratnayake et al., 2006). Sendo assim, as plantas C4 se adaptam mais facilmente às condições áridas à maiores temperaturas e à menor pCO_2 . Entre as espécies que representam a vegetação C4 estão as gramíneas tropicais, enquanto as plantas C3 são tipicamente espécies arbóreas, além de gramíneas de clima frio (Pessenda et al., 2002; Medina et al., 2005).

Assim, as plantas C4 inicialmente fixam carbono como bicarbonato formando oxaloacetato. O carbono fixado, na forma de malato ou aspartato, é transportado para as células onde ocorre a descarboxilação, regenerando o fosfoenolpiruvato e liberando CO_2 (O'Leary, 1981; Farquhar et al., 1982). Acredita-se que todo o CO_2 liberado é então fixado pelo Rubisco, sem efeito isotópico associado. Uma vez que o fracionamento gerado pela fosfoenolpiruvato carboxilase é baixo (2‰), e que a carboxilação mediada pela Rubisco não apresenta efeito isotópico aparente, o fracionamento total pela via C4 durante a fotossíntese é muito pequeno (-1.3‰ segundo Marino and McElroy, 1991). Consequentemente, a biomassa de plantas C4 (-10‰ a -16‰) é significativamente enriquecida em relação à biomassa de plantas C3 (-25‰ a -30‰) (Collister et al., 1994). A Figura 1 demonstra a distribuição da composição isotópica de carbono das plantas C3, C4 e CAM (Reiffarth et al., 2016). Além disso, a relação C_i/C_a tem uma menor influência nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ para plantas C4 sugerindo que o fracionamento isotópico das plantas C4 é menos susceptível a fatores ambientais. Isto significa que a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C4 registra melhor as mudanças isotópicas na composição do CO_2 atmosférico (Marino and McElroy, 1991).

Deste modo, a utilização do $\delta^{13}\text{C}$ em estudos paleoambientais auxilia na identificação do tipo de vegetação, o que também fornece informações sobre variações climáticas (Raven et al., 2001; Lamb et al., 2006). Plantas do tipo C3 e C4 apresentam diferentes condições ótimas para o crescimento, geralmente altas temperaturas e baixa pCO_2 favorecem ecossistemas dominados por plantas C4. Estas plantas têm a capacidade de aumentar as concentrações internas de CO_2 diminuindo sua condutância estomática e fazendo um uso mais eficiente da umidade. Isso fornece as plantas C4 uma vantagem em condições áridas, de escassez de água e alta radiação (Meyers and Ishiwatari, 1993; Ehleringer et al., 1997).

Nas plantas CAM o CO_2 , na forma de HCO_3^- , é capturado pela PEP-carboxilase no citosol, a qual combina o HCO_3^- com o fosfoenolpiruvato, produzindo oxaloacetato. Este

último é convertido para malato e fica acumulado nos vacúolos. O que diferencia estas plantas das demais é que este processo de fixação de CO_2 ocorre durante a noite. Durante o dia, o malato estocado é transportado para os cloroplastos e descarboxilado, liberando CO_2 que é reduzido pelo ciclo de Calvin (Ferreira, 1992; Hopkins, 2000; Taiz, 2004). Estas plantas (cactáceas, bromeliáceas, orquídeas, euforbiáceas e crassuláceas) são típicas de ambientes áridos. Elas abrem os estômagos durante a noite e fecham durante o dia prevenindo perdas de água. Algumas plantas podem alterar o metabolismo fotossintético, passando de CAM para C_3 e vice-versa. O modo CAM predomina sob condições de aridez, já em condições hídricas favoráveis o ciclo C_3 pode ser favorecido (Ferreira, 1992; Hopkins, 2000).

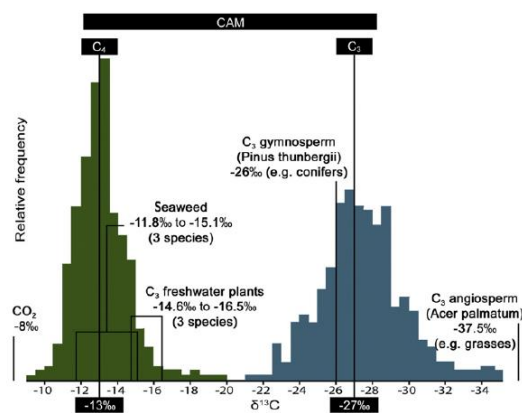


Figura 1 Composição isotópica característica das plantas C_3 , C_4 (Reiffarth et al., 2016)

Igualmente, as composições isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ das plantas C_3 e C_4 e a razão C/N das plantas vasculares e algas podem auxiliar de maneira sinérgica a identificar as principais contribuições das diferentes fontes à matéria orgânica sedimentar (Figura 2) (Meyers, 1997; Lamb et al., 2006; Mortillaro et al., 2011; Reiffarth et al., 2016).

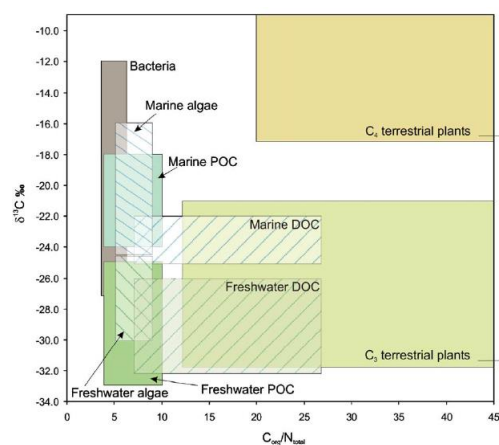


Figura 2 Gráfico $\delta^{13}\text{C}$ vs C/N sugerido por Lamb et al., 2006 para identificação de fontes de matéria orgânica

2.3 *N*-alcanos e Ácidos Graxos de cadeia longa

Os ecossistemas costeiros são caracterizados pela alta produtividade biológica devido a uma quantidade significativa de matéria orgânica (MO) e nutrientes de diferentes reservatórios afetados por *inputs* oceânicos e continentais (Hedges and Keil, 1995; Chevalier et al., 2015). A matéria orgânica (MO) transferida desde as plantas até o solo e sedimentos consiste em uma ampla variedade de compostos orgânicos como carboidratos, proteínas, lignina, terpenóides, ácidos graxos e seus compostos associados (*n*-álcoois, *n*-alcanos) entre outros (Simoneit, 1993; Simoneit et al., 2005). Após a decomposição dos componentes da planta, os constituintes das ceras epicuticulares podem ser armazenados em reservatórios intermediários ou transportados diretamente para sedimentos lacustres ou oceânicos (Yamada and Ishiwatari, 1999; Zhu et al., 2013; Vogts et al., 2016). O material continental pode ser transportado para o oceano por meio de três vias principais: transporte eólico, descargas fluviais e, em menor grau, rafting. O escoamento de rios é o principal veículo pelo qual o material terrestre é entregue aos sedimentos estuarinos e costeiros (Madureira and Piccinini, 1999). Estes compostos orgânicos associados com plantas são biomarcadores moleculares confiáveis e onipresentes com alto potencial para estudos paleoambientais (Eglinton and Eglinton, 2008; Castañeda and Schouten, 2011). Os biomarcadores ou marcadores moleculares são compostos ou classes de compostos cuja estrutura ou nível de transformação diagenética podem estar relacionadas a uma origem específica e a processos de transporte e deposicionais (Eglinton and Murphy, 1969; Eganhouse, 2004; Eglinton and Eglinton, 2008; Bianchi and Canuel, 2011).

O componente majoritário nas plantas são os polisacáridos (celulose, pectinas, hemiceluloses que representam aproximadamente entre 50-60%) e lignina (que representa entre 15-20%). Entre os compostos orgânicos minoritários temos proteínas, polifenóis, clorofila, cutin, suberin, lipídios e ceras (que representam entre 10-20%) (Lützow et al., 2006). Estes compostos tem sido usados em diversas aplicações na geoquímica ambiental, petroquímica, paleoclimatologia, entre outras áreas (Eglinton and Eglinton, 2008; Volkman and Smittenberg, 2017). Compostos como a lignina, os ácidos graxos, *n*-álcoois, *n*-alcanos e terpenoides representam os biomarcadores orgânicos de mais interesse e uso nos estudos geoquímicos (Simoneit et al., 2005; Zhu et al., 2013).

Dentro da matrix cuticular das plantas, existe uma variedade de moléculas orgânicas conhecidas como lipídios (sendo os *n*-alcanos C₂₅-C₃₅, *n*-álcoois e ácidos graxos C₁₄-C₃₂ os compostos de interesse deste estudo). A geoquímica orgânica define os lipídios como todos os compostos produzidos por organismos insolúveis em água e extraíveis por solventes

(Bianchi and Canuel, 2011). Estes compostos ocorrem em distribuições únicas em diferentes fontes de MO (fitoplâncton, zooplâncton, bactérias e plantas vasculares superiores), são persistentes a degradação, e suas características estruturais (grupo funcional, insaturações etc.) fornecem informação sobre a origem da MO promovendo a diferenciação entre fontes autóctones e alóctones (Bianchi and Canuel, 2011). Os lipídios proporcionam valiosas informações sobre origem, transporte, alteração e transformação da matéria orgânica devido a seu grau de preservação em ambientes marinhos quando comparados aos carboidratos e proteínas (Hedges et al., 1997). Desta forma, os componentes lipídicos das ceras protetoras, que cobrem as superfícies das folhas da maioria das plantas terrestres, podem ser usados como marcadores moleculares associados a vegetação continental. Os maiores componentes das ceras epicuticulares são lipídios de cadeia longa ($C_{>25}$), que compreendem uma mistura de *n*-alcanos, *n*-álcoois e ácidos alcanóicos (Eglinton and Hamilton, 1967). Estes compostos introduzidos no ambiente marinho representam a contribuição terrestre à MO sedimentada e preservada nos oceanos. Assim, *n*-alcanos de cadeia longa, ácidos graxos, esteróis e *n*-alcanóis são lipídios abundantes encontrados em sedimentos marinhos que servem como traçadores de fontes de MO e de alterações da matéria orgânica particulada (Vogts et al., 2012).

Os *n*-alcanos ou hidrocarbonetos alifáticos são hidrocarbonetos de cadeia aberta e saturada com fórmula molecular geral C_nH_{2n+2} . Os *n*-alcanos são comumente utilizados como indicadores de vegetação continental em função da sua baixa susceptibilidade à degradação microbiana quando comparado a outros tipos de compostos presentes na matéria orgânica (Meyers and Ishiwatari, 1993; Meyers, 2003; Zhu et al., 2013). Igualmente, a insolubilidade em água, baixa volatilidade ($>C_{20}$) e baixa reatividade facilitam o uso deles como marcadores moleculares (Brassell et al., 1986). Os estudos sobre *n*-alcanos são frequentemente realizados com a finalidade de avaliar a contribuição das diferentes fontes (biogênica ou petrogênica). Vários pesquisadores usaram *n*-alcanos para diferenciar as contribuições de carbono de algas, plantas aquáticas e terrestres em ecossistemas aquáticos com base nas relações entre pesos moleculares e fontes de carbono (Uang et al., 1999; Ficken et al., 2000; Metcalfe and Freeman, 2001; Meyers, 2003; Glaser, 2005). Os principais precursores biológicos de hidrocarbonetos alifáticos são plantas terrestres, animais, fitoplâncton, bactérias e macroalgas. Os *n*-alcanos biogênicos geralmente apresentam predominância de cadeias carbônicas com número ímpar de átomos de carbono e sua origem está diretamente relacionada à estrutura da cadeia (Collister et al., 1994; Bird et al., 1995; Wang et al., 1999). Os organismos biossintetizam *n*-alcanos através da descarboxilação dos ácidos graxos, que possuem, predominantemente, número par de átomos de carbono. Desta forma, os *n*-alcanos produzidos naturalmente apresentam, em sua maioria, cadeias contendo número ímpar de átomos de carbono (Killiops S. D., 1993).

Os produtores primários marinhos (fitoplâncton e algas bentônicas) possuem *n*-alcanos predominantemente de cadeia ímpar entre $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{21}$, principalmente cadeias com 15 e 17 átomos de carbono. Porém cadeias carbônicas mais longas e sem predominância ímpar ou par de átomos de carbono também são sintetizadas por diversos organismos marinhos, como determinadas espécies de zooplâncton e bactérias (Volkman et al., 1980; Kennish, 1992; Killiops S. D., 1993). Em algumas bactérias são encontrados *n*-alcanos entre $n\text{-C}_{13}$ e $n\text{-C}_{31}$, sendo a principal contribuição os hidrocarbonetos entre $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{20}$. O predomínio de cadeias carbônicas pares entre $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{24}$ em sedimentos marinhos recentes pode ser um indício de atuação de bactérias marinhas (Nishimura and Baker, 1986). Por outro lado, os *n*-alcanos de origem fóssil possuem composição variada dependendo do tipo de fonte (petróleo bruto, derivados, etc.). Na distribuição de *n*-alcanos de origem petrogenico não ocorre o predomínio de cadeias com número par ou ímpar de átomos de carbono. Assim, o principal diferencial entre fontes antropogênicas e biogênicas é que o petróleo contém uma mistura mais complexa de hidrocarbonetos e um perfil sem predominância par ou ímpar (Kennish, 1992; Simoneit, 1993; Wang et al., 1999).

Os *n*-alcanos extraídos a partir de folhas apresentam uma cadeia carbônica com comprimentos entre $\text{C}_{23}\text{-C}_{35}$ e uma forte predominância de homólogos de cadeias ímpares sobre os de cadeia pares, sendo os mais comuns os C_{27} , C_{29} , C_{31} e C_{33} (Volkman et al., 1998; Meyers, 2003). A abundância de certos *n*-alcanos e, em geral, a predominância de compostos de cadeia longa tem sido usadas como ferramentas na estimativa de tipos de vegetação e tipo de contribuição terrestre. Por exemplo, a predominância de gramíneas pode ser indicada pela maior abundância dos *n*-alcanos C_{31} e C_{33} enquanto os *n*-alcanos C_{27} e C_{29} são indicadores de predominância de árvores e arbustos. Os *n*-alcanos de cadeia curta são tipicamente característicos de plantas aquáticas enquanto o *n*-alcano C_{17} está presente na composição de muitas algas e bactérias fotossintéticas e sua abundância está relacionada com a paleoprodutividade lacustre (Eglinton and Hamilton, 1967; Eglinton and Eglinton, 2008). Os compostos C_{21} , C_{23} , C_{25} são preferencialmente encontrados em plantas vasculares não emergentes, enquanto macrófitas flutuantes emergentes apresentam maior distribuição de *n*-alcanos de cadeias longas (típicas de plantas terrestres). Esta característica torna possível o uso da abundância relativa para justificar a contribuição de macrófitas e plantas terrestres em sedimentos (Cranwell, 1984; Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000).

Os valores $\delta^{13}\text{C}$ nas moléculas que compõem as ceras epicuticulares das plantas dependem de outros fatores além da via fotossintética empregada pela planta, como a concentração do CO_2 atmosférico, a aridez do ambiente e a condutância estomática da planta. Plantas do tipo C3 compreendem alguns tipos de gramíneas, árvores e arbustos, enquanto plantas do

tipo C4 são tipicamente gramíneas e ciperáceas. As distribuições médias globais e composições isotópicas dos *n*-alcanos diferem claramente entre estes dois tipos de plantas. Assim, as gramíneas C4 apresentam uma maior concentração do *n*-alcano C₃₁ com valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ próximos a -22‰, enquanto as plantas C3 apresentam como constituinte majoritário o C₂₉ com valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos a -34‰ (Rommerskirchen et al., 2006). Mudanças na vegetação, quase sempre, são uma consequência de variações climáticas, assim como a ocorrência de muitas plantas terrestres está associada às condições de umidade e temperatura específicas. Muitos estudos têm comprovado que mudanças na vegetação estão diretamente relacionadas com mudanças nas condições climáticas locais (Hyun et al., 2015).

Os ácidos graxos, principais componentes da maioria das classes de lipídios naturais, possuem uma grande diversidade de estruturas envolvidas em diversos processos nas membranas celulares dos organismos e funcionam tipicamente como reserva energética (Baokun Tang, 2013). Eles consistem em ácidos monocarboxílicos que apresentam o grupo carboxila ligado a uma cadeia alquila (saturada ou insaturada) e são produzidos através do acetil que deriva da glucose em presença de enzimas e coenzimas (Killiops S. D., 1993; Bianchi and Canuel, 2011). Os ácidos graxos são biosintetizados por diferentes tipos de organismos como fitoplâncton marinho, plantas terrestres superiores e bactérias e têm sido usados como biomarcadores no campo da química atmosférica e da geoquímica orgânica devido a sua persistência e abundância nos sedimentos (Volkman et al., 1980; Simoneit et al., 2005). Ácidos graxos saturados (FAs) de baixo peso molecular (C₁₆ e C₁₈) são derivados de organismos marinhos e de plantas terrestres superiores, enquanto os ácidos graxos de maior peso molecular (>C₂₄) são derivados de plantas terrestres superiores. Os ácidos graxos fornecem informações para avaliar as estruturas e atividades da comunidade microbiana em ambientes marinhos (Mortillaro et al., 2011, 2016). Quando um microrganismo morre, suas células são degradadas e os ácidos graxos são rapidamente depositados nos sedimentos. Portanto, o conteúdo de ácidos graxos dos sedimentos está correlacionado com a população microbiana viva no ambiente geológico (Mao et al., 2015).

As abundâncias relativas de ácidos graxos individuais (saturados e insaturados) são úteis na avaliação da respectiva importância dos insumos de bactérias, microalgas, fauna marinha e plantas superiores continentais (Volkman et al., 1980, 1998, Mortillaro et al., 2011, 2016). Os ácidos graxos biogênicos geralmente apresentam predominância de cadeias carbônicas par com abundância máxima dos compostos C₁₆, C₁₈, C₂₄ e C₂₆. A diferença em comprimentos de cadeia e abundância de FAs, em plantas aquáticas e terrestres, tornaram a distribuição de ácidos graxos uma ferramenta eficaz para avaliar fontes biogênicas de MO em ecossistemas terrestres e lacustres (Fang et al., 2014; El-Karim et al.,

2016). No entanto, as informações extraídas a partir da distribuição de FAs resultam qualitativas a respeito das fontes predominantes de MO e é difícil extrapolar contribuições quantitativas das mesmas a partir de fontes específicas já que o conteúdo lipídico varia com o tipo de tecido, as alterações do ciclo de vida, e as condições ambientais (Bianchi and Canuel, 2011). Isto é, lipídios de cadeia curta, como os ácidos graxos C_{16} e C_{18} , produzidos por múltiplas fontes, a partir do açúcar sintetizado durante a fotossíntese, são preferencialmente incorporados na dieta dos micro-organismos, são sintetizados por percursos bioquímicos idênticos em diferentes tipos de plantas, e são muito mais disponíveis pela solubilidade em água; isto faz deles traçadores de difícil uso na determinação de tipos de fontes. Adicionalmente os ácidos graxos de cadeia média são ambíguos e derivados por diferentes fontes como fungos, bactérias, algas e plantas superiores (Volkman et al., 1998; Mortillaro et al., 2011). Assim os ácidos graxos saturados de cadeia longa ($>C_{24}$) resultam melhores traçadores de mudança de vegetação nos estudos paleoambientais (Reiffarth et al., 2016). Geralmente, as concentrações de ácidos graxos são elevadas durante períodos de alta descarga de água doce, assim, um evento caracterizado por maior *input* terrestre é associado à maior abundância de ácidos graxos de cadeia longa saturados (Volkman and Smittenberg, 2017).

Normalmente, a diferença no comprimento de cadeia característica de plantas terrestres e marinhas faz das distribuições de *n*-alcanos e ácidos graxos ferramentas adequadas para avaliar fontes de MO em sedimentos. No entanto, como estes lipídios são marcadores biológicos não específicos, isto significa que eles e seus precursores são produzidos por uma ampla variedade de organismos, algumas interpretações sobre a origem da matéria orgânica em ambientes muito complexos resultam desafiante. A distribuição de *n*-alcanos e ácidos graxos de diferentes classes de organismos (algas e plantas terrestres, por exemplo) algumas vezes se sobrepõe, o que resulta em interpretações erradas sobre fontes de matéria orgânica. Assim, informações adicionais podem ser obtidas a través da análise isotópica dos compostos individuais. A composição isotópica dos lipídios reflete tanto o caráter isotópico da fonte de carbono usada pelos organismos, quanto os fracionamentos isotópicos que acompanham a assimilação e biossíntese (Collister et al., 1994). Uma predominância de *n*-alcanos de cadeia ímpar, na faixa de C_{25} - C_{35} , em amostras de sedimento é indicadora de contribuição terrestre; no entanto, *n*-alcenos com esta predominância no mesmo intervalo, ocorrem em diversas microalgas e, através da redução genética, podem representar uma importante fonte de *n*-alcanos. A análise isotópica molecular é o método apropriado para discriminar as duas origens e permite descrever a verdadeira contribuição dos organismos (Ceccopieri, 2014).

A análise da razão $\delta^{13}\text{C}$ em lipídios de cadeia longa também permite discriminar diretamente a contribuição das plantas C_3 , C_4 em sedimentos. As diferenças entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das ceras epicuticulares das plantas C_3 e C_4 são refletidos nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos lipídios de amostras sedimentares. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ nos n -alcanos se encontram entre -31‰ e -39‰ para as plantas C_3 , entre -18‰ e -25‰ para as plantas C_4 e entre -23‰ e -29‰ para CAM (Collister et al., 1994). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos lipídios de cadeia longa das ceras das folhas das plantas superiores dependem de múltiplos fatores, tais como os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 atmosférico utilizado como substrato da fotossíntese, o percurso bioquímico dos produtos da fotossíntese (produção e alongação da estrutura dos ácidos graxos a partir da enzima Acyl CoAs), as respostas fisiológicas às mudanças ambientais que alteram a condutância estomacal como a disponibilidade de água, altitude, etc, e os tipos de plantas (Reiffarth et al., 2016). Além disso, estes lipídios são resistentes à degradação bacteriana e amplamente encontrados em ambientes naturais, incluindo sedimentos marinhos e lacustres. Considerando isto, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos n -alcanos e ácidos graxos derivados de plantas superiores ($\text{C}_{>24}$) presentes no sedimento podem servir também como registros de variações paleoclimáticas e paleoecológicas (Yamada and Ishiwatari, 1999; Hu et al., 2003; Chen et al., 2017). Freitas et al., 2020, a partir do testemunho marinho GL-1248 próximo à Foz do Amazonas e do Parnaíba, comprovou que as condições paleoceanográficas podem modular as comunidades microbianas caracterizando os períodos glacial e interglacial. As informações sobre produtividade primária e contribuição continental fornecidas pela metagenômica e pela distribuição e composição isotópica de biomarcadores orgânicos permitem um melhor entendimento das variações paleoclimáticas e paleoecológicas.

2.3. Índices para avaliação de contribuição terrestre e marinha à MO

A utilização de compostos de cadeia longa como biomarcadores é descrita em termos do número da cadeia carbônica do homólogo mais abundante bem como o uso de índices e razões. Entre os índices e as razões mais usuais estão o comprimento médio de cadeia (CMC ou ACL pela sigla em inglês -*Average Chain Length*-), índice de preferência de carbono (IPC ou CPI pela sigla em inglês *Carbon Preference Index*), a razão P_{aq} utilizada por (Ficken et al., 2000) e a razão $(\text{C}_{27}+\text{C}_{29})/\text{C}_{31}$ proposta por (Meyers, 2003) e os valores individuais da abundância isotópica dos homólogos ou a média deles.

Mudanças na distribuição do comprimento de cadeia de n -alcanos de ceras epicuticulares ($>\text{C}_{25}$) em amostras de sedimento vêm sendo relacionadas ao aumento da aridez (Bush and McInerney, 2013b; Hyun et al., 2015; Lee et al., 2019). Os n -alcanos de cadeia carbônica menor são associados à condições de baixo estresse hídrico, enquanto condições de

alto estresse hídrico resultariam na síntese de cadeias carbônicas maiores. Para avaliar a predominância de um composto sobre outro foi estabelecido o índice comprimento médio de cadeia ACL representado na seguinte equação

$$ACL = \frac{\sum C_i \times [C_i]}{\sum [C_i]}$$

Onde C_i representa o número de carbonos e $[C_i]$ a concentração do n -alcano com número de carbono C_i . Altos valores de ACL resultam do aumento no ponto de fusão de ceras epicuticulares e assim plantas que se desenvolvem em ambientes de elevado estresse hídrico sintetizam n -alcanos de cadeias carbônicas longas com o objetivo de reduzir a perda de água (Bush and McInerney, 2013b; Lee et al., 2019).

O Índice de Preferência de Carbono (IPC ou CPI) é calculado através das abundâncias relativas de n -alcanos pares e ímpares. A expressão global considera os n -alcanos biogênicos de algas e plantas vasculares como sendo aqueles na faixa entre C_{15} até C_{35} . Quando o IPC é calculado somente com a metade mais baixa da série, o resultado é fortemente influenciado por n -alcanos biogênicos característicos de algas, bactérias e produtos leves de petróleo. Se o IPC for calculado com os homólogos de cadeia mais longa da distribuição o resultado é influenciado por fontes naturais de plantas terrestres e produtos pesados do petróleo (Marzi et al., 1993; Wang et al., 1999; Herrera-herrera et al., 2020). Valores de CPI entre 3 e 10 indicam material orgânico terrestre relativamente recente, valores entre 4 e 7 são indicativos da presença de hidrocarbonetos biogênicos, enquanto valores próximos a 1 podem indicar contaminação por petróleo ou a presença de um material degradado (Marzi et al., 1993; Wang et al., 1999).

$$IPC = \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} * 0.5$$

Para avaliar a razão entre a distribuição dos n -alcanos de macrófitas submersas em relação às macrófitas emersas e o material terrestre, utiliza-se a razão P_{aq} (Ficken et al., 2000). Os compostos C_{23} e C_{25} são geralmente atribuídos a macrófitas submersas enquanto macrófitas emergentes e vegetais terrestres apresentam maior abundância dos compostos C_{29} e C_{31} (Ficken et al., 2000).

$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}}$$

A razão $(C_{27}+C_{29})/C_{31}$ proposta por (Meyers, 2003) apresenta certas variações atualmente como $(C_{27}+C_{29})/C_{33}$, já que alguns estudos observaram que o composto C_{33} é mais característico em gramíneas que o C_{31} (Bush and McInerney, 2013a). Esta razão discrimina

as abundancias relativas entre o material de origem arbustiva e de gramíneas. A maior concentração de C_{31} ou C_{33} está associada a gramíneas e os n -alcanos C_{27} e C_{29} correspondem a material de origem arbustiva (Bush and McInerney, 2013b).

3. Área de Estudo e Amostragem

3.1 Área de Estudo

A plataforma do nordeste brasileiro representa um sistema moderno e altamente dinâmico de plataforma mista carbonato-siliciclástica caracterizada por largura reduzida e profundidades rasas quando comparada com outras partes da plataforma brasileira (Costa J., 2008; Vital and Stattegger, 2008). As fácies siliciclásticas se originam de descargas fluviais, erosão costeira e depósitos remanescentes retrabalhados de antigos recuos do nível do mar, enquanto os carbonatos têm suas fontes nos grãos produzidos localmente pelo crescimento e transporte de organismos calcários (Vital, 2014; Szczygielski et al., 2015; Aquino da Silva et al., 2019). O quartzo é o principal componente dos sedimentos siliciclásticos (85 – 100%), embora o feldspato também esteja presente (5–15%). A fração mineralógica inclui mica, glauconita e minerais pesados, que estão presentes em pequenas quantidades (Vital and Stattegger, 2008). Lamas terrígenas são principalmente próximas à costa, enquanto os foraminíferos planctônicos predominam em profundidades de 80 m, sugerindo uma baixa energia relativamente local. Lamas vermelhas e matéria orgânica refratária de manguezais, encontradas na borda da plataforma e encosta do Nordeste do Brasil, são consideradas como tendo sido depositadas na regressão do nível do mar há cerca de 12,0 ka AP (Knoppers et al., 1999). Durante este evento do nível do mar mais baixo, a maior parte da plataforma foi exposta, e é concebível que a entrada do rio e os manguezais na borda da plataforma exportassem materiais diretamente para a encosta da plataforma Nordeste (Vital, 2014). Os níveis relativos do mar para esta região indicam que, em geral, ela foi submetida a uma incipiente regressão forçada, durante os últimos 5,6 ka AP relacionada à queda de 2–5 m no nível relativo do mar (Soares Júnior et al., 2011; Vital, 2014).

A circulação oceânica na área de estudo (Figura 3) é controlada pela Corrente Norte do Brasil (CNB) (Stramma et al., 1990; Da Silveira et al., 1994; Johns et al., 1998). Começando por volta de 10°S como uma corrente relativamente fraca (Subcorrente do Norte do Brasil-NBUC-), a CNB é abastecida principalmente por águas da Corrente Equatorial do Sul (SEC) (Fratantoni and Glickson, 2002) e seu fluxo está intimamente conectado à borda da plataforma. Uma confluência adicional com o ramo norte da SEC em 3-5°S leva a uma intensificação da CNB. A variabilidade sazonal do transporte NBUC e CNB está relacionada aos ventos alísios do Sudeste, com um transporte maior durante a primavera austral e transporte reduzido no outono austral (Schott et al., 1995, 1998). A CNB transporta água salina quente do Atlântico Sul tropical para o hemisfério norte e se estende a profundidades intermediárias (800m) onde se funde com Água Intermediária Antártica (AIA) dirigida ao norte (Johns et al., 1990, 1998; Da Silveira et al., 1994; Schott et al., 1998; Stramma and

Schott, 1999; Talley et al., 2011; Nace et al., 2014; Baker and Fritz, 2015). De acordo com a composição isotópica de neodímio de material terrestre de áreas adjacentes (Zhang et al., 2015; Roberts, 2017), os sedimentos terrígenos na área de estudo tem como fonte principal a descarga de material continental do rio Parnaíba (Mulitza et al., 2017). A vazão média do rio Parnaíba é de $1272\text{m}^3\text{s}^{-1}$, sua bacia ocupa 34.4248km^2 e drena os estados do Piauí (99%), Maranhão (19%) e Ceará (10%). A região possui características semi-áridas com baixa pluviosidade e restrita estação chuvosa. As temperaturas médias são bastante constantes ao longo do ano (temperatura média anual de 27°C) com precipitação de $1726\text{mm}\text{yr}^{-1}$ (80% das precipitações de janeiro a maio) e com evapotranspiração de $1517\text{mm}\text{yr}^{-1}$. O período mais seco é de agosto a novembro (Nace et al., 2014; Szczygielski et al., 2015; Aquino da Silva et al., 2019). A temperatura da superfície do mar (TSM) mostra uma amplitude sazonal de $2\text{-}3^\circ\text{C}$. A salinidade média da superfície do mar (SSS) é próxima a 36 (Behling et al., 2000). Esta região responde à variabilidade espaço-temporal da ZCIT (Wang et al., 2004; Faulk et al., 2017). Assim, durante os meses de março e abril, chuvas mais fortes e frequentes são observadas no Nordeste do Brasil (ZCIT em sua posição mais austral), enquanto nos meses de Setembro e Outubro, são observadas taxas de precipitação mais baixas (ZCIT deslocada para o hemisfério norte). A variabilidade interanual da precipitação no nordeste do Brasil está associada a mudanças na temperatura da superfície do mar (TSM) nos oceanos tropicais, o que afeta a posição e a intensidade da ZCIT (Ivanochko et al., 2005; Nace et al., 2014; Baker and Fritz, 2015). As sequências sedimentares na bacia do Parnaíba são compostas por depósitos do Devoniano ao Cretáceo, enquanto o delta é composto basicamente por sedimentos argilosos e arenosos (da era Cenozóica) de origem fluvial e marinha com a contribuição de sedimentos eólicos (Szczygielski et al., 2015).

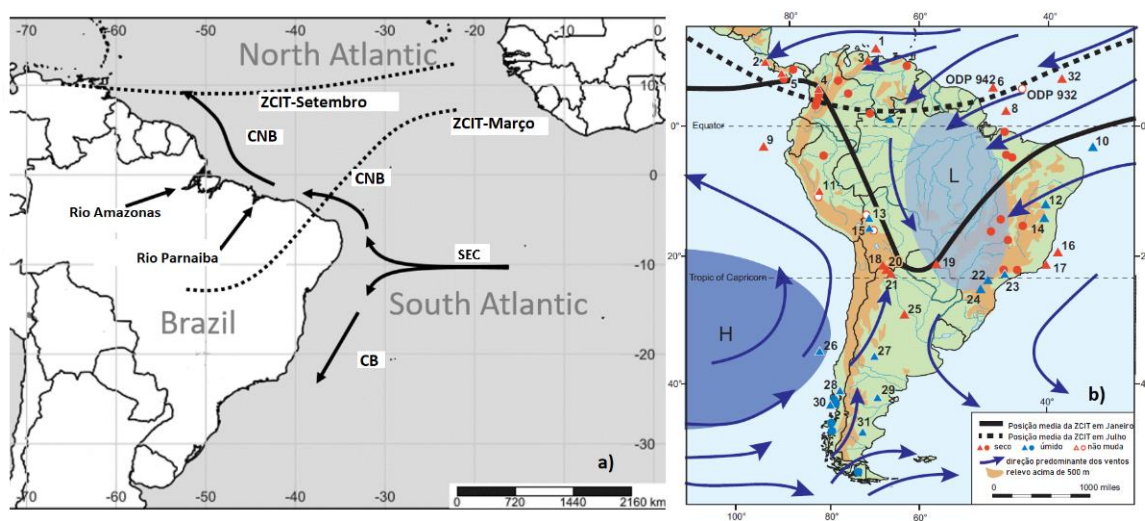


Figura 3 a) Circulação oceânica do Atlântico Equatorial e Sul e posição média da ZCIT durante o inverno e verão austral (modificado do Roberts, 2017), b) Posição média da ZCIT e direção predominante dos ventos na América do Sul (modificado do Maslin et al., 2012).

Esta região é influenciada pela Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico (CRMA ou -AMOC-), que controla a quantidade de calor transportado para o norte ao longo do Atlântico meridional. Estudos sobre a sensibilidade da CRMA mostram que a influência da água doce do Atlântico equatorial leva ao enfraquecimento da CRMA (Santos et al., 2014). O *proxy* de paleocirculação ($^{231}\text{Pa} / ^{230}\text{Th}$) para a CRMA confirmou que a força da circulação meridional foi quase eliminada durante o intervalo glacial mais frio na região do Atlântico Norte, começando com a descarga catastrófica de iceberg (conhecida como evento Heinrich H1), há 18.5ka AP, e diminuiu abruptamente durante o evento *Younger-Dryas* há cerca de 12,7 ka AP (Mcmanus et al., 2004). Uma redução de quase 30% na força da CRMA durante o *Younger Dryas*, consistente com uma redução nas correntes de águas profundas do Atlântico Norte, foi sugerida pelo *proxy* de exportação de água ($^{231}\text{Pa} / ^{230}\text{Th}$) (Mcmanus et al., 2004; Carlson, 2013). Após esses eventos frios, o *proxy* $^{231}\text{Pa} / ^{230}\text{Th}$ indicou que as acelerações rápidas da CRMA foram simultâneas aos dois eventos de aquecimento regional mais fortes durante o Pleistoceno (Mcmanus et al., 2004).

O atual padrão climático semi-árido, predominante no ecossistema Caatinga, ocupa 48% da área da região Nordeste brasileira com diferentes graus de aridez edafo-climática oriundas de diversos fatores geográficos, geológicos, geomorfológicos e climatológicos (Araújo et al., 2005). A vegetação Caatinga é subdividida em vários tipos de vegetação fisionômica, desde pastagem a savana arbustiva xerofítica e floresta arbustiva (Behling et al., 2000). Floresta semidecidual, matas de galeria e de planície lenhosa ao longo dos rios e algumas pequenas ilhas de matas úmidas caracterizam a região semiárida da Caatinga.

Os principais táxons pertencem às famílias de *Mimosaceae*, *Caesalpinaceae*, *Fabaceae*, *Euphorbiaceae*, *Cactaceae* e *Poaceae* (Araújo et al., 2007) e refletem o gradiente de temperatura e umidade resultante das variações climáticas que se estabeleceram na região em função das mudanças climáticas do Quaternário. Ao longo da costa ocorrem diferentes formas de vegetação costeira, incluindo a Mata Atlântica, que se restringe a uma pequena faixa ao longo da costa oeste a partir da cidade de Natal em direção ao sul (Behling et al., 2000). A figura 4 ilustra a vegetação atual do Brasil, as bacias hidrológicas mais importantes do Nordeste e alguns registros marinhos e continentais de relevância para este estudo.

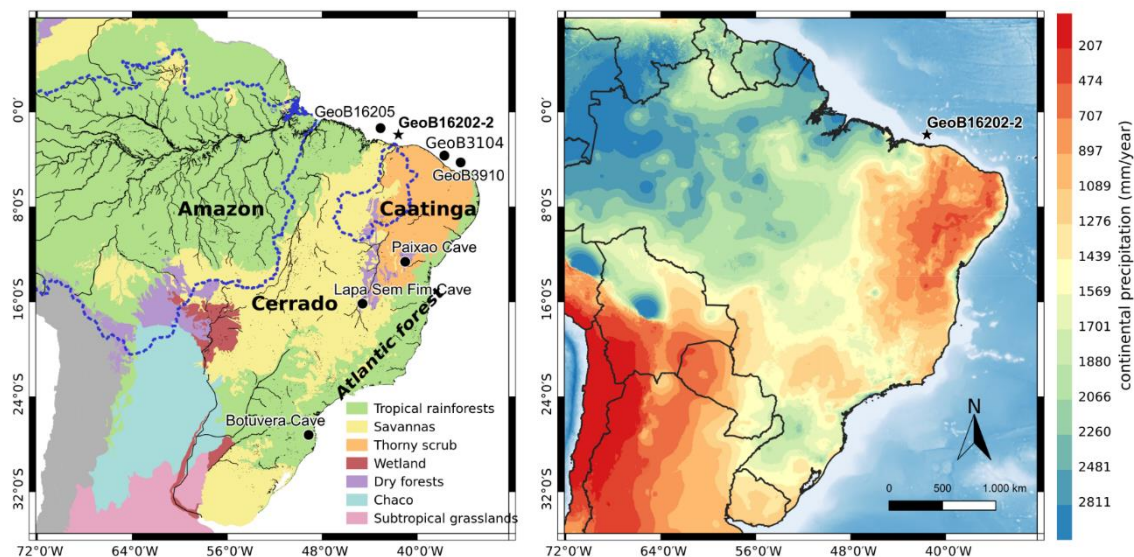


Figura 4 Mapa da área de estudo mostrando o local de coleta do testemunho GeoB16202-2, a) vegetação moderna do Brasil (Olson et al., 2001; F. G. Assis et al., 2019) com alguns registros mencionados, e as bacias hidrográficas dos rios Amazonas e Parnaíba (azul) (https://portal1.snirh.gov.br/ana/rest/services/dados_abertos/Regioes_Hidrograficas/FeatureServer/), b) Precipitação continental anual moderna (Fick and Hijmans, 2017).

3.2 Amostragem

O testemunho marinho GeoB16202-2 ($1^{\circ}54,50'S$ e $41^{\circ}35,50'W$; 2.248 m de lâmina da água, de 773cm) (Figura 4) foi coletado usando um amostrador tipo *gravity corer* em fevereiro de 2012 durante a expedição do RV Maria S. Marian (*cruise 20, leg 3*) na margem continental brasileira ao longo da foz do rio Amazonas. Durante esta expedição foram coletados águas e sedimentos com o objetivo de reconstruir interações entre a precipitação da Amazônia e a circulação oceânica em escalas milenar e decadal (Mulitza et al., 2013). A estação de coleta do testemunho está localizada na margem continental à 50 km do litoral moderno e da foz do rio Parnaíba. O testemunho foi cortado em seções de 1m de comprimento e após à determinação das propriedades físicas foi dividido longitudinalmente em duas metades (uma de arquivo e outra de trabalho). Uma vez determinada a bioestratigrafia (pela presença/ausência da espécie *Globorotalia menardii*) e litologia a bordo, a metade de trabalho foi amostrada para a datação por radiocarbono usando seringas de 10mL (Mulitza et al., 2013). A Figura 5 mostra as estações de coleta, o percurso da expedição e batimetria na área de estudo. A Figura 6 mostra as propriedades físicas do testemunho junto com a descrição da litologia. O testemunho é descrito como uma seção de sedimentos argilosos com bioturbação leve (Mulitza et al., 2013).

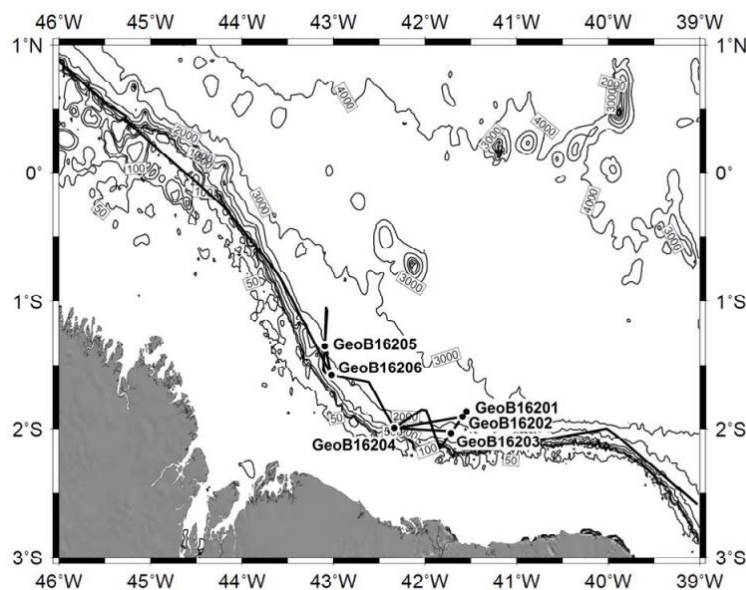


Figura 5 Percurso da expedição do MARIA S. MERIAN em Fevereiro de 2012 no Sul da Foz do Amazonas (Mulitza et al., 2013) e batimetria de Smith and Sandwell, 1997.

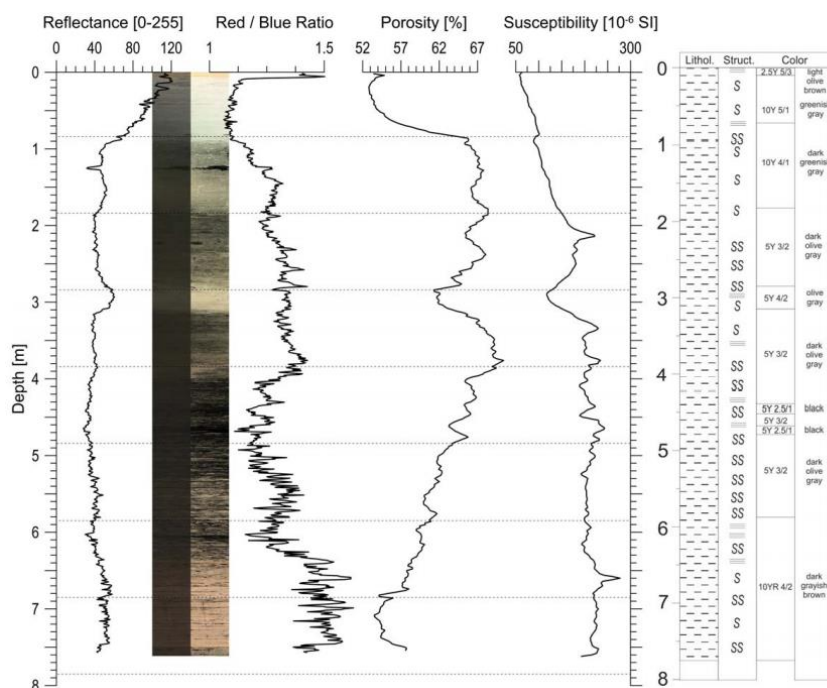


Figura 6 Perfilagem das propriedades físicas do testemunho GeoB16202-2 e descrição litológica (Mulitza et al., 2013)



Figura 7 Amostragem de sedimentos no testemunho GeoB16202-2.

3.3 Cronologia do testemunho

O modelo de idade é baseado em treze medições de radiocarbono (^{14}C) usando espécimes de foraminíferos planctônicos bem preservados (*Globigerinoides ruber* e *Globigerinoides sacculifer*). Os resultados foram calibrados com a curva IntCal13 (efeito reservatório de 400 ± 200 anos) e a incerteza na idade foi modelada usando um *script* do R no software BACON versão 2.2 (Mulitza et al., 2017). As idades foram modeladas usando uma distribuição *t-student* com 9 graus de liberdade e foram corridas 10.000 realizações para estimar a idade média (intervalo de confiança de 95%) com resolução de 1cm. Os limites de incerteza para as taxas de sedimentação medias foram derivadas calculando as taxas de sedimentação entre as medianas do modelo calibrado para cada uma das realizações derivadas com BACON (Mulitza et al., 2017).

Tabela 1 Pontos de Controle para o modelo de idade do testemunho GeoB16202-2. (Mulitza et al., 2017)

Profundidade (m)	(anos AP)	Intervalo de idade (2σ , ka AP)
0.06	1720 ± 35	0.982–1.409
0.50	5695 ± 35	5.773–6.298
1.05	8170 ± 50	8.384–8.976
1.70	$10,150 \pm 80$	10.717–11.601
2.00	$10,620 \pm 60$	11.405–12.395
2.75	$11,610 \pm 60$	12.805–13.288
3.10	$12,770 \pm 60$	14.057–14.999
4.00	$13,950 \pm 80$	15.967–16.762
5.00	$14,450 \pm 110$	16.599–17.501
6.00	$14,920 \pm 80$	17.371–17.997
6.70	$15,480 \pm 70$	18.009–18.608
7.15	$18,010 \pm 90$	20.905–21.699
7.55	$20,220 \pm 100$	23.504–24.210

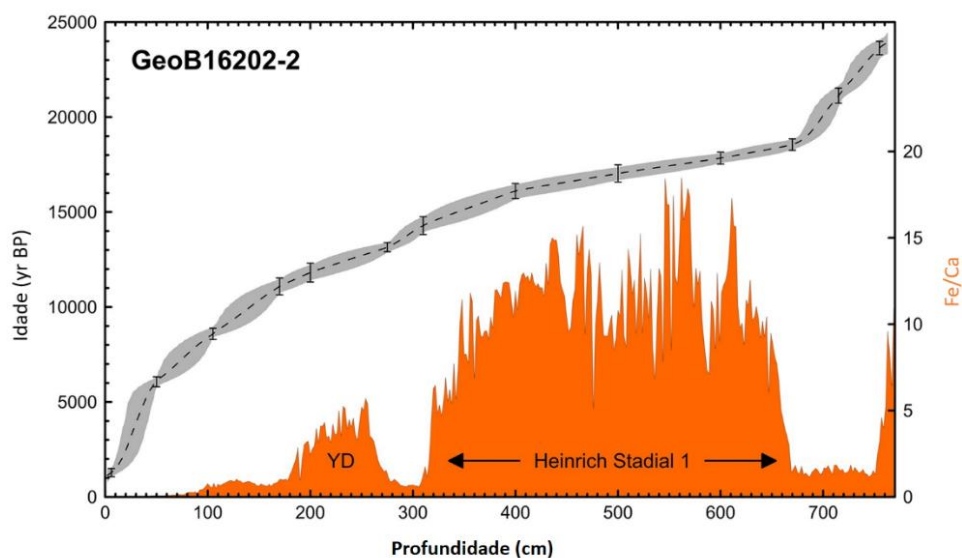


Figura 8 Relação idade-profundidade e razões Fe/Ca não calibradas do testemunho GeoB16202-2. As barras de erro verticais indicam o intervalo de confiança (2σ) das idades calibradas e o sombreado cinza mostra o intervalo de confiança de 95% em torno da média da idade (Mulitza et al., 2017).

4. Materiais e Métodos.

4.1 Extração e separação de lipídios biomarcadores

As extrações lipídicas, separação e análises instrumentais (distribuição molecular e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e hidrogênio (δD)) de *n*-alcanos e ácidos graxos foram realizadas no MARUM (*Center for Marine Environmental Science*), da Universidade do Bremen. A derivatização e análises da fração polar foram realizadas no LabMAM, PUC-Rio. As etapas de análise seguiram o esquema ilustrado na Figura 9.

Um total de 50 amostras de sedimento, amostradas com seringas de plástico de 15mL, com peso seco entre 10-15g ($\pm 0.1\text{mg}$) foram liofilizadas e maceradas para a análise dos lipídios biomarcadores. A extração de lipídios foi realizada utilizando um sistema Extrator de Solvente Acelerado DIONEX (ASE 200) com uma mistura de diclorometano: metanol (9: 1; v/ v, 60mL) como solvente a 100°C e 1000 psi por 5 min (três ciclos). Uma mistura padrão de esqualeno, ácido erúico e 5 α -androstanol foi adicionada a cada amostra antes da extração como padrões sub-rogados.

Os extratos do total de lipídios extraíveis foram evaporados até 1mL em um rotavapor (Buchi®R-300). Após a remoção do enxofre elementar com cobre ativado, os extratos foram reduzidos sob fluxo de N_2 e subsequentemente saponificados por 2h a 85°C com 1mL de KOH (Sigma-Aldrich®, p.a., >90%, 0,1M) em metanol: H_2O (9:1v/v). O pH>12 foi verificado no final do aquecimento. As frações neutras foram recuperadas com 1 mL de hexano (3 vezes) e posteriormente isoladas em três subfrações, contendo respectivamente *n*-alcanos, cetonas e lipídios polares, por cromatografia em coluna (coluna aberta de 6 mm X 4 cm com sílica gel desativada com 1% de H_2O). A fração apolar foi eluída com 4 mL de hexano, as cetonas foram eluídas com 4mL de DCM e a fração polar foi eluída com a mistura DCM: metanol (1: 1. v / v). As recuperações das frações obtiveram uma média de 82% para os *n*-alcanos, 76% para os ácidos graxos e de 55% para *n*-álcoois e esteróis. Os compostos insaturados da fração apolar, que contém os *n*-alcanos, foram removidos por eluição com hexano em coluna aberta de 4cm com sílica revestida com AgNO_3 . O uso de uma coluna de sílica impregnada com AgNO_3 , permite a remoção de compostos insaturados que podem interferir na análise dos *n*-alcanos. Este tipo de método é importante já que permite separar o extrato lipídico com base no número, tipo e posição dos centros insaturados, através da complexação da ligação insaturada com íons prata. (Morris, 1966).

As frações apolar e cetônica foram secas sob fluxo de N_2 e foram dissolvidas em 100 μL de tolueno para posterior análise de *n*-alcanos e cetonas por cromatografia gasosa com

detector de ionização de chama (CG-DIC). Os compostos polares na fração neutra foram derivatizados usando 100 µL de BSTFA (N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetil acetamida) e 250 µL de acetonitrila com aquecimento a 80°C por 1h. Os extratos secos foram dissolvidos em hexano para a determinação de esteróis e *n*-álcoois pela técnica de cromatografia gasosa- acoplada a espectrometria de massas CG/MS.

O resíduo após saponificação foi acidificado pela adição de duas gotas de HCl concentrado e a fração ácida foi extraída três vezes com 1mL de hexano/DCM (4:1, v/v). Os extratos correspondentes aos ácidos graxos foram metilados pela adição de 2 mL de MeOH (com composição isotópica conhecida: $-140,8 \pm 0,8$ ‰ VSMOW e $-55,6 \pm 0,7$ ‰ VPDB) acidificado com duas gotas de HCl concentrado com aquecimento a 50°C por 12 h, para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). Os FAMES foram recuperados da mistura com 1 mL de hexano (3 vezes) e concentrados até secura sob uma vazão suave de N₂. Os extratos secos foram dissolvidos em DCM e passaram por uma coluna de limpeza com 0,5 cm de Na₂SO₄ e 4 cm de sílica gel usando 3mL de DCM. O extrato metilado foi transferido para frascos de 2 mL e foi dissolvido em 100 µL de tolueno antes da determinação por CG-DIC.

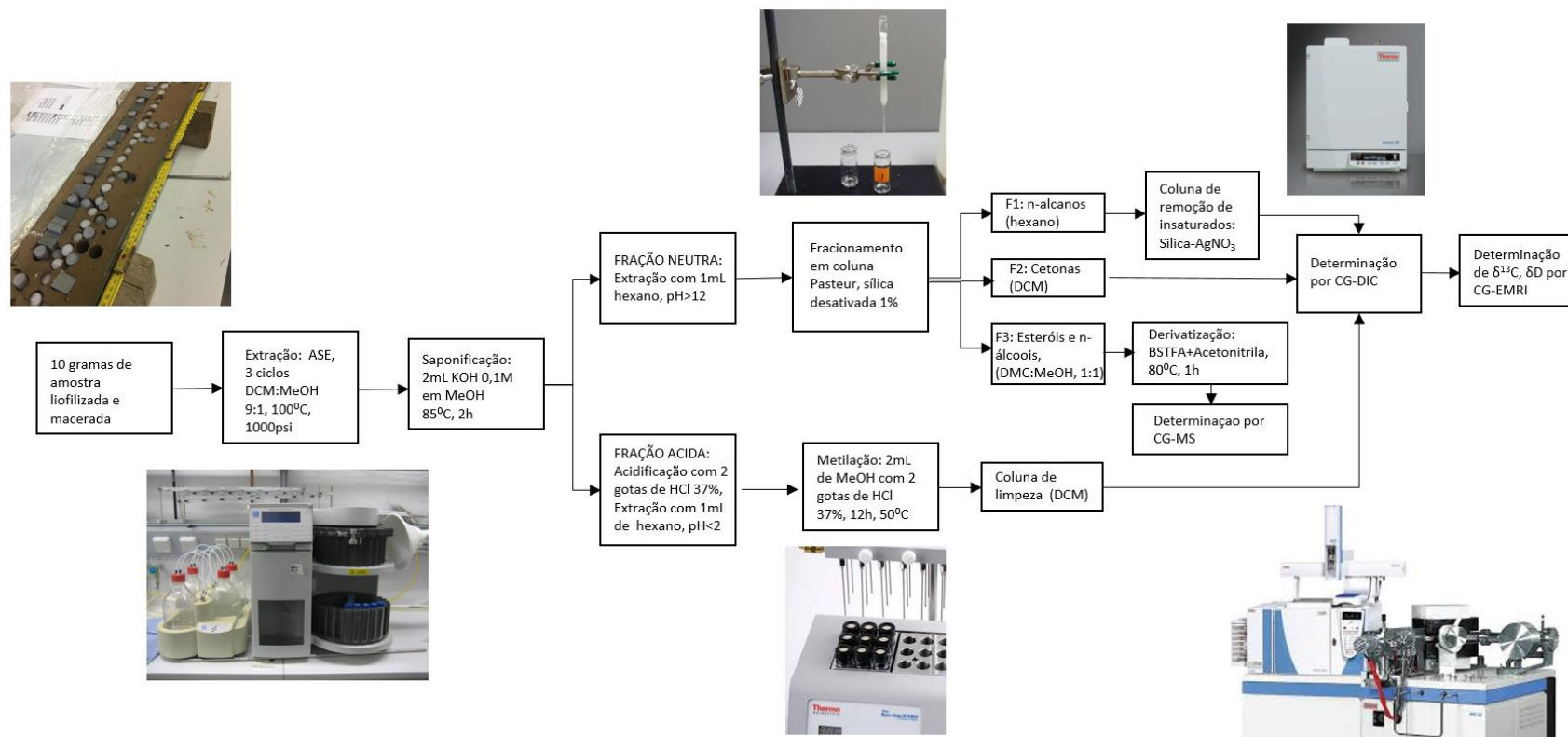


Figura 9 Resumo das etapas analíticas na determinação de concentração e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de lipídios biomarcadores.

4.2 Análises e quantificação de lipídios por CG-DIC e CG-MS

As análises de *n*-alcanos (F1), cetonas (F2) e ácidos graxos (fração acida) foram realizadas usando um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (CG-DIC, Focus da Thermo Fisher Scientific) equipado com uma coluna capilar Rxi-5ms (30m x 0,25mm x 0,25µm) usando hélio como gás de arraste (pureza 99,999%), com um fluxo constante de 1,2 mLmin⁻¹. A temperatura do injetor foi programada para ser constante à 260°C e as injeções (1µL) foram feitas no modo *splitless* com o detector mantido à 280°C. Para análises de *n*-alcanos, a temperatura do forno do CG foi programada a 60°C (mantida por 2min) aumentada em 10°Cmin⁻¹ até 150°C, e então aumentada em 4°Cmin⁻¹ a 320°C e mantida por 12 minutos. A identificação de *n*-alcanos foi baseada no tempo de retenção de padrões injetados cada 6 amostras e a quantificação foi feita pela comparação das áreas dos picos dos compostos com a mistura de padrões externos (C₁₉-C₃₄, 10 µgmL⁻¹) e a recuperação foi avaliada com a área do esqualeno. A fração cetônica (F2) foi injetada no sistema CG-DIC mas os compostos de interesse (C_{37:2}, C_{37:3}) foram ausentes em todas as amostras analisadas. Os ácidos graxos foram determinados usando um programa de temperatura para o GC a partir de 60°C (mantido por 2 min), aumentado de 6°Cmin⁻¹ até 320°C e mantido por 15 min. Os ácidos graxos foram comparados com uma mistura de FAMES (C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, 10µgmL⁻¹) e a recuperação foi avaliada com a área do ácido erúico. A precisão da quantificação do composto é de cerca de 5% com base em múltiplas análises de padrão. Brancos de extração foram processados em paralelo com as amostras e não foram identificados picos que indicaram contaminação.

Tabela 2 Condições Cromatográficas para a análise de *n*-alcanos usando o sistema CG_DIC

Equipamento	Cromatógrafo de Gases com detector de ionização de chama GC-DIC Focus com injetor automático AS 3000 (Thermo Scientific)
Coluna	Coluna Rxi-5ms, 30 m de largura com diâmetro de 0,25 mm e filme de 0,25µm (Agilent JdWGC Columns), Volume de injeção de 1µL
Gases	
Arraste	Hélio (mantido em fluxo constante de 1,2 mLmin ⁻¹)
Detector	Hidrogênio, Ar sintético e Nitrogênio (<i>make-up</i>)
Temperatura	
Injetor	260°C
Detector	280°C
Coluna	Temperatura inicial do forno 60°C (mantida por 2min), rampa de 10°Cmin ⁻¹ até 150°C, rampa de 4°Cmin ⁻¹ a 320 ° C e isoterma por 12 minutos.

Tabela 3 Condições Cromatográficas para a análise de ácidos graxos usando o sistema CG_DIC

Equipamento	Cromatógrafo de Gases com detector de ionização de chama GC-DIC Focus com injetor automático AS 3000 (Thermo Scientific)
Coluna	Coluna Rxi-5ms, 30 m de largura com diâmetro de 0,25 mm e filme de 0,25µm (Agilent JdWGC Columns), Volume de injeção de 1µL
Gases	
Arraste	Hélio (mantido em fluxo constante de 1,2 mLmin ⁻¹)
Detector	Hidrogênio, Ar sintético e Nitrogênio (<i>make-up</i>)
Temperatura	
Injetor	60°C
Detector	280°C
Coluna	60°C (mantido por 2 min), aumentado de 6°Cmin ⁻¹ até 320°C e mantido por 15 min

As análises de esteróis e *n*-álcoois foram realizadas em um sistema de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/MS Trace GC Ultra acoplado ao espectrômetro ISQ, ambos da Thermo Scientific) equipado com uma coluna capilar DB5-ms (30m x 0,25mm x 0,25µm), usando as seguintes condições: i) hélio como gás de arraste (pureza 99,999%) em fluxo constante de 1,0 mLmin⁻¹; ii) temperatura do injetor programada para ser constante em 250°C e injeções (1µL) feitas no modo *splitless*; iii) temperatura inicial do forno a 60°C, rampa de temperatura de 20°Cmin⁻¹ a 220°C e depois de 2°Cmin⁻¹ até 300°C (mantida por 15min); iv) temperatura da fonte de ionização à 220°C. O sistema CG/MS foi operado no modo de ionização de elétrons (EI) -70eV- e varredura completa (*full scan*) (monitorando o intervalo $m/z = 50-650$). Os esteróis e *n*-álcoois foram identificados por comparação dos espectros de massas de padrões, da literatura e da análise qualitativo de íons característicos (m/z 129 ou 215 para esteróis, 103 para álcoois e 217 para o padrão interno). Para fins de quantificação foi utilizada uma curva de calibração com padrões certificados e um padrão interno (5 α -colestano). A recuperação foi avaliada com a concentração de 5 α -androstanol adicionado em cada amostra antes da extração.

Tabela 4 Condições Cromatográficas análise dos esteróis e *n*-álcoois usando o sistema CG/MS

Equipamento	Cromatógrafo de Gases (Trace GC-Ultra) acoplado ao espectrômetro de massas (ISQ) da Thermo Scientific com injetor automático AS 3000.
Coluna	Coluna DB-5ms, 30 m de largura com diâmetro de 0,25 mm e filme de 0,25µm (Agilent JdWGC Columns), Volume de injeção de 1µL
Gases	
Arraste	Hélio (mantido em fluxo constante de 1,0mLmin ⁻¹)
Temperatura	
Injetor	60°C
Fonte e Liner	220°C
Coluna	60°C, rampa de temperatura de 20°Cmin ⁻¹ a 220°C e depois de 2°Cmin ⁻¹ até 300°C (mantida por 15min)

4.3 Determinação de $\delta^{13}\text{C}$ em lipídios por Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas de Razão Isotópica CG-EMRI

A análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de compostos individuais (*n*-alcanos e ácidos graxos) foram realizadas usando um cromatógrafo de gases (Trace GC Ultra), acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica MAT 253 (*Isotope ratio mass spectrometer -IRMS-*, da Thermo Scientific) por meio de uma interface de combustão operada a 1000°C. No sistema CG-EMRI o extrato lipídico é injetado usando um injetor PTV (operando a 45°C), os compostos de interesse são separados por uma coluna capilar e são oxidados a CO_2 por um reator de combustão. As moléculas de CO_2 produzidas no reator da interface são ionizadas pela fonte, defletidas pelo magneto e separadas em feixes de trajetórias diferentes correspondentes as diferentes massas. Coletores tipo Faraday são usados para detectar e medir a intensidade dos sinais das massas 44, 45 e 46.

A separação dos *n*-alcanos e ácidos graxos foi feita em coluna capilar HP-5ms (30m x 0,25mm x 0,25 μm), com hélio como gás carreador (pureza 99,999%), em fluxo constante de 1,2 mLmin⁻¹. A temperatura do injetor foi programada para ser constante à 45°C injetando 2 μL de amostra. A temperatura do CG, para análises de *n*-alcanos, foi programada de 120°C (tempo de espera 3 min), seguido por aquecimento de 5°Cmin⁻¹ até 320°C (tempo de espera 15 min). O programa do forno para análises de ácidos graxos foi de 30°Cmin⁻¹ a 170°C, 2°Cmin⁻¹ a 215°C (tempo de espera 12 min) e 20°Cmin⁻¹ a 320°C (tempo de espera 15 min). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para os compostos individuais foram calibrados injetando pulsos de CO_2 como gás de referência no início e no final de cada análise. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são reportados em per mil (‰) em relação ao padrão VPDB. A geração de íons, discriminação de massas e detecção são controladas automaticamente mediante o software Isodat 3.0. As amostras foram analisadas em duplicata e a mistura padrão de *n*-alcanos foi injetada a cada seis determinações. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ reportados representam uma média de duplicatas com um desvio padrão inferior a 0,5 ‰.

A formação de éster metílico de ácido graxo a partir do ácido graxo envolveu a adição de um carbono de metanol com composição isotópica conhecida por molécula de ácido graxo. A razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ para o metanol, utilizado para derivatizar os ácidos graxos, foi determinada ($-55,6 \pm 0,7$ ‰ VPDB) usando um analisador elementar (EA-Flash, Thermo Scientific) para realizar a correção das composições isotópicas nas amostras metiladas. A composição isotópica do carbono dos ácidos graxos foi corrigida de acordo com equações publicadas previamente (Evans et al., 2003; Mao et al., 2015).

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{FA}} = [(C_{n+1}) \delta^{13}\text{C}_{\text{FAME}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{MeOH}}] / C_n \quad (1)$$

Tabela 5 Condições Cromatográficas para a análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) em n-alcenos e ácidos graxos

Equipamento	Cromatógrafo de Gases GC-Ultra Trace acoplado ao Espectrômetro de massas de razão isotópica MAT 253 (Thermo Scientific) com injetor AS 3000.
Coluna	Coluna HP-5ms, 30 m de largura com diâmetro de 0,25 mm e filme de 0,25 μm (Agilent JdWGC Columns), Volume de injeção de 2 μL
Gases	
Arraste	Helio (mantido em fluxo constante de 1,2 mLmin ⁻¹) Nitrogênio (pneumático) Oxigênio (ativação de reatores)
Temperatura	
Injetor	PTV, 45°C
Coluna	n-alcenos: Temperatura inicial do forno 120°C (tempo de espera 3 min), seguido por aquecimento de 5 ° Cmin ⁻¹ a 320 ° C (tempo de espera 15 min). Ácidos graxos: 30 Cmin ⁻¹ a 170°C, 2°Cmin ⁻¹ a 215°C (tempo de espera 12 min) e 20°Cmin ⁻¹ a 320°C (tempo de espera 15 min).

4.4 Determinação de δD em lipídios por CG-EMRI

As composições δD de ácidos graxos e *n*-alcenos foram medidas usando um cromatografo de gases (GC-TraceUltra da Thermo Scientific), equipado com uma coluna HP-5ms (30m x 0,25mm x 1 μm), acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica (MAT 253 da Thermo Scientific) por meio de um reator de pirólise (operado a 1420 ° C). O programa de temperatura do CG foi semelhante às condições utilizadas para a análise da composição isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$). A precisão da medição foi controlada pela injeção de padrões de composição isotópica conhecida a cada seis medições e pela determinação diária do fator H_3^+ usando H_2 como gás de referência. Os valores do fator H_3^+ apresentaram uma média de 6.2 ppmA⁻¹ durante as determinações. Os valores de δD foram calibrados pelo gás H_2 externo de referência, são reportados em ‰ VSMOW e foram corrigidos considerando o efeito das mudanças no volume global de gelo (Craig, 1961; Schefuß et al., 2005). Todas as amostras foram analisadas em duplicata e os valores relatados representam a média com um desvio padrão inferior a 3‰. O δD dos ácidos graxos foi corrigido considerando a adição do grupo metil de acordo com as equações publicadas (Evans et al., 2003; Chivall et al., 2012).

$$(\text{H}_n + 3)\delta\text{D}_{\text{FAME}} = \text{H}_n\delta\text{D}_{\text{FA}} + \text{H}_n + 3\delta\text{D}_{\text{MeO}} \quad (2)$$

5. Resultados

5.1 Distribuição de *n*-alcanos

A fração alifática foi dominada por *n*-alcanos de cadeia ímpar, especialmente por compostos C₃₁, C₂₉ e C₃₃ (Figura 10a). A concentração total de *n*-alcanos (C₁₉-C₃₅) ao longo do testemunho GeoB16202-2 variou entre 0,09 e 7,84 (± 0.03) $\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 10b). A distribuição de *n*-alcanos mostrou um comportamento unimodal com C₃₁ como o composto mais abundante em todas as amostras (Figura 10a).

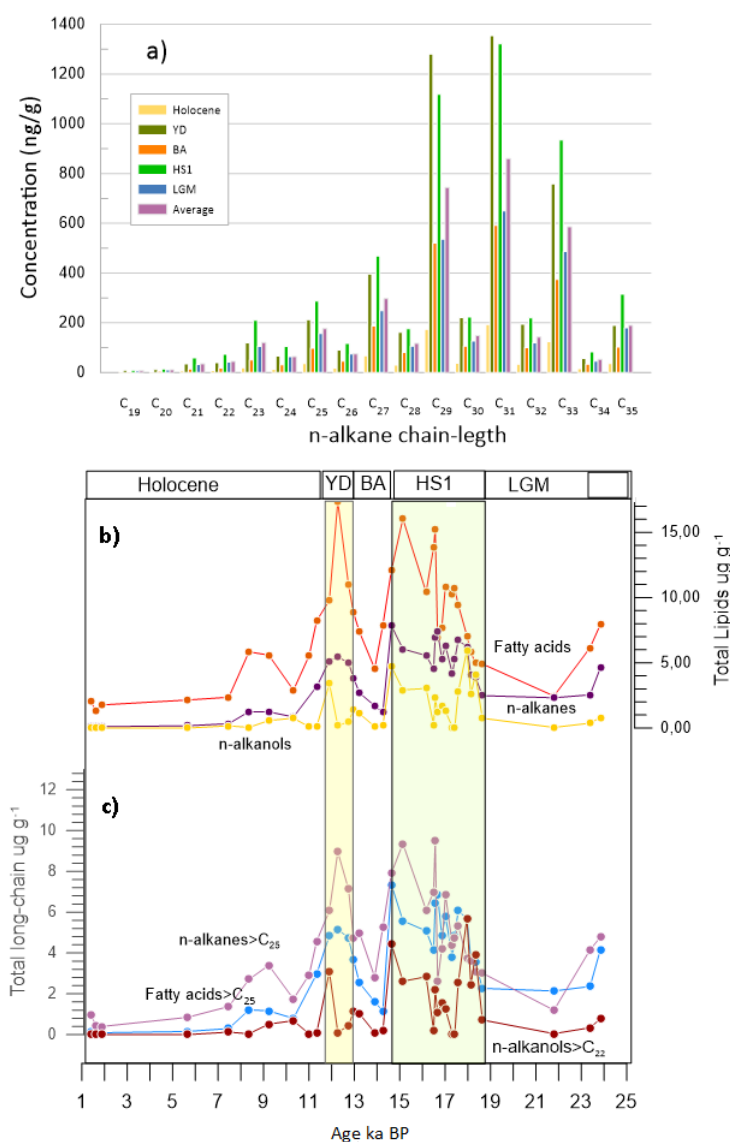


Figura 10 a) Concentração total de *n*-alcanos para o testemunho GeoB16602-2, b) Distribuição temporal de lipídios (ácidos graxos em vermelho, *n*-alcanos em roxo e *n*-álcoois em amarelo), c) Distribuição temporal de lipídios de cadeia longa (ácidos graxos em roxo, *n*-alcanos em azul e *n*-álcoois em vermelho).

Os períodos com máximo registro de hidrocarbonetos alifáticos foram os períodos HS1 (*Heinrich Stadial 1*) e YD (*Younger Dryas*) com concentrações médias totais de 5,74 e 5,20 (± 0.02) μgg^{-1} , respectivamente (Figura 10b). Durante o Último Máximo Glacial (UMG) e o Holoceno, a concentração de *n*-alcanos teve valores quase constantes com médias de 2,99 e 0,52 (± 0.02) μgg^{-1} , respectivamente. Os hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa ($> C_{25}$) representam mais de 85% da abundância total, o que sugere um maior suprimento de matéria orgânica terrestre. As concentrações dos *n*-alcanos de cadeia curta (C_{17} , C_{19} , C_{21}) foram insignificantes, enquanto os *n*-alcanos de cadeia média (C_{23} e C_{25}) mostraram baixas concentrações (aproximadamente 8% da abundância total) a longo de todo o testemunho.

A predominância é quantificada por meio do índice de preferência de carbono (IPC ou CPI *Carbon Predominance Index*). Valores baixos de CPI sugerem forte degradação da matéria orgânica, enquanto valores próximos à unidade indicam contribuições de origem petrogênica, contribuição de microrganismos ou matéria orgânica retrabalhada (Zhou et al., 2005, 2010; Zheng et al., 2007). Os valores de CPI_{27-33} , que variam de 4,10 a 6,03, indicam a predominância de *n*-alcanos de cadeia longa relativamente não degradados derivados de plantas vasculares.

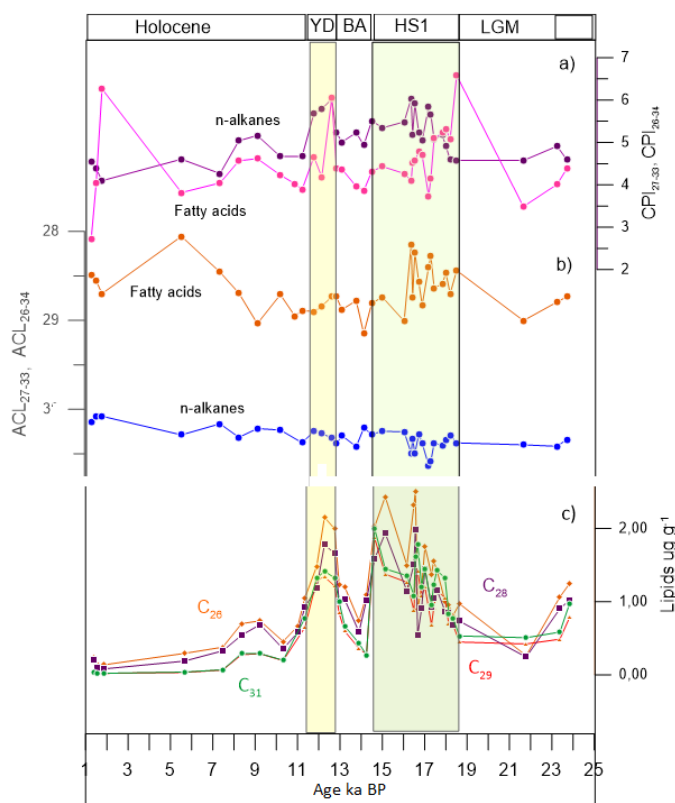


Figura 11 a) CPI para ácidos graxos (rosa) e *n*-alcanos (roxo) de cadeia longa, b) ACL para ácidos graxos (laranja) e *n*-alcanos (azul) de cadeia longa c) Distribuição temporal de compostos mais abundantes de cadeia longa (ácidos graxos C_{26} em laranja e C_{28} em roxo, *n*-alcanos C_{29} em vermelho e C_{31} em verde).

Os valores de CPI_{27-33} durante o UMG e o Holoceno mostraram valores relativamente constantes dentro dos intervalos 4,57-4,91 e 4,10-5,16, respectivamente. As maiores variações no CPI_{27-33} ocorreram no início do evento HS1 (18,3ka AP) até o final do evento YD (11,3ka AP). Durante o HS1 e YD, o CPI_{27-33} apresentou os valores máximos, enquanto no interstadial BA (Bølling–Allerød) os valores do CPI_{27-33} apresentaram uma tendência quase constante e foram próximos a 5,1 (Figura 11a). O comprimento médio da cadeia (ACL_{27-33}) para *n*-alcanos apresentou valores entre 30,08 e 30,63, com maiores variações durante a primeira fase do evento HS1 (18,6-16,7ka AP) (Figura 11b).

A Figura 11c mostra a variação temporal para a concentração dos *n*-alcanos mais abundantes C_{29} e C_{31} . Durante o UMG o *n*-alcano C_{29} apresentou concentrações próximas a $0,54 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$, enquanto o composto mais abundante (C_{31}) apresentou valores relativamente constantes próximos a $0,65 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$. Durante o evento HS1 foram registradas as maiores concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, C_{31} e C_{29} apresentaram concentração média de $1,32 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$ e $1,11 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$, respectivamente. Na primeira fase do HS1 (18,6-16,7ka AP), os *n*-alcanos C_{29} e C_{31} apresentaram uma concentração média de $0,93 (\pm 0,02)$ e $1,15 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$, com concentrações máximas de $1,4 (\pm 0,02)$ e $1,8 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$ em 16,7 ka AP respectivamente. Na segunda fase do HS1 (16,7-14,6ka AP) foi registrada uma diminuição na concentração para valores próximos a $0,90 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$ (16,5ka AP). Posteriormente, foi registrado um aumento gradativo na concentração de C_{29} e C_{31} para valores próximos a $2,00 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$, esses valores máximos marcam o fim do evento em 14,6ka AP. No período BA, o acúmulo de *n*-alcanos diminuiu e C_{29} e C_{31} apresentaram concentrações com valores mínimos de $0,28 (\pm 0,01)$ e $0,27 (\pm 0,01) \mu g g^{-1}$, respectivamente em 14,3ka AP. Em seguida, as concentrações de C_{29} e C_{31} aumentaram para os máximos $1,2 (\pm 0,02)$ e $1,3 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$, marcando o final do evento BA e o início do evento YD. O testemunho sedimentar registra um aumento considerável na concentração de *n*-alcanos durante o evento YD, com C_{31} ligeiramente superior a C_{29} e concentrações próximas a $1,32 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$. O Holoceno foi caracterizado pela menor concentração de *n*-alcanos em geral, os compostos mais abundantes foram C_{31} e C_{29} com concentrações relativamente constantes e próximas a $0,18 (\pm 0,01) \mu g g^{-1}$. O testemunho registrou uma diminuição no acúmulo de hidrocarbonetos alifáticos no início do Holoceno e voltou a valores próximos a $0,29 (\pm 0,02) \mu g g^{-1}$ em 9,23ka AP. O cromatograma na Figura 12a mostra o perfil típico de *n*-alcanos para as amostras analisadas.

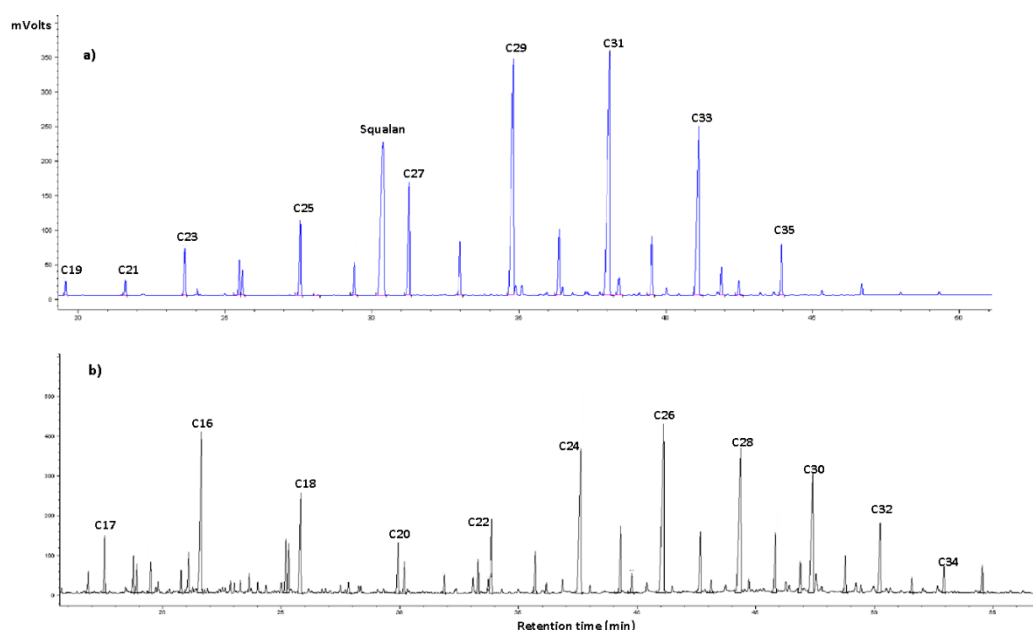


Figura 12 (a) Cromatograma típico da fração apolar analisada por CG-DIC (Amostra correspondente à 12,7ka AP, 252 cm). e (b) Cromatograma típico da fração de ácidos graxos analisada por CG-DIC (Amostra correspondente à 12,7ka AP, 252 cm). Os números indicam o comprimento da cadeia dos compostos.

5.2 Distribuição de ácidos graxos

A concentração total de ácidos graxos registrada pelo testemunho varia entre $1,31(\pm 0.02)$ e $17,34(\pm 0.05) \mu\text{gg}^{-1}$ (Figura 13a). Os ácidos graxos são mais abundantes em comparação aos *n*-alcanos. A concentração total de ácidos graxos de cadeia longa ($> C_{24}$, Figura 10c) apresentou valores entre $0,40(\pm 0.02)$ e $9,50(\pm 0.04) \mu\text{gg}^{-1}$ e abundâncias relativas entre 23 e 68%, sendo o C_{26} o composto mais abundante. Os ácidos graxos de cadeia curta ($< C_{22}$, Figura 13a) apresentaram concentrações na faixa de $0,54(\pm 0.02)$ a $5,37(\pm 0.03) \mu\text{gg}^{-1}$ e abundâncias relativas entre 18 e 43%, sendo C_{16} o composto mais abundante. Os compostos de cadeia média (C_{22-24}) apresentaram abundâncias relativas entre 11 e 35%. Os ácidos C_{26} , C_{24} , C_{16} e C_{28} foram os ácidos graxos mais abundantes com uma abundância relativa média de 15%, 13%, 13% e 12%, respectivamente. A Figura 12b mostra um perfil cromatográfico típico dos ácidos graxos do núcleo sedimentar. A distribuição dos ácidos graxos apresentou comportamento quase bimodal para todas as amostras analisadas, revelando predomínio de compostos de cadeia par com valores máximos para os compostos C_{16} e C_{26} (Figura 13a). O perfil de ácidos graxos exibe uma concentração significativa de compostos de cadeia curta e média (C_{16} , C_{18} , C_{24}), enquanto os ácidos C_{26} e C_{28} representam os compostos de cadeia longa mais abundantes.

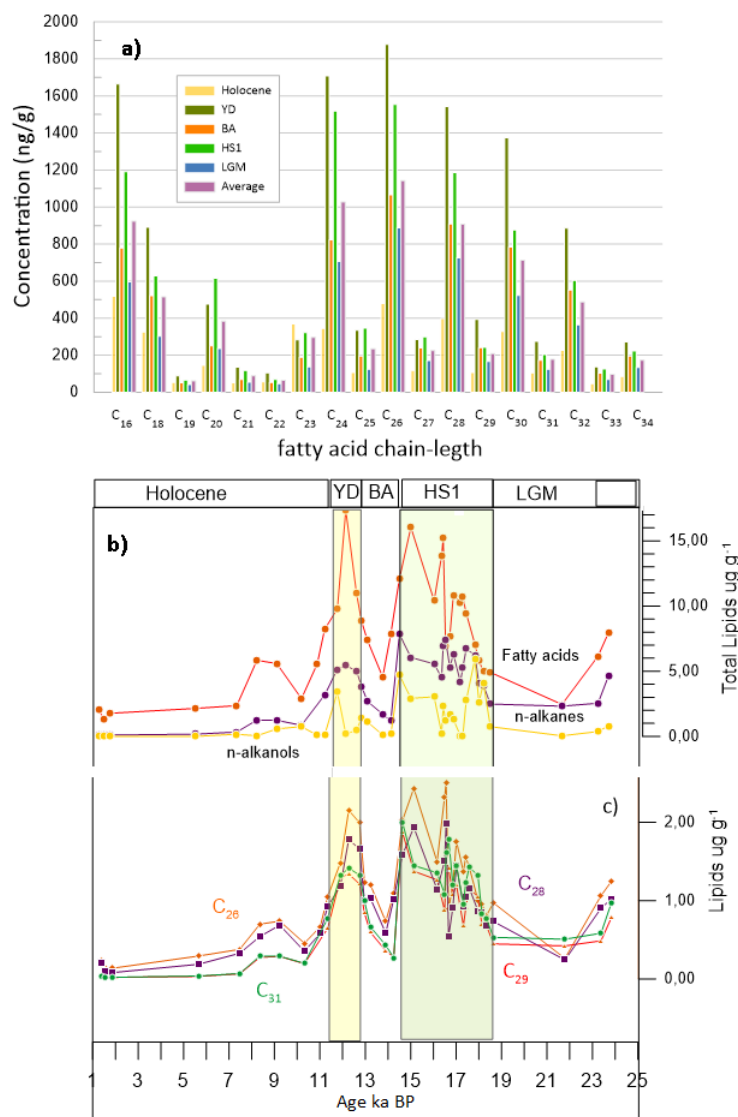


Figura 13 a) Concentração total de ácidos graxos para o testemunho GeoB16602-2, b) Distribuição temporal de lipídios (ácidos graxos em vermelho, *n*-alcanos em roxo e *n*-álcoois em amarelo), c) Distribuição temporal de compostos mais abundantes de cadeia longa (ácidos graxos C₂₆ em laranja e C₂₈ em roxo, *n*-alcanos C₂₉ em vermelho e C₃₁ em verde).

O índice CPI₂₆₋₃₂ (Figura 11a) para ácidos graxos apresentou valores que variam de 2,72 a 6,58. Os valores máximos do índice ocorreram no início do evento HS1 (6,58) e em 1,8ka AP (6,26). O CPI₂₆₋₃₂ não está correlacionado com o índice CPI₂₇₋₃₃ dos *n*-alcanos (coeficiente de Pearson $r = -0,005$, Tabela 11) e apresentou variações significativas não registradas pelo CPI dos *n*-alcanos (Figura 11a). O ACL₂₆₋₃₄ dos ácidos graxos varia entre 28,05 e 29,15 e apresenta variações significativas durante a primeira fase do evento HS1. A partir de 9.0ka AP o ACL₂₆₋₃₄ apresentou uma migração até seu menor valor (28.05) em 6.5ka AP.

De acordo com a variabilidade temporal dos ácidos graxos de cadeia longa (C_{26} e C_{28}), na Figura 13c, é possível verificar um comportamento semelhante ao perfil de concentração dos *n*-alcanos C_{29} e C_{31} (coeficientes de Pearson: C_{26} - C_{29} 0,83, C_{26} - C_{31} 0,81, C_{28} - C_{29} 0,82, C_{28} - C_{31} 0,79, Tabela 11, correlação positiva com $\alpha=0.05$). Os períodos com maior concentração de ácidos graxos correspondem aos eventos YD e HS1. No início do UMG, as concentrações de ácidos graxos (C_{26} e C_{28}) diminuíram para valores próximos a $0,25(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$ concluindo o período com valores próximos a $0,85(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$, este último aumento no acúmulo de lipídios caracteriza o início do evento HS1. As concentrações de C_{26} e C_{28} apresentaram seus valores máximos ($2,50\pm 0.03$ e $2,00\pm 0.03 \mu\text{gg}^{-1}$, respectivamente) em 16,6 ka AP seguido de redução para $0,90(\pm 0.2)$ e $0,50(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$ em 16,7ka AP. O início do interstadial BA foi marcado por um declínio significativo na concentração de ácidos graxos para valores próximos a $0,66 (\pm 0.03) \mu\text{gg}^{-1}$, com aumento gradativo ao longo do período até o início do evento YD, onde as concentrações foram próximas a $2,00(\pm 0.02)$ e $1,70(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$ (para C_{26} e C_{28} , respectivamente). Durante o evento YD, as concentrações de C_{26} e C_{28} aumentaram para $2,20(\pm 0.02)$ e $1,80(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$ (em 12,3ka AP) e subsequentemente diminuíram até o início do Holoceno (11,3ka AP, $1,1(\pm 0.03)$ e $0,93(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$). Neste último período, as concentrações de C_{26} e C_{28} permanecem relativamente constantes com valores próximos a $0,40(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$. Os ácidos graxos de cadeia curta mais abundantes (C_{16} e C_{18}) mostraram uma variabilidade temporal semelhante aos ácidos graxos de cadeia longa (correlações de Pearson C_{16} - C_{26} = 0,84, C_{16} - C_{28} = 0,80, C_{18} - C_{26} = 0,80, C_{18} - C_{28} = 0,77, correlação positiva com $\alpha=0.05$, Tabela 11). O C_{16} apresentou concentrações que variaram de $0.28(\pm 0.02)$ a $2.61(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$, enquanto o C_{18} apresentou concentrações entre $0.18(\pm 0.02)$ - $1.43(\pm 0.04) \mu\text{gg}^{-1}$.

5.3 Distribuições de esteróis e *n*-álcoois

A concentração total de *n*-álcoois (C_{14} - C_{32}) ao longo do testemunho varia entre $0,03(\pm 0.01)$ e $5,95(\pm 0.04) \mu\text{gg}^{-1}$. A fração polar foi dominada por *n*-álcoois de cadeia par, sendo os compostos mais abundantes C_{26} , C_{24} e C_{28} . A distribuição de *n*-álcoois mostrou um comportamento unimodal com C_{26} ligeiramente mais abundante em todas as amostras (Figura 14a). Os *n*-álcoois foram os lipídios biomarcadores menos abundantes. Os períodos de maior concentração de *n*-álcoois foram HS1 e YD com concentrações médias totais de $2,70(\pm 0.02)$ e $1,50(\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$, respectivamente (Figura 14b). Durante o UMG e o Holoceno, a concentração de *n*-álcoois mostrou uma baixa concentração com médias de $0,60(\pm 0.02)$ e $0,40 (\pm 0.02) \mu\text{gg}^{-1}$, respectivamente. Os *n*-álcoois de cadeia longa ($>C_{22}$) representam mais de 90% da abundância total, o que sugere uma maior contribuição de matéria orgânica terrestre. A menor contribuição dos *n*-álcoois de cadeia curta indica menor aporte de algas e bactérias. A baixa concentração dos esteróis (Tabela 8 e 9), com valores

variando de $0,08(\pm 0,02)$ a $1,56(\pm 0,03) \mu\text{g g}^{-1}$) sugere menores aportes marinho e de MO recente. Apenas o taraxerol, comumente associado a plantas terrestres superiores, e o 1,15-diol C_{30} , freqüentemente relatado em ambientes marinhos e de água doce, estão presentes em concentrações significativas.

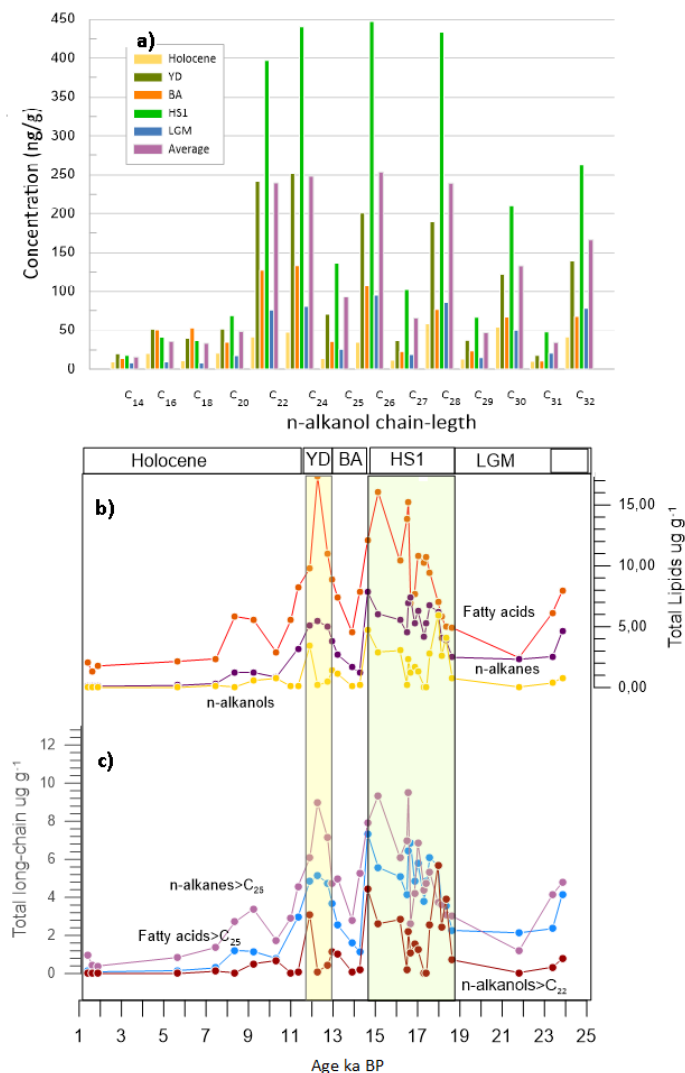


Figura 14 a) Concentração total de *n*-álcoois para o testemunho GeoB16602-2, b) Distribuição temporal de lipídios (ácidos graxos em vermelho, *n*-alcanos em roxo e *n*-álcoois em amarelo), c) Distribuição temporal de lipídios de cadeia longa (ácidos graxos em roxo, *n*-alcanos em azul e *n*-álcoois em vermelho).

5.4 Composição isotópica de carbono de *n*-alcanos e ácidos graxos de cadeia longa.

As composições isotópicas de carbono de biomarcadores orgânicos têm sido comumente usadas em uma variedade de investigações ecológicas e paleoambientais (Yamada and Ishiwatari, 1999; Tolosa et al., 1999; Brincat et al., 2000; Schefuß et al., 2003, 2005; Ratnayake et al., 2006; Aichner et al., 2010; Vogts et al., 2012; Garcin et al., 2014; Hyun

et al., 2015; Nory and Sachse, 2018). O $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos de cadeia longa, preservados no meio marinho, permite inferir alterações na vegetação continental, neste contexto é interessante estudar o comportamento da composição isotópica do carbono dos ácidos graxos de cadeia longa homólogos. Foi analisada a composição isotópica de carbono dos *n*-alcanos mais abundantes (C_{29} e C_{31}) e dos ácidos graxos homólogos (C_{26} e C_{28}). O *n*-alcano C_{29} mostrou valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-28,3(\pm 0,2)$ e $-33,2(\pm 0,2)$ ‰ VPDB, enquanto o C_{31} variou de $-27,3(\pm 0,2)$ a $-32,8(\pm 0,2)$ ‰ VPDB (Figura 15). Os valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ correspondem à última fase do evento HS1 e ao período YD, enquanto os valores mais positivos foram registrados durante o UMG e no Holoceno (1,5ka AP). Durante o UMG, os valores $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos de cadeia longa foram quase constantes e com valores próximos a $-29,5(\pm 0,2)$ ‰ VPDB, C_{29} apresentou valores mais negativos (faixa de $-29,8(\pm 0,2)$ a $-30,5(\pm 0,1)$ ‰ VPDB) em comparação com os valores de C_{31} (entre $-28,4(\pm 0,2)$ e $-29,7(\pm 0,2)$ ‰ VPDB). No início do evento HS1, a composição isotópica de carbono registrou uma queda progressiva para valores mínimos próximos a $-33,0(\pm 0,2)$ ‰ VPDB. O valor $\delta^{13}\text{C}$ de C_{29} diminuiu de $-29,7(\pm 0,2)$ para $-33,2(\pm 0,1)$ ‰ VPDB, enquanto C_{31} experimentou uma queda semelhante de $-28,6(\pm 0,2)$ para $-32,8(\pm 0,1)$ ‰ VPDB. A transição entre o evento HS1 e BA é caracterizada por um aumento abrupto de $\delta^{13}\text{C}$ para valores próximos a $-30,5(\pm 0,1)$ ‰ VPDB com uma queda progressiva subsequente, durante o período interstadial, para $-33,0(\pm 0,1)$ ‰ VPDB. Neste período, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de C_{29} e C_{31} apresentaram valores semelhantes (valores de $\delta^{13}\text{C}_{29}$ levemente mais negativos). No evento YD, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de C_{29} e C_{31} estabilizam em torno da média de $-32,5(\pm 0,2)$ ‰ VPDB com $\delta^{13}\text{C}_{29}$ ligeiramente mais negativo. A transição para o Holoceno é caracterizada por um aumento significativo nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos para valores próximos a $-30,0(\pm 0,2)$ ‰ VPDB. Durante o Holoceno tardio e até aproximadamente 8,5ka AP, os valores diminuem para $-31,0(\pm 0,1)$ ‰ VPDB com um aumento gradual posterior até valores próximos de $-28,0(\pm 0,2)$ ‰ VPDB. Durante o Holoceno, $\delta^{13}\text{C}_{29}$ apresentou valores que variaram de $-28,3(\pm 0,2)$ a $-31,4(\pm 0,1)$ ‰ VPDB, enquanto $\delta^{13}\text{C}_{31}$ apresentou valores entre $-27,3(\pm 0,2)$ e $-30,7(\pm 0,1)$ ‰ VPDB.

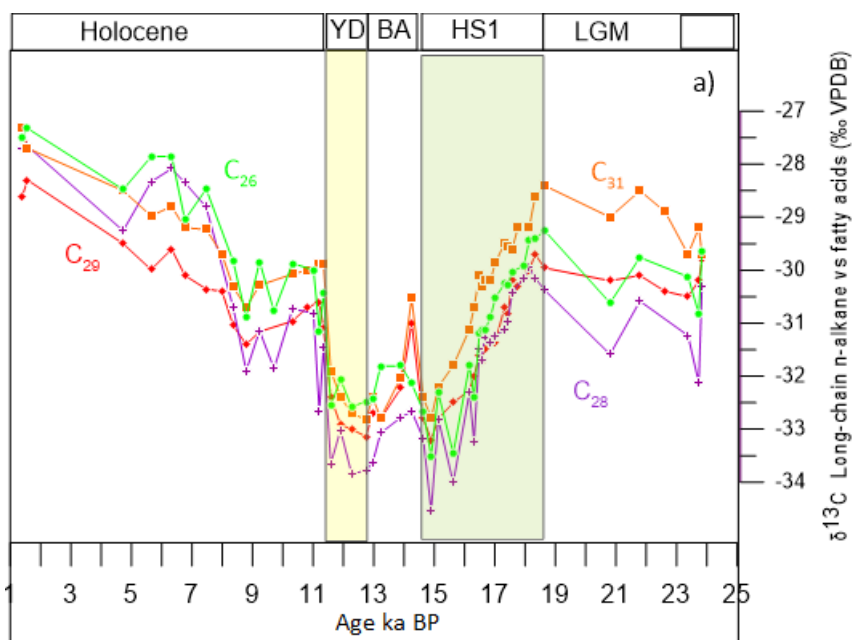


Figura 15 Composição isotópica de carbono para os lipídios de cadeia longa (ácidos graxos C26 em verde e C28 em roxo, e *n*-alcanos C29 em vermelho e C31 em laranja) (Dados previamente publicados por Mulitz et al., 2017, ver Tabela 10).

No UMG, o $\delta^{13}\text{C}$ dos ácidos graxos C_{26} e C_{28} seguiram a mesma tendência dos *n*-alcanos com valores mais negativos (média de $-30,5(\pm 0,2)$ e $-31,0(\pm 0,1)$ ‰ VPDB, respectivamente). O início do evento HS1 é marcado pela queda progressiva nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{26-28}$ para $-33,5(\pm 0,1)$ ‰ VPDB. Na segunda fase do HS1 (a partir de 16,6 ka AP), o $\delta^{13}\text{C}$ dos compostos C_{26} e C_{28} apresentou variações significativas, não registradas pelos *n*-alcanos, atingindo valores mais negativos (em torno da média de $-34,0(\pm 0,2)$ ‰ VPDB). O início do interstadial BA foi marcado por um aumento nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ para ácidos graxos (até $-32,0(\pm 0,2)$ ‰ VPDB), porém esse aumento foi menos intenso em comparação com o sinal dos homólogos *n*-alcanos. No evento BA, as composições de isótopos de carbono foram mais constantes e próximas de $-32,5(\pm 0,1)$ ‰ VPDB e o início do YD foi registrado com uma leve queda com valores médios próximos de $-33,0(\pm 0,2)$ ‰ VPDB. Novamente, durante o Holoceno foi registrado um aumento gradual no sinal de $\delta^{13}\text{C}$ para valores próximos a $-28,0(\pm 0,2)$ ‰ VPDB. O ácido graxo C_{28} foi o composto mais depletido em ^{13}C até o início do Holoceno, enquanto o *n*-alcano C_{31} foi o mais enriquecido em ^{13}C até o início do evento BA.

Durante os eventos YD e HS1 o $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos de cadeia longa apresentou os valores mais negativos. No UMG, as composições de isótopos de carbono são mais enriquecidas em ^{13}C com uma média semelhante ao Holoceno ($-29,5 \pm 0,1$ ‰ VPDB), porém durante o UMG os valores tiveram um comportamento quase constante, enquanto no Holoceno o

$\delta^{13}\text{C}$ apresentou uma excursão até valores mais positivos ao longo do período. As composições isotópicas médias nos eventos YD e HS1 indicaram uma vegetação predominante de plantas C3 ($-32,5(\pm 0,2)$ e $-32,0(\pm 0,2)$ ‰ VPDB respectivamente). O testemunho não registrou nenhuma evidência de população de plantas C4 durante os últimos 23ka AP.

Durante o Holoceno foi registrado um maior enriquecimento em ^{13}C de acordo com o sinal dos ácidos graxos em comparação aos *n*-alcanos. Os coeficientes de Pearson foram determinados para avaliar a correlação entre $\delta^{13}\text{C}$ dos hidrocarbonetos alifáticos e $\delta^{13}\text{C}$ dos ácidos graxos. Os resultados da Tabela 11 ($r > 0,88$, $\alpha = 0,05$) confirmam a correlação positiva entre a composição isotópica do carbono dos *n*-alcanos de cadeia longa e a composição dos ácidos graxos de cadeia longa. Novamente, os valores mais negativos para ácidos graxos coincidem com os eventos YD e HS1 (segunda fase) considerados como os períodos mais úmidos.

5.5 Composição isotópica de hidrogênio de *n*-alcanos e ácidos graxos de cadeia longa

A composição isotópica de hidrogênio das ceras epicuticulares se tornou uma ferramenta útil em estudos sobre ciclo hidrológico. Estudos mostram que a composição isotópica δD de lipídios pode ser usada como *proxy* de precipitação (Sachse et al., 2004, 2012; Schefuß et al., 2005; Li et al., 2009; Seki et al., 2012; Collins et al., 2013; Leider et al., 2013; Häggi et al., 2016; Vogts et al., 2016; Crivellari et al., 2018). O δD do *n*-alcano C_{29} apresentou valores que variaram de $-115(\pm 2)$ a $-159(\pm 2)$ ‰ SMOW, enquanto o C_{31} variou entre $-127(\pm 2)$ e $-163(\pm 3)$ ‰ SMOW. Ao longo de todo o testemunho, o composto C_{29} apresentou valores mais positivos em comparação com o *n*-alcano C_{31} . No início do UMG (Figura 16), o δD de C_{29} apresentou valores próximos a $-130(\pm 2)$ ‰ SMOW e diminuiu gradualmente para $-141(\pm 2)$ ‰ SMOW marcando o início do evento HS1, C_{31} teve uma excursão semelhante à valores mais negativos (-148 ± 2 ‰ SMOW). Durante a primeira fase do evento HS1, o δD dos *n*-alcanos C_{29} e C_{31} apresentou variações abruptas entre os valores de $-131(\pm 2)$ e $-163(\pm 2)$ ‰ SMOW. Em 15,6ka AP, o δD aumentou progressivamente ao longo de um período de quase mil anos para valores próximos a $-130(\pm 2)$ ‰ SMOW. No evento BA, o δD diminuiu gradualmente para valores próximos a $-150(\pm 3)$ ‰ SMOW, enquanto no YD a média de δD dos *n*-alcanos C_{29} e C_{31} foi de $-146(\pm 2)$ ‰ SMOW. No início do Holoceno, o δD de C_{29} aumentou para $-129(\pm 2)$ ‰ SMOW, teve uma média de $-140(\pm 2)$ ‰ SMOW até 6,8ka AP e mostrou um aumento gradual para o valor mais ^{13}C -enriquecido no registro ($-115(\pm 2)$ ‰ SMOW). C_{31} teve um δD médio de $-145(\pm 2)$ ‰ SMOW até 4,7ka AP e no final do Holoceno apresentou o valor mais positivo ($-127(\pm 2)$ ‰ SMOW em 1,6ka AP).

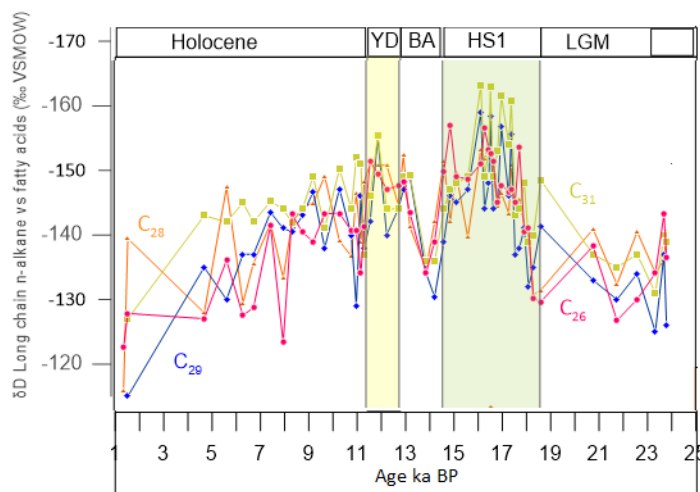


Figura 16 Composição isotópica de hidrogênio para os lipídios de cadeia longa (ácidos graxos C26 em rosa e C28 em laranja, e *n*-alcanos C29 em azul e C31 em verde (Dados previamente publicados por Mulitza et al., 2017, ver Tabela 10).

Os ácidos graxos mostraram composições isotópicas δD variando de $-116(\pm 2)$ a $-157(\pm 3)$ ‰ SMOW (C_{26} , $-116(\pm 2)$ a $-154(\pm 3)$; C_{28} , $-123(\pm 2)$ a $-157(\pm 3)$ ‰ SMOW). Na primeira fase do UMG (Figura 16), os ácidos C_{26} e C_{28} apresentaram valores de δD semelhantes aos valores de δD dos *n*-alcanos, porém no início do evento HS1 apresentaram valores mais ^{13}C -depletidos e próximos a $-130(\pm 2)$ ‰ SMOW. No HS1, C_{26} e C_{28} apresentaram um δD médio próximo a $-147(\pm 2)$ ‰ SMOW com menos flutuações em relação aos *n*-alcanos. Durante o evento BA, os valores δD dos ácidos graxos tiveram uma tendência semelhante aos valores δD dos *n*-alcanos, no início menos ^{13}C -depletidos com uma queda progressiva até o início do evento YD (valores médios próximos a $-144(\pm 1)$ ‰ SMOW). No YD, os valores de δD estabilizaram em torno de $-149(\pm 2)$ ‰ SMOW. No Holoceno, os valores de δD apresentaram maior dispersão com mínimo de $-148(\pm 2)$ e máximo de $-116(\pm 2)$ ‰ SMOW, o Holoceno foi o período em que os valores de ácidos graxos foram menos coincidentes em relação aos *n*-alcanos. De acordo com os coeficientes de Pearson, calculados para avaliar a correlação entre δD dos *n*-alcanos e δD dos ácidos graxos e reportados na Tabela 11 ($r^2=0,48 - 0,60$, $\alpha=0.05$), é possível confirmar uma correlação positiva entre a composição isotópica do hidrogênio de os *n*-alcanos e o δD de ácidos graxos.

6. Discussão

6.1 Abundância e distribuição de lipídios: *n*-alcanos e ácidos graxos

De acordo com o perfil de *n*-alcanos mostrando a predominância de compostos de cadeia ímpar (Figura 10a), é possível verificar baixas quantidades de homólogos de cadeia curta (C_{17-20}), indicando contribuições menores de *n*-alcanos de algas e bactérias (Cranwell et al., 1987; Volkman et al., 1998) e pequenas contribuições de *n*-alcanos C_{23} e C_{25} que são típicos de plantas submersas e flutuantes, especialmente *Sphagnum* (Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000; Aichner et al., 2010). A predominância de *n*-alcanos de cadeia longa registrada pelo testemunho GeoB16202-2 indica um maior aporte terrestre (Meyers, 2003; Zhao et al., 2003; Eglinton and Eglinton, 2008). Uma vez que os ácidos graxos são mais sensíveis à alteração e degradação do que outros tipos de biomarcadores lipídicos, eles podem ser usados como indicadores da MO retrabalhada nas sequências sedimentares (Meyers and Ishiwatari, 1993; Leeuw et al., 1995), bem como marcadores de produção primária e disponibilidade de nutrientes (Jones et al., 2008; Li et al., 2009; El-Karim et al., 2016; Heinzelmann et al., 2018). É geralmente aceito que os ácidos graxos de cadeia curta C_{16} e C_{18} são onipresentes em plantas aquáticas e terrestres como os principais compostos nas membranas celulares (Volkman et al., 1998; Ficken et al., 2000; Seki et al., 2012; Mao et al., 2015), enquanto os ácidos graxos de cadeia longa C_{26-30} são originados principalmente de plantas terrestres (Li et al., 2009; Kusch et al., 2010; Fang et al., 2014). Todas as amostras do testemunho GeoB16202-2 mostraram uma contribuição importante de ácidos graxos C_{26} e C_{28} diagnósticos da origem terrestre. A abundância de ácidos graxos de cadeia curta e média $C_{16-C_{22}}$ é usada como indicador de entrada autóctone (algas e bactérias) ou de alterações pós-deposicionais da entrada alóctone original. A presença dos ácidos graxos C_{17} (Figura 12b, Tabela 7) e os insaturados $C_{16:1}$ e $C_{18:1}$ (não quantificados) também sugere uma possível atividade bacteriana. Em contraste, os ácidos C_{26} e C_{28} parecem ser compostos mais bem preservados e mais representativos da MO original. Sua dominância ao longo do testemunho sedimentar pode indicar a preservação preferencial em relação aos ácidos graxos de cadeia curta, ou a dominância de matéria orgânica de origem terrestre ao longo da maior parte da história de deposição.

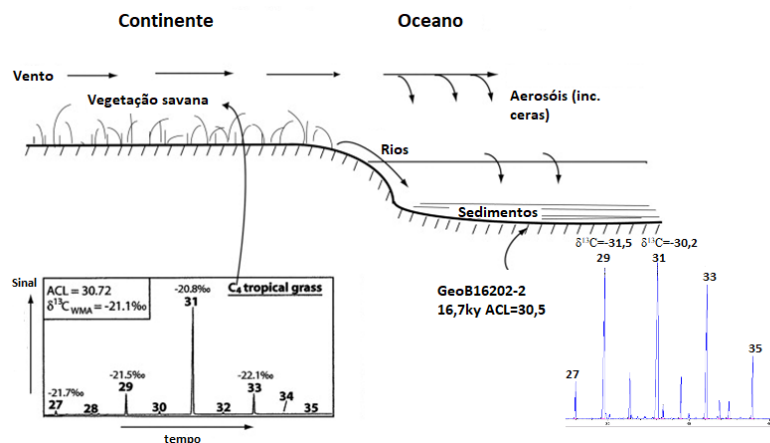


Figura 17 Ilustração sobre a origem de lipídios terrestres em sedimentos marinhos. Adaptado de Eglinton and Eglinton, 2008, mostrando um cromatograma CG-DIC dos *n*-alcanos típico do testemunho GeoB16202-2 (amostra correspondente ao evento HS1).

O índice CPI é usado para reconstruir as condições paleoclimáticas e paleoambientais, incluindo temperatura, umidade e fontes dominantes de lipídios (Pancost and Boot, 2004; Zhou et al., 2005; Zheng et al., 2007; Bush and McInerney, 2013a). Hidrocarbonetos de origem vegetal terrestre mostram uma predominância de cadeia ímpar e um índice de CPI entre 5 a 10, sendo assim valores mais altos de CPI sugerem maior contribuição terrestre (Cranwell et al., 1987; Pancost and Boot, 2004; Zhou et al., 2005). Os valores de CPI_{27-33} variaram entre 4,1 e 6,03, indicando que os *n*-alcanos de cadeia longa foram derivados principalmente de plantas superiores terrestres e são relativamente não degradados. Zhou et al., 2005 empregou o índice CPI de *n*-alcanos e FAs como um *proxy* para mudança relativa de paleotemperatura. A reconstrução paleoclimática via CPI deriva da variação da diagênese e das taxas de degradação com as condições climáticas. Os valores de CPI aumentam quando condições mais frias e secas minimizam a diagênese, e diminuem sob condições mais quentes e úmidas (Zheng et al., 2007; Ouyang et al., 2015). De acordo com a Figura 11a, contrário ao sinal relativamente constante do CPI_{27-33} com valores mais altos durante eventos frios, os valores do CPI_{26-32} apresentam variações abruptas no início dos eventos HS1 e YD. Da mesma forma, o CPI_{26-32} apresentou valores altos incomuns para as amostras mais recentes. Esta última mudança abrupta no CPI_{26-32} durante o Holoceno não foi registrada pelo CPI_{27-33} . Valores elevados de CPI_{26-32} podem indicar uma preservação excepcionalmente boa dos ácidos biomarcadores originais de plantas ou a substituição de ácidos primários por ácidos secundários formados após a deposição (Zhou et al., 2010). A dominância dos ácidos C_{16} e C_{18} e a correspondente baixa concentração ou ausência dos ácidos graxos de cadeia longa ímpar (Tabela 7, à 1,8 ka AP) no topo do registro, sugere que uma parte dos FAs pode ser derivada de síntese pós-deposicional secundária a partir de ácidos vegetais primários (Zhou et al., 2010; Fang et al., 2014; Ren et al., 2016).

As diferenças nas distribuições de *n*-alcanos e FAs de cadeia curta refletem uma combinação de degradação biológica gerando ácidos de cadeia curta nos sedimentos e provavelmente substituição parcial dos FAs originalmente depositados por compostos secundários. Em contraste, as concentrações de *n*-alcanos e de FAs de cadeia longa têm menos probabilidade de diminuir pela degradação e provavelmente não serão substituídas por contribuições biológicas. O perfil de FAs sugere que a MO da maioria das amostras de sedimentos veio principalmente de uma mistura entre entradas terrígenas e marinhas (algas e bactérias). No entanto, a distribuição de *n*-alcanos sugere que a MO no núcleo do sedimento veio principalmente de entradas terrestres. As diferenças entre os resultados podem ser devidas aos vários mecanismos de degradação que afetam diferentes biomarcadores ou a uma fonte específica de um determinado biomarcador; portanto, deve-se ter cuidado ao usar um único biomarcador como um indicador da natureza da MO (Fang et al., 2017). A dominância de cadeia curta nos sedimentos analisados, em que os *n*-alcanos registram as principais contribuições de lipídios de plantas terrestres, indica que ocorreu a utilização biológica e a ressíntese dos ácidos graxos mais reativos.

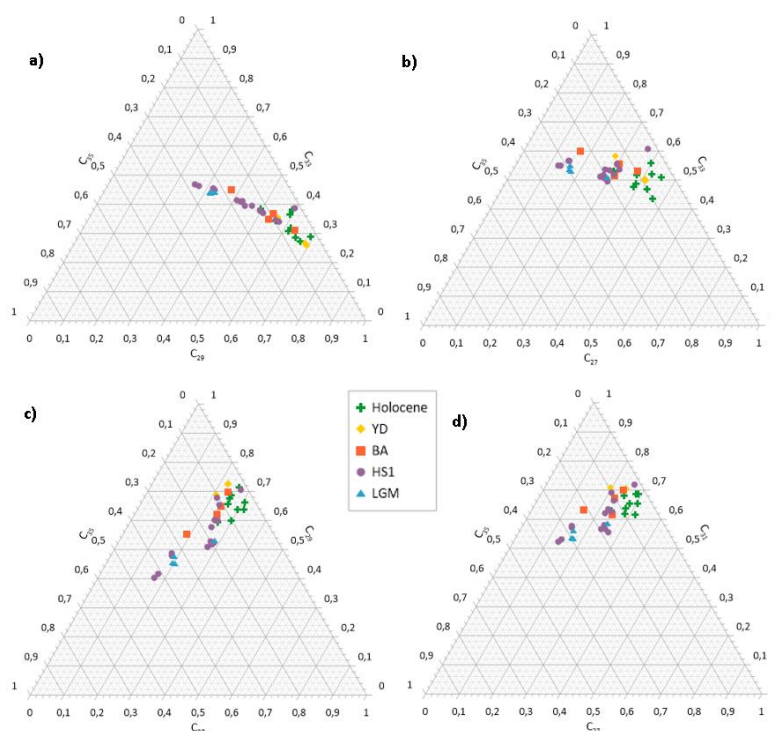


Figura 18 Diagramas ternários para os *n*-alcanos de cadeia longa do testemunho GeoB16202-2, a) C35, C33, C29 b) C35, C33, C27 c) C35, C29, C27 e d) C35, C31, C27.

Diagramas ternários foram traçados para estimar as mudanças nas fontes durante os períodos principais. A Figura 18 mostra os diagramas ternários dos *n*-alcanos de cadeia longa com menor sobreposição e que confirmam mais abundância de *n*-alcanos C₃₃ e C₃₅ durante

os eventos UMG e HS1. Este suprimento maior de compostos C_{33} e C_{35} pode sugerir uma ligeira adaptação das folhas a períodos mais frios. As plantas C_4 sintetizam cadeias mais longas para proteger as folhas do estresse ambiental (Meyers and Ishiwatari, 1993; Meyers, 2003; Bush and McInerney, 2013a; Garcin et al., 2014). No entanto, a atribuição e interpretação de fontes a partir das abundâncias de *n*-alcanos específicos, como indicadores quimiotaxonômicos, com exceção de musgos *Sphagnum*, não é uma prática recomendável. *Proxies* baseados unicamente na abundância relativa de compostos específicos não são indicadores robustos na atribuição de fontes (Bush and McInerney, 2013a).

6.2 Composição isotópica de carbono de lipídios usada como indicador de mudanças em paleovegetação

A distribuição da vegetação nos trópicos é fortemente afetada pela intensidade da estação seca e pela distribuição sazonal das chuvas. A presença ou ausência de uma cobertura de nuvens consistente também influencia o crescimento da planta por limitar a radiação solar e a evapotranspiração efetiva (Anhuf et al., 2006). Além disso, a temperatura influencia a disponibilidade de umidade e a evapotranspiração. No entanto, nos trópicos, a temperatura por si só raramente limita o crescimento da vegetação, exceto em áreas de alta montanha (Anhuf et al., 2006; Hessler et al., 2010). As modificações em vegetação constatadas nos registros da Groenlândia ou no Atlântico Norte, devidas às mudanças abruptas no clima na escala milenar, não são necessariamente registradas em todo o mundo ou são expressas de forma diferente nas diferentes regiões. Alguns eventos são registrados como resfriamento em uma região e/ou como aumento da umidade disponível para as plantas em outra (Goñi and Harrison, 2010; Hessler et al., 2010). A maioria dos estudos de paleovegetação usam pólen e registros palinológicos para estimar mudanças nas condições ambientais, nesta pesquisa foi usada a composição isotópica de carbono de *n*-alcanos e FAs de cadeia longa como indicadores de mudanças na vegetação durante os períodos abrangidos pelo testemunho GeoB16202-2.

As composições isotópicas de carbono de biomarcadores orgânicos têm sido comumente usadas em uma variedade de investigações ecológicas e paleoambientais (Tolosa et al., 1999; Yamada and Ishiwatari, 1999; Brincat et al., 2000; Schefuß et al., 2003; Ratnayake et al., 2006; Aichner et al., 2010; Vogts et al., 2012; Garcin et al., 2014; Hyun et al., 2015; Nory and Sachse, 2018). O $\delta^{13}C$ dos *n*-alcanos de cadeia longa, preservados no ambiente marinho, permite inferir mudanças na vegetação continental, neste contexto é interessante estudar o comportamento do $\delta^{13}C$ dos FAs homólogos de cadeia longa. As correlações de Pearson (Tabela 11) mostraram relação positiva entre o sinal isotópico ($\delta^{13}C$) dos FAs de

cadeia longa (C_{26} e C_{28}) e os n -alcanos (C_{29} e C_{31}), indicando fontes terrestres comuns. De acordo com este resultado nesta abordagem será considerado o sinal isotópico de carbono para os dois tipos de lipídeos como um *proxy* único. O $\delta^{13}C$ dos n -alcanos de cadeia longa e FAs de todas as amostras estão no intervalo correspondente as plantas tipo C3 (valores entre $-27,0 \pm 0,1$ e $-34,5 \pm 0,1$ ‰ VPDB, Figura 15). Estes valores sugerem uma vegetação de floresta tropical como principal fonte de lipídios de cadeia longa com alguma contribuição para a MO de habitats semi-áridos. Os valores de $\delta^{13}C$ (média $-30,0 \pm 0,2$ ‰ VPDB) para n -alcanos de cadeia longa e FAs durante o UMG indicaram a predominância de plantas C3. Considerando o UMG como um período seco (de acordo com o registro de Fe/Ca publicado por (Mulitza et al., 2017), -Figura 22a-) e os valores ^{13}C -depletidos para lipídios terrestres, provavelmente a vegetação predominante durante o UMG corresponde a plantas C4, mais eficientes em condições de estresse hídrico, associado a biomas Cerrado ou Caatinga. Registros de pólen do NE-Brasil (Mayle et al., 2009; C. Pessenda et al., 2010; Pinaya et al., 2019) revelaram savana aberta e biomas arbustivos xéricos no UMG. Porém, o sinal isotópico de carbono registrado pelo testemunho GeoB16202-2 não revelou o surgimento de plantas C4, vegetação típica do bioma savana. A região continental próxima ao testemunho é caracterizada hoje por uma vegetação mista com savana e floresta de galeria com valores de $\delta^{13}C$ entre -27 e -29 ‰ (Häggi et al., 2016). Já que os valores de $\delta^{13}C$ para o período do UMG são próximos aos valores modernos, é possível considerar um cenário semelhante. O testemunho GeoB3104-1 ($3.67^{\circ}S - 37.72^{\circ}W$) da plataforma continental ao nordeste de Fortaleza (Behling et al., 2000) registrou as mudanças na vegetação do nordeste do Brasil durante os últimos 50 ka AP. O registro de pólen deste testemunho marinho (Figura 19b), dominado por *Poaceae*, *Cyperaceae*, *Borreria* e *Asteraceae* (Behling et al., 2000; Behling, 2002), durante o UMG, foi semelhante a amostras de superfície modernas coletadas de rios, lagos e solos em todo o bioma Caatinga, típico do Nordeste do Brasil, demonstrando que essa vegetação, e seu clima árido, também predominaram durante o UMG (Mayle et al., 2009). Estudos usando registros de pólen (Hoorn, 1997; Haberle and Maslin, 1999) sugerem uma pequena diferença palinológica entre os sedimentos glaciais e interglaciais e concluem que a extensão espacial da floresta amazônica no UMG era semelhante à atual. Durante o UMG, as áreas de floresta perene não estavam realmente isoladas, portanto, as florestas semidecíduais fornecem condições de sobrevivência para vários táxons da floresta tropical (Ledru et al., 2001; Anhuf et al., 2006).

Nos trópicos, o evento HS1 é registrado como um aumento na umidade disponível para as plantas ao invés de um evento de resfriamento (Hessler et al., 2010). De fato, em algumas regiões do Hemisfério Sul, o intervalo cronoestratigráfico correspondente ao HS1 não é

marcado por fortes mudanças na vegetação (Goñi and Harrison, 2010). A composição isotópica de carbono dos lipídios, do testemunho GeoB16202-2, apresentou uma excursão para valores mais negativos ($-28,5 \pm 0,1$ a $-34,5 \pm 0,2$ ‰ VPDB) durante o evento HS1, confirmando um aumento na população de plantas C3 em resposta às condições de chuvas intensas (Figuras 15 e 19c). O incremento de plantas C3, mais adaptadas e eficientes em climas frios e úmidos, é coerente com uma maior precipitação induzida pela migração da ZCIT associada ao evento de resfriamento HS1. Na segunda fase do HS1 (16,7-14,7 ka AP) o sinal isotópico para FAs apresentou mais variações entre $-32,0 \pm 0,1$ e $-34,4 \pm 0,2$ ‰ VPDB (Figuras 15 e 19c), mas manteve uma tendência de queda. A predominância de vegetação C3 também é inferida pela maior abundância dos *n*-alcanos C_{31} e C_{29} , encontrada em todas as amostras analisadas. Pinaya et al., 2019 estudaram a distribuição de *Podocarpus* e *Araucaria* em registros palinológicos durante o evento HS1. As composições paleoflorísticas sugerem um cenário climático de chuvas abundantes e alta umidade sustentada pelo Sistema de Monção de America do Sul (SMAS). Os dados combinados de pólen e espeleotemas desse estudo indicam que a expansão da floresta tropical durante o evento HS1 foi desencadeada principalmente por um regime de chuvas menos sazonais nas regiões subtropicais à equatorial. Pessenda et al., 2010, com base no $\delta^{13}C_{bulk}$ de amostras de sedimentos do Ceará, Piauí e Paraíba, postulou que a vegetação arbórea de 18,0-11,8 ka AP era dominante no nordeste do Brasil e está associada a climas úmidos. O núcleo GeoB 3910-2 (4°S – 36°W, Dupont et al., 2010) fornece um registro de vegetação de alta resolução cobrindo HS1 (Figura 19b). De acordo com o GeoB 3910-2 durante este evento, ocorreram apenas pequenas mudanças no bioma, a composição da vegetação era semelhante à dos dias atuais e caracterizada pela dominância de Caatinga (savana e matagal xerofítico, pastagem e matagal seco) indicando condições semi-áridas. O testemunho sedimentar GeoB 3910-2 mostra um aumento do influxo de pólen durante o HS1 (Figura 19b), como resposta a mais precipitação na área de captação. O registro de pólen da Lagoa do Caçó (3°S – 43°W, Ledru et al., 2001, 2006; Hessler et al., 2010) fornece um registro detalhado da mudança da vegetação durante o HS1. Prados abertos e vegetação de savana prevaleceram durante o UMG, embora em 17,5 ka AP um aumento no fluxo de pólen de samambaia tenha indicado o surgimento inicial de florestas úmidas com o estabelecimento de vegetação úmida densa em 17.0 ka AP (Ledru et al., 2001, 2006). Ledru et al., 2001 identificaram um aumento repentino nos níveis de umidade, até 14,9 ka AP, coerente com a expansão progressiva da floresta tropical mostrando dominância sucessiva de várias associações de táxons. Pólen arbóreo e valores de $\delta^{13}C_{bulk}$ mais negativos foram indicadores de expansão da floresta com maior abundância de plantas C3. Durante o BA interstadial, os valores de $\delta^{13}C$ dos lipídios do núcleo GeoB16202-2 foram ligeiramente mais positivos, este efeito foi mais evidente para o registro de *n*-alcanos. Ledru et al., 2001, 2006 relataram um breve

intervalo de declínio da floresta durante o evento BA em 15,0 ka AP, e o declínio da floresta em 12,8 ka AP, provavelmente por incêndios naturais com a expansão de *Poaceae*. Piacsek et al., 2020, através do pólen do registro marinho GL1248 (130ka), apresentaram evidências de conexão florística entre a Amazonia e a Mata Atlântica com corredores de preservação da floresta seguindo uma rota costeira e uma montanhosa unidirecional. Os períodos registrados como úmidos e que ocorrem simultaneamente aos eventos HS são gatilhos para o desenvolvimento das florestas tropicais. O registro de *Podocarpus* do testemunho GL1248 mostrou maiores fluxos de pólen no início e no final dos eventos HS coincidentes com menor intemperismo (Fe/K baixa) e menor umidade o que evidencia a influência dos ventos SE que seriam responsáveis pelo transporte de pólen. A presença de *Alnus* (polen dos Andes) comprovou o enfraquecimento da CNB que permitiria a entrada da pluma do Amazonas na região Nordeste associada a mudança dos ventos alísios e deslocamento da ZCIT (Piacsek et al., 2020).

O maior enriquecimento em ^{13}C , registrado pelo núcleo GeoB16202-2, ocorreu durante o Holoceno e apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos aos valores modernos ($-27,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$ VPDB) para a vegetação do Nordeste do Brasil. Esta excursão para valores mais positivos durante todo o Holoceno, pode indicar um aumento nas plantas C4. Embora as plantas C4 modernas mostrem valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais positivos (valores em torno de $-21,5 \text{ ‰}$ VPDB; Brincat et al., 2000; Schefuß et al., 2003; Lane et al., 2011; Fang et al., 2014), o bioma Caatinga sul-americano e os tipos de vegetação do Cerrado são caracterizados por uma mistura de plantas C3 e C4 (Toby Pennington et al., 2000). Registros de pólen caracterizaram esta região como savana e vegetação xerófila de Cerrado durante o Holoceno (Ledru et al., 2006). Ledru et al., 2001, a partir do registro da Lagoa Caçó, descreveu o Holoceno inicial como uma paisagem aberta com níveis de água do lago relativamente altos precedendo a expansão progressiva de espécies do Cerrado em direção a uma paisagem de floresta mais densa. Pessenda et al., 2010 confirmaram a expansão da savana (Cerrado/Tabuleiro) no Nordeste do Brasil de 10,0 ka AP para 4,5-3,2 ka AP devido a uma fase climática menos úmida / seca, suportada pela presença significativa de carvão vegetal e por valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$. De aproximadamente 3,2–2,0 ka BP até o presente, os registros de $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ sugerem expansão da floresta e uma fase mais úmida. Medeiros et al., 2018, apresentou um estudo sobre o pólen da Caatinga semi-árida do Parque Nacional do Catimbau, abrangendo os últimos 10,0 ka AP. O registro da Catimba mostrou *Zizyphus*, um táxon típico da Caatinga, indicando a predominância de táxons arbóreos locais adaptados à alta umidade de 10,0 a 6,0 ka AP com tendência gradual a condições mais secas reveladas por um hiato de deposição entre 6,0 a 2,0 ka AP. Essa perda abrupta de sedimentos é interpretada como consequência do estabelecimento de climas semiáridos modernos.

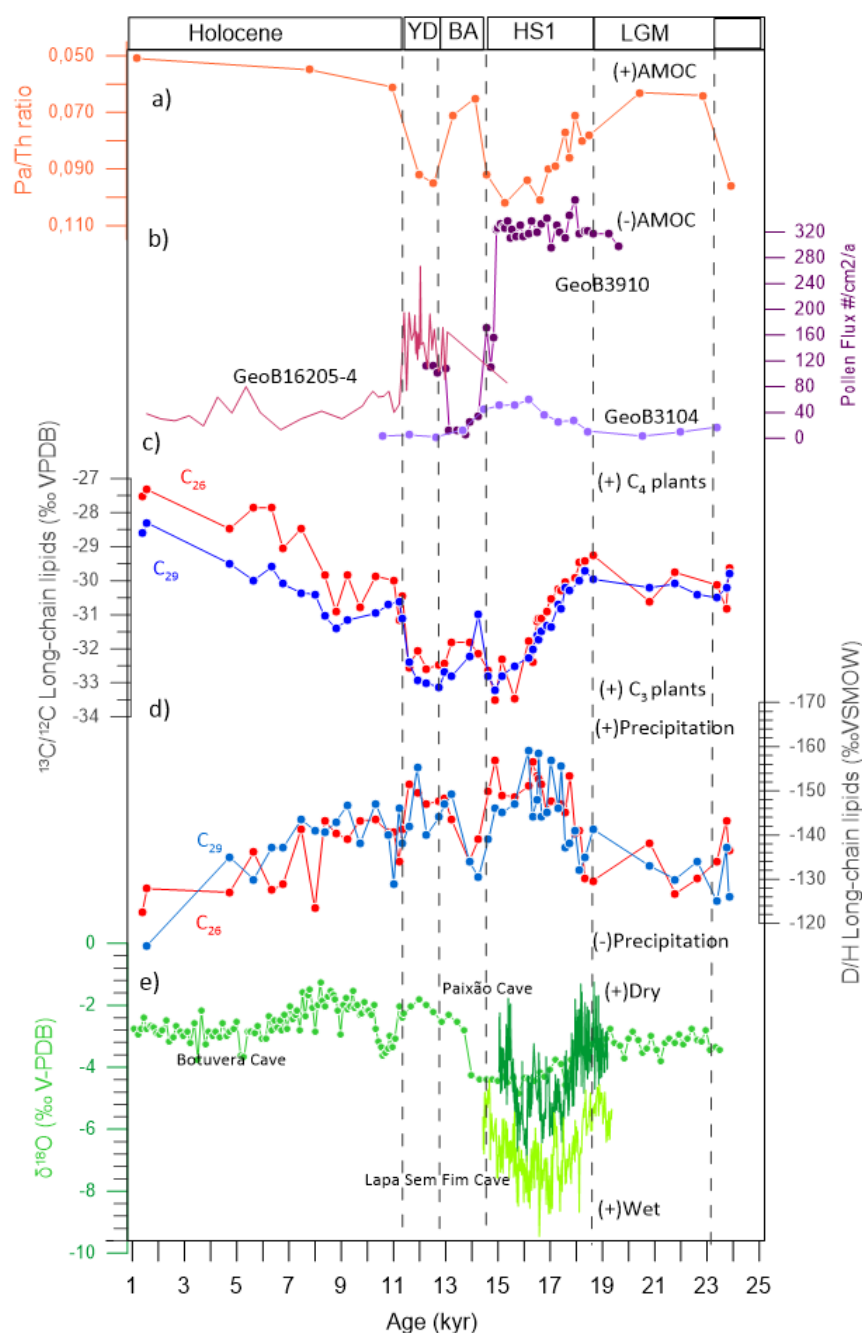


Figura 19 Variabilidade downcore da composição isotópica (δD , $\delta^{13}\text{C}$) para lipídios de cadeia longa de GeoB16202-2 em comparação com registros marinhos do NE-Brasil e cavernas do sudeste do Brasil. a) Razão Pa / Th de GeoB16202-2 (Mulitza et al., 2017). b) Influxo de pólen dos registros marinhos GeoB3104 (Behling et al., 2000, roxo claro), GeoB3910 (Dupont et al., 2010, roxo escuro) e GeoB16205-4 (Ref, magenta) c) $\delta^{13}\text{C}$ de C₂₉ (azul) e C₂₆ (vermelho) de GeoB16202-2 (Dados previamente publicados por Mulitza et al., 2017, ver Tabela 10). d) δD de C₂₉ (azul) e C₂₆ (vermelho) de GeoB16202-2. e) $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas de Botuverá (verde) (Francisco W. Cruz Jr1, 2 et al., 2005; Mosblech et al., 2012; Pinaya et al., 2019), Caverna Paixão (verde escuro), Caverna Lapa Sem Fim (verde claro) (Stríkis et al., 2015).

6.3 Contexto paleoambiental e climático

O evento HS1 é uma variação abrupta importante na escala milenar que é reconhecida em diferentes registros como uma estrutura de dois picos onde estão caracterizados dois períodos hidrológicos distintos. Na verdade, a anatomia do Heinrich Layer 1 (HL1) mostrando um pico duplo revela pelo menos dois estágios distintos de descarga de fluxos de gelo representados pela deposição de duas camadas diferentes de IRD (*ice-rafted detritos*) com um hiato entre elas indicando um aquecimento moderado (Hodell et al., 2017). O testemunho GeoB16202-2 cobre as fases mais recentes do aumento da deposição de material terrígeno registrado no NE-Brasil que ocorreu durante os eventos HS1 e YD (Arz et al., 1998; Nace et al., 2014; Mulitza et al., 2017). A razão Fe/Ca indicou o início e o término do evento HS1 como 18,5 e 14,7 ka AP, respectivamente com razões máximas durante o período correspondente a 18-17 ka AP (valor máximo próximo a 17,5 ka AP). Assim mesmo, a razão Fe/Ca apresentou uma tendência de diminuição gradual de 16,7 ka AP até o final do HS1. No entanto, o perfil dos lipídios biomarcadores (FAs e *n*-alcanos de cadeia longa) apresentou um comportamento diferente com as concentrações máximas ocorrendo na segunda fase do evento HS1 (16-7 a 14,7 ka BP). Esta diferença está associada ao diferente tempo de resposta entre o *proxy* inorgânico Fe/Ca e os *proxies* orgânicos.

O perfil de *n*-alcanos e FAs do testemunho GeoB16202-2 registrou o evento HS1 em duas fases, uma entre 18,5-16,6ka AP e outra entre 16,6-14,7ka AP. A primeira fase é caracterizada por uma menor contribuição de compostos orgânicos de plantas terrestres com altas razões Fe/Ca (Figura 20a, 20b). Em 16,6ka AP, um aumento na concentração de lipídios e a atenuação do sinal Fe/Ca marcaram a transição para uma segunda fase do HS1. Estudos têm mostrado que ocorrem atrasos significativos antes que os compostos orgânicos sejam depositados nos sedimentos, principalmente devido aos longos tempos de residência nos solos e transporte via rios, bem como processos de mistura (Aichner et al., 2010; Kusch et al., 2010; Douglas et al., 2014). *N*-alcanos e FAs mostraram uma diferença (100-200 anos) nos tempos de resposta quando comparados com o *proxy* Fe/Ca, isso confirma que esses *proxies* de paleovegetação precisam de mais tempo para registrar mudanças ambientais e assim os tempos de trânsito entre fonte e sumidouro precisam ser considerados.

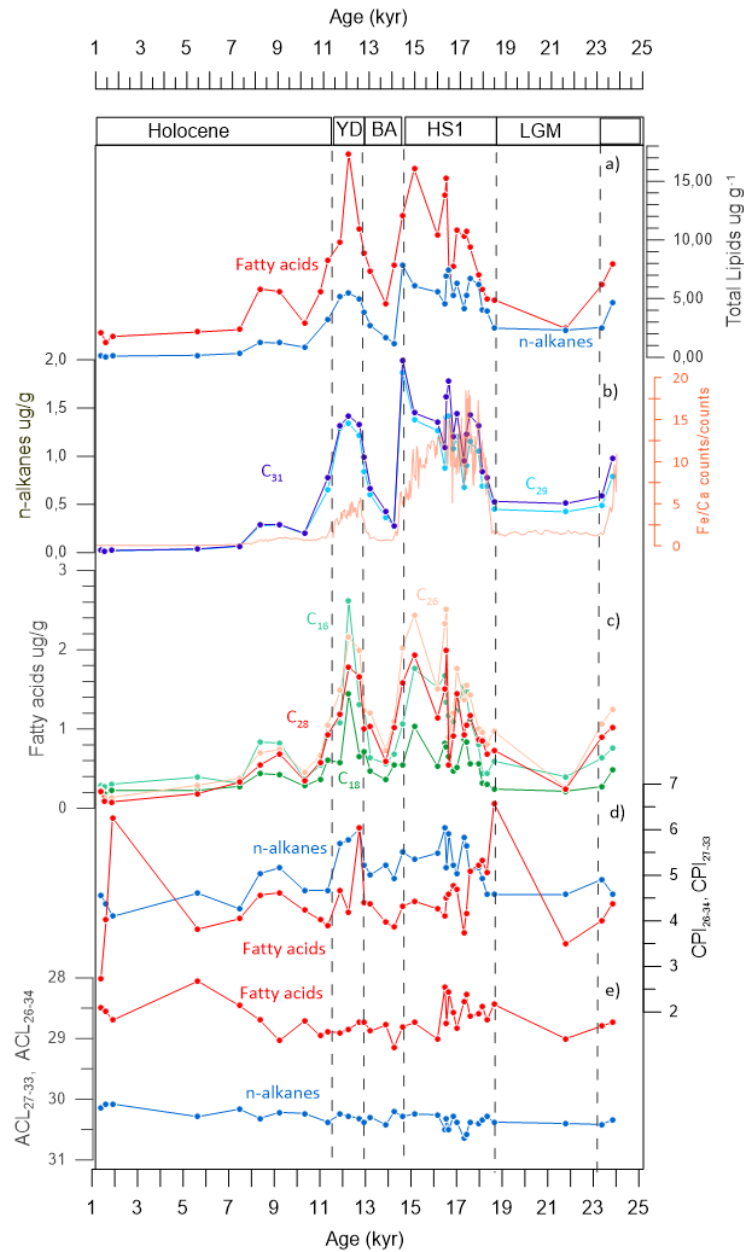


Figura 20 Variabilidade temporal de biomarcadores orgânicos apartir do testemunho GeoB-16202-2. a) Lípidos totais, *n*-alcanos (azul) e ácidos graxos (vermelho) b) Concentração total de *n*-alcanos de cadeia longa (C₂₉ azul claro, C₃₁ azul escuro) e razão Fe/Ca (Mulitza et al., 2017). c) Concentração total de FAs de cadeia curta e longa (C₁₆ verde claro, C₁₈ verde escuro, C₂₆ rosa e C₂₈ vermelho) d) Índice CPI para *n*-alcanos (azul) e ácidos graxos (vermelho). e) Índice ACL para *n*-alcanos (azul) e ácidos graxos (vermelho).

A CRMA controla a quantidade de calor transportado dos trópicos e do hemisfério sul em direção ao Atlântico Norte, onde o calor é transferido para a atmosfera. Os registros paleoclimáticos tem confirmado que as mudanças na CRMA têm um impacto profundo no sistema climático global (Delworth et al., 2008). O *proxy* cinemático para a CRMA (a razão $^{231}\text{Pa} / ^{230}\text{Th}$) confirmou o enfraquecimento da CRMA durante o intervalo deglacial mais

frio na região do Atlântico Norte, começando com a descarga catastrófica de iceberg (associada ao evento HS1) e diminuiu acentuadamente, mas brevemente durante o evento YD (Mcmanus et al., 2004). Uma redução de quase 30% na força da CRMA durante o YD, consistente com uma redução nas correntes de águas profundas do Atlântico Norte, foi sugerida pelo *proxy* $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ (Mcmanus et al., 2004; Carlson, 2013). Mulitza et al., 2017 mostraram que o aumento nos valores de $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ no início do HS1 (Figura 19a) a partir do testemunho Geo16202-2, foi coincidente com a diminuição nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos bentônicos como resposta à ventilação reduzida do Oceano Atlântico profundo. Os dados da razão $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ indicam uma evolução em duas fases da CRMA durante o HS1 com uma fase de desaceleração gradual de cerca de 18,5 a 17,5 ka AP, seguida por uma fase de CRMA fraca de cerca de 17,5 a 15,0 ka AP. Seguindo as evidências dos diferentes *proxies* as mudanças da CRMA foram acompanhadas por intensa chuva continental e um aumento na descarga de sedimentos de origem continental durante a fase de desaceleração. A razão Fe/Ca apresentou maiores valores durante a fase de desaceleração enquanto os biomarcadores orgânicos apresentaram seus valores máximos na segunda fase mais úmida do HS1. Reconstruções paleoclimáticas anteriores (Mulitza et al., 2017; Bouimetarhan et al., 2018), com base em δD de *n*-alcanos e *proxies* palinológicos, estão de acordo com o modelo climático TraCE-21k (Liu et al., 2012) cujos resultados indicam uma desaceleração da CRMA levando a uma diminuição no transporte de calor oceânico para o norte com uma mudança resultante no gradiente de temperatura superficial do mar (TSM) entre o Atlântico Norte e Sul. O gradiente em TSM está associado a uma migração da ZCIT e um aumento na precipitação sobre a bacia do Parnaíba.

6.4 Composição isotópica de hidrogênio como *proxy* de paleoprecipitação

A composição isotópica de hidrogênio das ceras epicuticulares se tornou uma ferramenta útil em estudos sobre ciclo hidrológico. Estudos anteriores mostraram que o δD dos lipídios está fortemente correlacionado com a precipitação média anual e assim o δD pode ser usado como *proxy* para regime de precipitação (Sachse et al., 2004, 2012; Schefuß et al., 2005; Hou et al., 2006; Li et al., 2009; Seki et al., 2012; Collins et al., 2013; Leider et al., 2013; Garcin et al., 2014; Vogts et al., 2016; Häggi et al., 2016; Crivellari et al., 2018). A assinatura isotópica de hidrogênio de FAs e *n*-alcanos terrestres se origina de um precursor comum e depende, em última análise, do valor de δD da água da folha (Sachse et al., 2012; Ponton et al., 2014; Feakins et al., 2016a). Em latitudes tropicais, o efeito *amount* é o fator dominante na variação do δD de precipitação. O efeito *amount* descreve a correlação inversa entre a quantidade de chuva e a composição isotópica, e é derivado da remoção de vapor isotopicamente enriquecido durante a condensação e evaporação reduzida de gotas

de chuva caindo em uma atmosfera úmida (Sachse et al., 2012). Devido às diferentes vias metabólicas (C3 e C4) e fisiologia das plantas é possível ter fracionamento isotópico de hidrogênio em diferentes graus durante a síntese de lipídios. Isto causa um desvio aparente entre as composições das ceras foliares e a composição da precipitação. Assim, os registros sobre ciclo hidrológico baseados em δD dos lipídios devem ser corrigidos de acordo com as mudanças de vegetação (Sachse et al., 2012; Lupien et al., 2018). Uma vez que as plantas C3 apresentam valores δD mais positivos que as plantas C4, a mudança no sinal isotópico de hidrogênio do testemunho GeoB16202-2 durante o evento HS1 (Figura 21c) não pode ser explicada por uma mudança no tipo de vegetação. Como o evento HS1 foi caracterizado pelos valores de δD mais negativos, é possível associá-lo a uma fase úmida com regime de alta precipitação. Do início do HS1 até 16,7 ka AP, os valores de δD dos lipídios apresentaram mais oscilações que variaram de -145 ± 2 a -160 ± 2 ‰. De 16,7 ka AP até o final do HS1 o δD dos *n*-alcanos mostrou uma excursão para valores mais positivos (-130 ± 2 ‰). Em 16,7 ka AP o δD de FAs aumentou perto de -145 ± 2 ‰ e teve um comportamento constante por quase 1,0 ka. O final do HS1 foi marcado por uma diminuição em δD de FAs para -160 ± 22 ‰ seguido por um aumento gradual para -130 ± 2 ‰ no início do evento BA. Esses perfis diferentes apresentados de 16,7 ka AP a 14,7 ka AP revelam uma segunda fase de HS1 provavelmente caracterizada por menos precipitação ou um regime chuvoso diferente. Esta estrutura em duas fases foi relatada por outro registro marinho desta região (Crivellari et al., 2018). Os perfis de abundância, índices de CPI e ACL, e razão Fe/Ca (Mulitza et al., 2017), também confirmam duas fases diferentes durante HS1. O CPI, o ACL e a relação Fe/Ca apresentaram maior variação entre 18,5 e 16,7 ka AP, enquanto na segunda fase (16,7-14,7 ka AP) foram registradas mais abundâncias lipídicas. De acordo com as Figuras 21c e 21d, os valores mais positivos de δD dos lipídios durante o Holoceno e LGM sugerem diminuição da quantidade de precipitação e/ou maior evapotranspiração promovida por condições áridas. Os valores modernos para δD de *n*-alcanos (Häggi et al., 2016, -136 ± 1 ‰ SMOW para C_{29-31}) são semelhantes aos valores registrados durante o UMG, indicando condições mais secas durante os dois períodos. Stríkis et al., 2015, descrevem dois períodos hidrológicos distintos durante o HS1 usando perfis $\delta^{18}O$ de espeleotemas da Caverna Lapa Sem fim e da Caverna Paixão (centro e nordeste do Brasil). A Figura 19e mostra os registros de cavernas caracterizados por três fases, duas de aumento de precipitação (a primeira de 16,1 a 14,7 ka AP e a segunda de 18,1 a 16,7 ka AP) e uma fase intermédia seca. Esta fase intermedia registrada nos espeleotemas não é registrada pelos lipídios do testemunho GeoB16202-2, provavelmente devido à sua menor resolução. Deste modo, o testemunho GeoB16202-2 também revela dois regimes hidrológicos diferentes coincidentes com os registros de cavernas e marinhos publicados anteriormente.

A assinatura isotópica de FAs e *n*-alcanos está relacionada ao fracionamento isotópico durante o processo de descarboxilação, portanto, é possível esperar um leve deslocamento no valor de δD entre os *n*-alcanos e seus ácidos graxos homólogos. No entanto, Feakins et al., 2016a observaram que o deslocamento geral entre esses diferentes compostos é insignificante no nível da comunidade de plantas, onde o tamanho da amostra é grande. Portanto, o δD dos FAs é semelhante ao δD dos *n*-alcanos em termos de utilidade para discriminar solos desenvolvidos sob diferentes tipos de plantas (Hou et al., 2006). A menor correlação entre o δD dos FAs e o δD dos *n*-alcanos em comparação com as correlações para o $\delta^{13}C$ de FAs e *n*-alcanos (Tabela 11), do testemunho GeoB16202-2 pode ser explicada por as diferentes respostas dos FAs durante os períodos com menor precipitação (no Holoceno e no UMG). Uma vez que o clima úmido minimiza os efeitos da evapotranspiração e os efeitos secundários (diferentes vias fotossintéticas e formas de vida vegetal) (Feakins et al., 2016b), é provável que o δD dos FAs esteja registrando outro tipo de mudanças ambientais durante os períodos mais secos. Ponton et al., 2014, revelaram que a composição isotópica de hidrogênio do ácido graxo C_{28} registrou o gradiente de elevação apoiando o uso geral destes biomarcadores como *proxies* das condições de captação. Também foi observado que o δD do C_{28} varia com o regime de fluxo do rio respondendo em escalas temporais sazonais. Em áreas ou estações com umidade limitada, os valores da composição isotópica de hidrogênio da água da folha podem ser enriquecidos diretamente em deutério pela transpiração e/ou indiretamente enriquecidos pela evaporação da água do solo. Esse tipo de cenário é consistente com as condições registradas para o Holoceno e para o UMG pelo testemunho GeoB16202-2, entretanto, a baixa resolução durante esses períodos dificulta a interpretação das diferenças entre as respostas de FAs e *n*-alcanos.

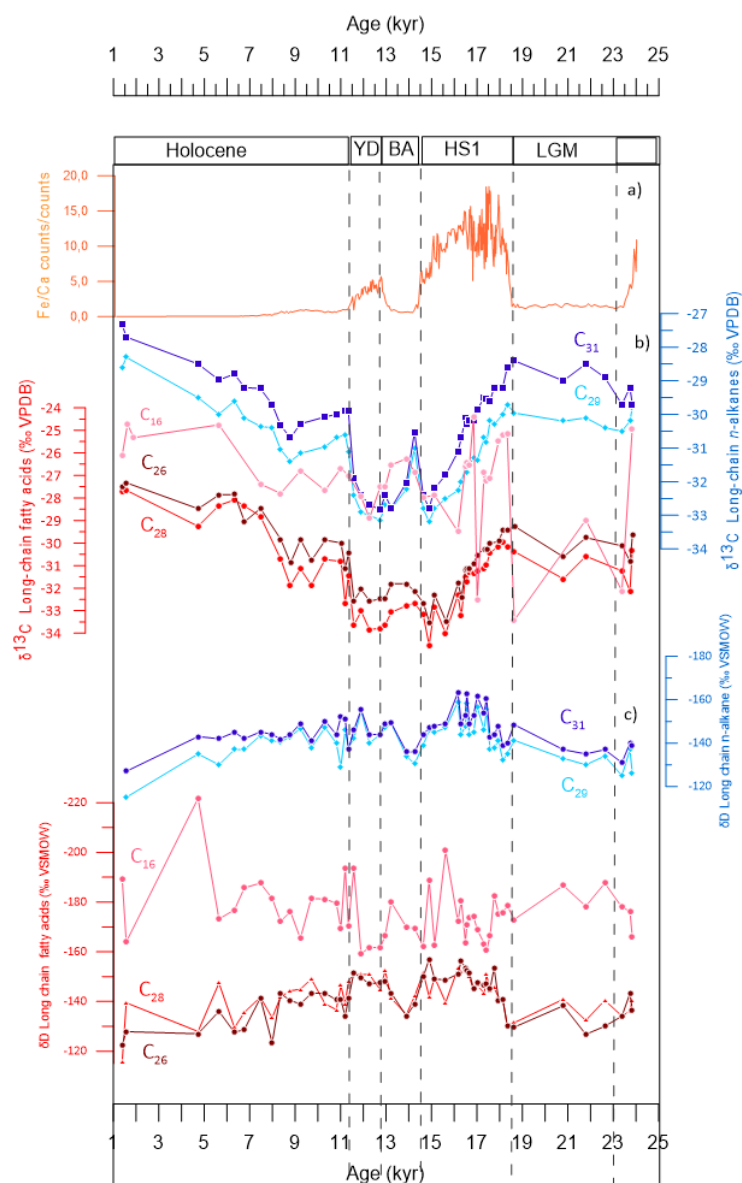


Figura 21 Variabilidade temporal da composição isotópica (δD , $\delta^{13}\text{C}$) para lipídios extraídos do núcleo GeoB16202-2. a) Razão Fe / Ca (Mulitza et al., 2017). b) $\delta^{13}\text{C}$ de n-alcenos (C29 azul claro, C31 azul escuro) e ácidos graxos (C26 vermelho escuro, C28 vermelho) (Dados previamente publicados por Mulitza et al., 2017, ver Tabela 10). c) δD de n-alcenos (C29 azul claro, C31 azul escuro) e ácidos graxos (C16 rosa, C26 vermelho escuro, C28 vermelho). (Dados previamente publicados por Mulitza et al., 2017, ver Tabela 10).

7. Conclusão

As composições isotópicas de *n*-alcanos e FAs extraídos do testemunho marinho GeoB16202-2 mostraram respostas semelhantes às mudanças ambientais. A maioria das distribuições de FAs foram dominadas por componentes de cadeia curta originados de uma mistura entre fontes marinhas e terrestres. No entanto, a presença de *n*-alcanos de cadeia longa e ácidos graxos indica a predominância de matéria orgânica terrestre (MO) nas amostras de sedimento, sugerindo que componentes secundários derivados da atividade microbiana pós-deposicional foram os principais contribuintes para a fração de ácidos graxos de cadeia curta.

Maiores influxos de pólen relatados em estudos anteriores são coincidentes com os períodos chuvosos (HS1 e YD), caracterizados por valores mais depletidos em ^{13}C no testemunho GeoB16202-2. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ indicam uma predominância de plantas C3 e/ou CAM. De acordo com dados de pólen da região do NE-Brasil e a caracterização geoquímica deste estudo pode-se corroborar a hipótese de um deslocamento para o sul no padrão de migração da ZCIT devido à redução na CRMA durante o evento HS1. Esta migração trouxe mais precipitação para a área, o que explica o acúmulo significativo de biomarcadores terrestres na região do testemunho GeoB16202-2. A composição isotópica do carbono dos lipídios de cadeia longa reflete as mudanças na vegetação no NE-Brasil durante os últimos 23ka AP.

Estudos paleoambientais utilizando a composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) e a distribuição de biomarcadores orgânicos a partir de testemunhos de sedimentos coletados nas margens continentais se tornaram uma ferramenta adequada para elucidar a origem, transporte e deposição de biomarcadores. No entanto, para uma interpretação quantitativa desse tipo de registro em termos de alterações paleohidrológicas e paleovegetativas, é necessário um melhor entendimento dos tempos de transferência e das fontes sedimentares dominantes. Os biomarcadores orgânicos usados neste estudo têm mostrado uma boa resposta a importantes eventos paleoclimáticos em escala milenar como uma desaceleração da CRMA e a consequente mudança na posição da ZCIT.

Referencias Bibliográficas

- ABSY, M., CLEEF, A., VAN DER HAMMEN, T., FOURNIER, M., MARTIN, L., SERVANT, M., SIFEDDINE, A., FERREIRA DA SILVA, M., SOUBIES, F., SUGUIO, K., TURCQ, B., 1991. Mise en évidence de quatre phases d'ouverture de la forêt dense dans le sud-est de l'Amazonie au cours des 60 000 dernières années. Première comparaison avec d'autres régions tropicales. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.Série 2 : Mécanique...* 312, 673–678.
- Aichner, B., Wilkes, H., Herzsuh, U., Mischke, S., Zhang, C., 2010. Biomarker and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ evidence for changing environmental conditions and carbon limitation at Lake Koucha, eastern Tibetan Plateau. *Journal of Paleolimnology* 43, 873–899.
- Anhuf, D., Ledru, M.P., Behling, H., Da Cruz, F.W., Cordeiro, R.C., Van der Hammen, T., Karmann, I., Marengo, J.A., De Oliveira, P.E., Pessenda, L., Siffedine, A., Albuquerque, A.L., Da Silva Dias, P.L., 2006. Paleo-environmental change in Amazonian and African rainforest during the LGM. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 239, 510–527.
- Aquino da Silva, A.G., Stattegger, K., Vital, H., Schwarzer, K., 2019. Coastline change and offshore suspended sediment dynamics in a naturally developing delta (Parnaíba Delta, NE Brazil). *Marine Geology* 410, 1–15.
- Araújo, E.L., Castro, C.C., Albuquerque, U.P., 2007. Dynamics of Brazilian Caatinga – A Review Concerning the Plants , Environment and People. *Functional Ecosystems and Communities* 1, 15–28.
- Araujo, F., Rodal, M., Barbosa, M., 2005. *Análise das variações da biodiversidade do bioma Catinga*. Ministério do Meio Ambiente, Brasília.
- Arens, N.C., Jahren, A.H., Amundson, R., 2000. Can C3 plants faithfully record the carbon isotopic composition of atmospheric carbon dioxide? *Paleobiology* 26, 137–164.
- Arz, H.W., Pätzold, J., Wefer, G., 1998. Correlated millennial-scale changes in surface hydrography and terrigenous sediment yield inferred from Last-Glacial marine deposits off northeastern Brazil. *Quaternary Research* 50, 157–166.
- Baker, P.A., Fritz, S.C., 2015. Nature and causes of Quaternary climate variation of tropical South America. *Quaternary Science Reviews* 124, 31–47.
- Baokun Tang, K.H.R., 2013. Development of Gas Chromatography Analysis of Fatty Acids in Marine Organisms. *Journal of Chromatographic Science* 51 (7), 599–607.
- Behling, H., 2002. Carbon storage increases by major forest ecosystems in tropical South America since the Last Glacial Maximum and the early Holocene. *Global and Planetary Change* 33, 107–116.
- Behling, H., Arz, H.W., Wefer, G., 2000. Late Quaternary vegetational and climate dynamics in northeastern Brazil , inferences from marine core GeoB 3104-1 19, 981–994.
- Behling, H., Hooghiemstra, H., 1999. Environmental history of the Colombian savannas of the Llanos Orientales since the Last Glacial Maximum from lake records El Pinal and Carimagua. *Journal of Paleolimnology* 21, 461–476.
- Bianchi, T., Canuel, E., 2011. *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*, 1st. ed. ed. Princeton University Press, New Jersey.

- Bird, M.I., Summons, R.E., Gagan, M.K., Roksandic, Z., Dowling, L., Head, J., Fifield, L.K., Cresswell, R.G., Johnson, D.P., 1995. Terrestrial vegetation change inferred from n-alkane $\delta^{13}C$ analysis in the marine environment 59, 2853–2857.
- Bouimetarhan, I., Chiessi, C.M., González-Arango, C., Dupont, L., Voigt, I., Prange, M., Zonneveld, K., 2018. Intermittent development of forest corridors in northeastern Brazil during the last deglaciation: Climatic and ecologic evidence. *Quaternary Science Reviews* 192, 86–96.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1986. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment. *Nature* 320, 129–133.
- Brincat, D., Yamada, K., Ishiwatari, R., Uemura, H., Naraoka, H., 2000. Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments. *Organic Geochemistry* 31, 287–294.
- Bush, M.B., De Oliveira, P.E., Colinvaux, P.A., Miller, M.C., Moreno, J.E., 2004. Amazonian paleoecological histories: one hill, three watersheds. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 214, 359–393.
- Bush, M.B., Miller, M.C., Oliveira, P.E. De, Colinvaux, P.A., 2002. Bush et al 2002 Orbital forcion Amazonianlakes.pdf 2, 341–352.
- Bush, M.B., Silman, M.R., Listopad, C.M.C.S., 2007. A regional study of Holocene climate change and human occupation in Peruvian Amazonia. *Journal of Biogeography* 34, 1342–1356.
- Bush, R.T., McInerney, F.A., 2013a. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 161–179.
- Bush, R.T., McInerney, F.A., 2013b. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 161–179.
- Carlson, A.E., 2013. Author 's personal copy The Younger Dryas Climate Event, 2nd ed, Encyclopedia of Quaternary Science. Elsevier B.V. doi:10.1016/B978-0-444-53643-3.00029-7
- Castañeda, I.S., Schouten, S., 2011. Invited review A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quaternary Science Reviews* 30, 2851–2891.
- Ceccopieri, M., 2014. Determinacao de $\delta^{13}C/\delta^{12}C$ em n-alcanos individuais em amostras de folhas e sedimentos. PucRio.
- Chen, F.X., Fang, N.F., Wang, Y.X., Tong, L.S., Shi, Z.H., 2017. Geomorphology Biomarkers in sedimentary sequences : Indicators to track sediment sources over decadal timescales. *Geomorphology* 278, 1–11.
- Cheng, H., Sinha, A., Cruz, F.W., Wang, X., Edwards, R.L., D'Horta, F.M., Ribas, C.C., Vuille, M., Stott, L.D., Auler, A.S., 2013. Climate change patterns in Amazonia and biodiversity. *Nature Communications* 4. doi:10.1038/ncomms2415
- Cheng, H., Sinha, A., Wang, X., Cruz, F.W., Edwards, R.L., 2012. The Global Paleomonsoon as seen through speleothem records from Asia and the Americas. *Climate Dynamics* 39, 1045–1062.
- Chevalier, N., Savoye, N., Dubois, S., Lama, M.L., David, V., Lecroart, P., Le Ménach, K., Budzinski, H., 2015. Precise indices based on n-alkane distribution for quantifying

- sources of sedimentary organic matter in coastal systems. *Organic Geochemistry* 88, 69–77.
- Chiang, J.C.H., Biasutti, M., Battisti, D.S., 2003. Sensitivity of the Atlantic Intertropical Convergence Zone to Last Glacial Maximum boundary conditions. *Paleoceanography* 18, 1–18.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2005. $\delta^{13}\text{C}$ and δD identification of sources of lipid biomarkers in sediments of Lake Haruna (Japan). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3285–3297.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2006. Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant-soil system. *Chemical Geology* 231, 190–202.
- Chivall, D., Berstan, R., Bull, I.D., Evershed, R.P., 2012. Isotope effects associated with the preparation and methylation of fatty acids by boron trifluoride in methanol for compound-specific stable hydrogen isotope analysis via gas chromatography/thermal conversion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26, 1232–1240.
- Clark, P.U., Dyke, A.S., Shakun, J.D., Carlson, A.E., Clark, J., Wohlfarth, B., Mitrovica, J.X., Hostetler, S.W., McCabe, A.M., 2009. The Last Glacial Maximum. *Science* 325, 710–714.
- Colinvaux, P.A., De Oliveira, P.E., Bush, M.B., 2000. Amazonian and neotropical plant communities on glacial time-scales: The failure of the aridity and refuge hypotheses. *Quaternary Science Reviews* 19, 141–169.
- Colinvaux, P.A., De Oliveira, P.E., Moreno, J.E., Miller, M.C., Bush, M.B., 1996. A long pollen record from lowland Amazonia: Forest and cooling in glacial times. *Science* 274, 85–88.
- Collins, J.A., Schefuß, E., Mulitza, S., Prange, M., Werner, M., Tharammal, T., Paul, A., Wefer, G., 2013. Estimating the hydrogen isotopic composition of past precipitation using leaf-waxes from western Africa. *Quaternary Science Reviews* 65, 88–101.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B., 1994. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry* 21, 619–627.
- Cordeiro, R.C., 1995. Mudanças paleoambientais e ocorrência de incêndios nos últimos 7.400 anos, na região de Carajás, Pará. Universidade Federal Fluminense.
- Cordeiro, R.C., Turcq, B., Sifeddine, A., Lacerda, L.D., Filho, E.V.S., Gueiros, B., Potty, Y.P., 2011. Biogeochemical indicators of environmental changes from 50 Ka to 10 Ka in a humid region of the Brazilian Amazon. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 299, 426–436.
- Cordeiro, R.C., Turcq, B., Suguio, K., Oliveira da Silva, A., Sifeddine, A., Volkmer-Ribeiro, C., 2008. Holocene fires in East Amazonia (Carajás), new evidences, chronology and relation with paleoclimate. *Global and Planetary Change* 61, 49–62.
- Costa J., M., 2008. INTERAÇÕES MORFO-PEDOGENÉTICAS NOS SEDIMENTOS DO GRUPO BARREIRAS E NOS LEQUES ALUVIAIS PLEISTOCÊNICOS NO LITORAL NORTE DO ESTADO DA BAHIA – MUNICÍPIO DE CONDE. Universidade Federal da Bahia.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702–1703.
- Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small

- productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25–37.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry* 11, 513–527.
- Crivellari, S., Chiessi, C.M., Kuhnert, H., Häggi, C., da Costa Portilho-Ramos, R., Zeng, J.Y., Zhang, Y., Schefuß, E., Mollenhauer, G., Hefter, J., Alexandre, F., Sampaio, G., Mulitza, S., 2018. Increased Amazon freshwater discharge during late Heinrich Stadial 1. *Quaternary Science Reviews* 181, 144–155.
- Da Silveira, I.C.A., De Miranda, L.B., Brown, W.S., 1994. On the origins of the North Brazil Current. *Journal of Geophysical Research* 99. doi:10.1029/94jc01776
- de Freitas, H.A., Pessenda, L.C.R., Aravena, R., Marques Gouveia, S.E., de Souza Ribeiro, A., Boulet, R., 2001. Late Quaternary vegetation dynamics in the southern Amazon Basin inferred from carbon isotopes in soil organic matter. *Quaternary Research* 55, 39–46.
- de Medeiros, V.B., de Oliveira, P.E., Santos, R.A., Barreto, A.M.F., de Oliveira, M.A.T., Pinaya, J.L.D., 2018. New holocene pollen records from the Brazilian Caatinga. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* 90, 2011–2023.
- Delworth, T.L., Clark, P.U., Holland, M., Johns, W.E., Kuhlbrodt, T., Lynch-Stieglitz, J., Morrill, C., Seager, R., Weaver, A.J., Zhang, R., 2008. The Potential for Abrupt Change in the Atlantic Meridional Overturning Circulation. *Abrupt Climate Change* 258–359.
- Douglas, P.M.J., Pagani, M., Eglinton, T.I., Brenner, M., Hodell, D.A., Curtis, J.H., Ma, K.F., Breckenridge, A., 2014. Pre-aged plant waxes in tropical lake sediments and their influence on the chronology of molecular paleoclimate proxy records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141, 346–364.
- Dupont, L.M., Schlütz, F., Ewah, C.T., Jennerjahn, T.C., Paul, A., Behling, H., 2010. Two-step vegetation response to enhanced precipitation in Northeast Brazil during Heinrich event 1. *Global Change Biology* 16, 1647–1660.
- Eganhouse, R.P., 2004. Molecular markers and their use in environmental organic geochemistry 143–158.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes : The waxy outer surfaces of most plants display a wide diversity of fine structure and chemical constituents. *Science* 156, 1322–1335.
- Eglinton, G., Murphy, M.T., 1969. *Organic Geochemistry Methods and Results*. Berlin.
- Eglinton, T.I., Eglinton, G., 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 1–16.
- Ehleringer, J.R., Cerling, T.E., Helliker, B.R., 1997. C4 photosynthesis, atmospheric CO2, and climate. *Oecologia* 112, 285–299.
- El-Karim, M.S.A., Mahmoud, A.M.A., Ali, M.H.H., 2016. Fatty Acids Composition and Sources of Organic Matter in Surface Sediments of Four River Nile Sub-Branched, Egypt. *Journal of Fisheries and Aquatic Science* 11, 216–224.
- Engel, M., Macko, S., 1993. *Organic Geochemistry*.
- Evans, C.J., Evershed, R.P., Black, H.I.J., Ineson, P., 2003. Compound-Specific Stable Isotope Analysis of Soil Mesofauna Using Thermally Assisted Hydrolysis and Methylation for Ecological Investigations. *Analytical Chemistry* 75, 6056–6062.

- F. G. Assis, L.F., Ferreira, K.R., Vinhas, L., Maurano, L., Almeida, C., Carvalho, A., Rodrigues, J., Maciel, A., Camargo, C., 2019. TerraBrasilis: A Spatial Data Analytics Infrastructure for Large-Scale Thematic Mapping. *ISPRS International Journal of Geo-Information* 8, 513.
- Fang, J., Wu, F., Xiong, Y., Li, F., Du, X., An, D., Wang, L., 2014. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of n-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. *Science of the Total Environment* 473–474, 410–421.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K., 1989. Isotope carbon discrimination and photosynthesis.
- Farquhar, G.D., O’Leary, M.H., Berry, J.A., 1982. On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves. *Australian Journal of Plant Physiology* 9, 121–137.
- Faulk, S., Mitchell, J., Bordoni, S., 2017. Effects of rotation rate and seasonal forcing on the ITCZ extent in planetary atmospheres. *Journal of the Atmospheric Sciences* 74, 665–678.
- Feakins, S.J., Bentley, L.P., Salinas, N., Shenkin, A., Blonder, B., Goldsmith, G.R., Ponton, C., Arvin, L.J., Wu, M.S., Peters, T., West, A.J., Martin, R.E., Enquist, B.J., Asner, G.P., Malhi, Y., 2016a. Plant leaf wax biomarkers capture gradients in hydrogen isotopes of precipitation from the Andes and Amazon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 182, 155–172.
- Feakins, S.J., Peters, T., Wu, M.S., Shenkin, A., Salinas, N., Girardin, C.A.J., Bentley, L.P., Blonder, B., Enquist, B.J., Martin, R.E., Asner, G.P., Malhi, Y., 2016b. Production of leaf wax n-alkanes across a tropical forest elevation transect. *Organic Geochemistry* 100, 89–100.
- Ferreira, L., 1992. *Fisiologia Vegetal: Relacoes Hidricas.*, 1a ed. Fortaleza.
- Fick, S.E., Hijmans, R.J., 2017. WorldClim 2: new 1-km spatial resolution climate surfaces for global land areas. *International Journal of Climatology* 37, 4302–4315.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n -alkane proxy for the sedimentary input of submerged /⁻ oating freshwater aquatic macrophytes 31.
- Fisher, E., Oldfield, F., Wake, R., Boyle, J., Appleby, P., Wolff, G.A., 2003. Molecular marker records of land use change 34, 105–119.
- Fratantoni, D.M., Glickson, D.A., 2002. North Brazil Current ring generation and evolution observed with sea WiFS. *Journal of Physical Oceanography* 32, 1058–1074.
- Freitas, L., Appolinario, L., Calegario, G., Campeão, M., Tschoeke, D., Garcia, G., Venancio, I.M., Cosenza, C.A.N., Leomil, L., Bernardes, M., Albuquerque, A.L., Thompson, C., Thompson, F., 2020. Glacial-interglacial transitions in microbiomes recorded in deep-sea sediments from the western equatorial Atlantic. *Science of the Total Environment* 746, 140904.
- Garcin, Y., Schefuß, E., Schwab, V.F., Garreta, V., Gleixner, G., Vincens, A., Todou, G., Séné, O., Onana, J.M., Achoundong, G., Sachse, D., 2014. Reconstructing C3 and C4 vegetation cover using n-alkane carbon isotope ratios in recent lake sediments from Cameroon, Western Central Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142, 482–500.
- Glaser, B., 2005. Compound-specific stable-isotope ($\delta^{13}\text{C}$) analysis in soil science 633–648.

- Goñi, M.F., Harrison, S., 2010. Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial : Concepts and terminology. *Quaternary Science Reviews* 29, 2823–2827.
- Haberle, S.G., Maslin, M.A., 1999. Late Quaternary vegetation and climate change in the Amazon Basin based on a 50,000 year pollen record from the Amazon fan, ODP site 932. *Quaternary Research* 51, 27–38.
- Haffer, J., 1997. Alternative models of vertebrate speciation in Amazonia: An overview. *Biodiversity and Conservation* 6, 451–476.
- Häggi, C., Sawakuchi, A.O., Chiessi, C.M., Mulitza, S., Mollenhauer, G., Sawakuchi, H.O., Baker, P.A., Zabel, M., Schefuß, E., 2016. Origin, transport and deposition of leaf-wax biomarkers in the Amazon Basin and the adjacent Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 192, 149–165.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation : an assessment and speculative synthesis 49, 81–115.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean ? 27.
- Heinzelmann, S.M., Villanueva, L., Lipsewiers, Y.A., Sinke-Schoen, D., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., van der Meer, M.T.J., 2018. Assessing the metabolism of sedimentary microbial communities using the hydrogen isotopic composition of fatty acids. *Organic Geochemistry* 124, 123–132.
- Hermanowski, B., da Costa, M.L., Behling, H., 2012. Environmental changes in southeastern Amazonia during the last 25,000yr revealed from a paleoecological record. *Quaternary Research* 77, 138–148.
- Herrera-herrera, A. V, Leierer, L., Jambrina-enríquez, M., Connolly, R., Mallol, C., 2020. Organic Geochemistry Evaluating different methods for calculating the Carbon Preference Index (CPI): Implications for palaeoecological and archaeological research. *Organic Geochemistry* 146, 104056.
- Hessler, I., Dupont, L., Bonnefille, R., Behling, H., Gonzalez, C., Helmens, K.F., Hooghiemstra, H., Lebamba, J., Ledru, M., Lezine, A., Maley, J., Marret, F., Vincens, A., 2010. Millennial-scale changes in vegetation records from tropical Africa and South America during the last glacial 29, 2882–2899.
- Hodell, D.A., Nicholl, J.A., Bontognali, T.R.R., Danino, S., Dorador, J., Dowdeswell, J.A., Einsle, J., Kuhlmann, H., Martrat, B., Mleneck-Vautravers, M.J., Rodríguez-Tovar, F.J., Röhl, U., 2017. Anatomy of Heinrich Layer 1 and its role in the last deglaciation. *Paleoceanography* 32, 284–303.
- Hoefs, J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry*.
- Hoorn, C., 1997. Palynology of the Pleistocene glacial/interglacial cycles of the Amazon Fan (Holes 940A, 944A, and 946A). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 155 Scientific Results*. doi:10.2973/odp.proc.sr.155.226.1997
- Hopkins, W., 2000. *Introduction to Plant Physiology*., 2nd. ed. New York.
- Hou, J., Huang, Y., Wang, Y., Shuman, B., Oswald, W.W., Faison, E., Foster, D.R., 2006. Postglacial climate reconstruction based on compound- specific D/H ratios of fatty acids from Blood Pond, New England. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, 1–11.
- Hu, J., Fang, D., Jia, G., Jian, Z., Wang, P., 2003. No aridity in Sunda Land during the Last

Glaciation : Evidence from molecular-isotopic stratigraphy of long-chain n -alkanes
201. doi:10.1016/S0031-0182(03)00613-8

- Hyun, S., Suh, Y.J., Shin, K.H., Nam, S.I., Chang, S.W., Bae, K., 2015. Paleovegetation and paleoclimate changes based on terrestrial n-alkanes and their carbon isotopes in sediment from the Jeongok-ri Paleolithic Site, Korea. *Quaternary International* 384, 4–12.
- Ishiwatari, R., Uzaki, M., Yamada, K., 1994. Carbon isotope composition of individual n-alkanes in recent sediments. *Organic Geochemistry* 21, 801–808.
- Ivanochko, T.S., Ganeshram, R.S., Brummer, G.J.A., Ganssen, G., Jung, S.J.A., Moreton, S.G., Kroon, D., 2005. Variations in tropical convection as an amplifier of global climate change at the millennial scale. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 302–314.
- Jeffreys, R.M., Wolff, G.A., Cowie, G.L., 2009. Influence of oxygen on heterotrophic reworking of sedimentary lipids at the Pakistan margin. *Deep-Sea Research Part II* 56, 358–375.
- Johns, W.E., Lee, T.N., Beardsley, R.C., Candela, J., Limeburner, R., Castro, B., 1998. Annual cycle and variability of the North Brazil current. *Journal of Physical Oceanography* 28, 103–128.
- Johns, W.E., Lee, T.N., Schott, F.A., Zantopp, R.J., Evans, R.H., 1990. The North Brazil Current retroflexion: seasonal structure and eddy variability 95, 103–120.
- Jones, A.A., Sessions, A.L., Campbell, B.J., Li, C., Valentine, D.L., 2008. D/H ratios of fatty acids from marine particulate organic matter in the California Borderland Basins. *Organic Geochemistry* 39, 485–500.
- Kageyama, M., Paul, A., Roche, D.M., Meerbeeck, C.J. Van, 2010. Modelling glacial climatic millennial-scale variability related to changes in the Atlantic meridional overturning circulation : a review. *Quaternary Science Reviews* 29, 2931–2956.
- KEELEY, J.E., SANDQUIST, D.R., 1992. Carbon: freshwater plants. *Plant, Cell & Environment* 15, 1021–1035.
- Kennish, M.J., 1992. *Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects*.
- Killiops S. D., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*.
- Knoppers, B., Ekau, W., Figueiredo, A.G., 1999. The coast and shelf of east and northeast Brazil and material transport 47, 171–178.
- Kusch, S., Rethemeyer, J., Schefuß, E., Mollenhauer, G., 2010. Controls on the age of vascular plant biomarkers in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 7031–7047.
- Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M.J., 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews* 75, 29–57.
- Lane, C.S., Horn, S.P., Mora, C.I., Orvis, K.H., Finkelstein, D.B., 2011. Sedimentary stable carbon isotope evidence of late Quaternary vegetation and climate change in highland Costa Rica. *Journal of Paleolimnology* 45, 323–338.
- Ledru, M.P., Bertaux, J., Sifeddine, A., Suguio, K., 1998. Absence of Last Glacial Maximum Records in Lowland Tropical Forests. *Quaternary Research* 49, 233–237.
- Ledru, M.P., Campello Cordeiro, R., Landim Dominguez, J.M., Martin, L., Turcq, B.,

- Sifeddine, A., 2001. Late-glacial cooling in Amazonia inferred from pollen at Lagoa do Caçó, Northern Brazil. *Quaternary Research* 55, 47–56.
- Ledru, M.P., Ceccantini, G., Gouveia, S.E.M., López-Sáez, J.A., Pessenda, L.C.R., Ribeiro, A.S., 2006. Millennial-scale climatic and vegetation changes in a northern Cerrado (Northeast, Brazil) since the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews* 25, 1110–1126.
- Lee, D., Choi, H., Won, E., Derrien, M., Hur, J., Shin, K., 2019. Evaluation of alkane indexes for quantifying organic source from end member mixing experiments based on soil and algae. *Ecological Indicators* 107, 105574.
- Leeuw, J.A.N.W.D.E., I, W.I.C.R., Nienhuis, P.H., 1995. Ltd reserved. *Science* 23, 721–728.
- Leider, A., Hinrichs, K.U., Schefuß, E., Versteegh, G.J.M., 2013. Distribution and stable isotopes of plant wax derived n-alkanes in lacustrine, fluvial and marine surface sediments along an Eastern Italian transect and their potential to reconstruct the hydrological cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 16–32.
- Li, C., Sessions, A.L., Kinnaman, F.S., Valentine, D.L., 2009. Hydrogen-isotopic variability in lipids from Santa Barbara Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4803–4823.
- Li, Y., Song, Z.G., Zhou, Q.Z., Xu, X.M., Cao, X.X., 2017. The source and paleoclimatic implication of hydrogen isotopic composition of n-alkanes in sediments from the Yixian Formation, western Li, Y., Song, Z.G., Zhou, Q.Z., Xu, X.M., Cao, X.X., 2017. The source and paleoclimatic implication of hydrogen isotopic c. *Gondwana Research* 52, 142–152.
- Liu, Z., Carlson, A.E., He, F., Brady, E.C., Otto-Bliesner, B.L., Briegleb, B.P., Wehrenberg, M., Clark, P.U., Wu, S., Cheng, J., Zhang, J., Noone, D., Zhu, J., 2012. Younger dryas cooling and the greenland climate response to CO₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109, 11101–11104.
- Lockheart, M.J., Van Bergen, P.F., Evershed, R.P., 1997. Variations in the stable carbon isotope compositions of individual lipids from the leaves of modern angiosperms: Implications for the study of higher land plant-derived sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry* 26, 137–153.
- Lupien, R.L., Russell, J.M., Feibel, C., Beck, C., Castañeda, I., Deino, A., Cohen, A.S., 2018. A leaf wax biomarker record of early Pleistocene hydroclimate from West Turkana, Kenya. *Quaternary Science Reviews* 186, 225–235.
- Lützow, M. V., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions - A review. *European Journal of Soil Science* 57, 426–445.
- Lynch-stieglitz, J., Schmidt, M.W., Henry, L.G., Curry, W.B., Skinner, L.C., 2014. over some glacial-aged Heinrich events. *Nature Geoscience* 7, 1–7.
- Madureira, L.A.S., Piccinini, A., 1999. Lipids as indicators of paleoclimatic changes, II: terrestrial biomarkers. *Revista Brasileira de Oceanografia* 47, 115–125.
- Mao, S., Zhu, X., Sun, Y., Guan, H., Wu, D., Wu, N., 2015. Source and implication of fatty acids in surface sediments from the Pearl River Mouth Basin, South China Sea. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences* 44, 1528–1539.

- Marino, B., McElroy, M., 1991. Isotopic composition of atmospheric CO₂ inferred from carbon in C₄ plant cellulose. *Nature* 354, 737–740.
- Marzi, R., Torkelson, B., Olson, R., 1993. A revised carbon preference index. *Organic Geochemistry* 20, 1303–1306.
- Maslin, M.A., Ettwein, V.J., Boot, C.S., Bendle, J., Pancost, R.D., 2012. Amazon Fan biomarker evidence against the Pleistocene rainforest refuge hypothesis? *Journal of Quaternary Science* 27, 451–460.
- Mayle, F.E., Burn, M.J., Power, M., Urrego, D.H., 2009. Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions 14, 89–112.
- Mcmanus, J.F., Francois, R., Gherardi, J., Keigwin, L.D., 2004. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes 428, 1–4.
- Medina, E., Francisco, M., Sternberg, L., Anderson, W.T., 2005. Isotopic signatures of organic matter in sediments of the continental shelf facing the Orinoco Delta: Possible contribution of organic carbon from savannas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 63, 527–536.
- Meinzer, F.C., Rundel, P.W., Goldstein, G., Sharifi, M.R., 1992. Carbon isotope composition in relation to leaf gas exchange and environmental conditions in Hawaiian *Metrosideros polymorpha* populations. *Oecologia* 91, 305–311.
- Metcalf, S., Freeman, K.H., 2001. Climate Change as the Dominant Control on Glacial-Interglacial Variations in C₃ and C₄ Plant Abundance. doi:10.1126/science.1060143
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic. *Organic Geochemistry* 27, 213–250.
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions : a summary of examples from the Laurentian Great Lakes 34, 261–289.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867–900.
- Morris, L.J., 1966. Separations of lipids by silver ion chromatography. *Journal of Lipid Research* 7, 717–732.
- Mortillaro, J.M., Abril, G., Moreira-Turcq, P., Sobrinho, R.L., Perez, M., Meziane, T., 2011. Fatty acid and stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) signatures of particulate organic matter in the lower Amazon River: Seasonal contrasts and connectivity between floodplain lakes and the mainstem. *Organic Geochemistry* 42, 1159–1168.
- Mortillaro, J.M., Passarelli, C., Abril, G., Hubas, C., Alberic, P., Artigas, L.F., Benedetti, M.F., Thiney, N., Moreira-Turcq, P., Perez, M.A.P., Vidal, L.O., Meziane, T., 2016. The fate of C₄ and C₃ macrophyte carbon in central Amazon floodplain waters: Insights from a batch experiment. *Limnologia* 59, 90–98.
- Mosblech, N.A.S., Bush, M.B., Gosling, W.D., Hodell, D., Thomas, L., Calsteren, P. Van, Correa-metrio, A., Valencia, B.G., Curtis, J., Woesik, R. Van, 2012. North Atlantic forcing of Amazonian precipitation during the last ice age. *Nature Geoscience* 5, 817–820.
- Mulitza, S., Chiessi, C.M., Schefuß, E., Lippold, J., Wichmann, D., Antz, B., Mackensen, A., Paul, A., Prange, M., Rehfeld, K., Werner, M., Bickert, T., Frank, N., Kuhnert,

- H., Lynch-Stieglitz, J., Portilho-Ramos, R.C., Sawakuchi, A.O., Schulz, M., Schwenk, T., Tiedemann, R., Vahlenkamp, M., Zhang, Y., 2017. Synchronous and proportional deglacial changes in Atlantic meridional overturning and northeast Brazilian precipitation. *Paleoceanography* 32, 622–633.
- Mulitza, S., Haberkern, J., Huang, E., Jovane, L., Kuhnert, H., Pittauerová, D., Roud, S.C., Schefuß, E., Schewe, F., Schwenk, T.A., Seoane, J.C.S., Sousa, S.H.M., Wangner, D.J., Wiers, S., 2013. MARIA S . MERIAN-Berichte Response of Amazon sedimentation to deforestation , land use and climate variability Cruise No . MSM 20 / 3 Recife (Brazil) – Bridgetown (Barbados) Editorial Assistance : DFG-Senatskommission für Ozeanographie MARUM – Zentrum. doi:10.2312/cr
- Nace, T.E., Baker, P.A., Dwyer, G.S., Silva, C.G., Rigsby, C.A., Burns, S.J., Giosan, L., Otto-Bliesner, B., Liu, Z., Zhu, J., 2014. The role of North Brazil Current transport in the paleoclimate of the Brazilian Nordeste margin and paleoceanography of the western tropical Atlantic during the late Quaternary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 415, 3–13.
- Niedermeyer, E.M., Forrest, M., Beckmann, B., Sessions, A.L., Mulch, A., Schefuß, E., 2016. ScienceDirect The stable hydrogen isotopic composition of sedimentary plant waxes as quantitative proxy for rainfall in the West African Sahel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 184, 55–70.
- Nishimura, M., Baker, E.W., 1986. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 299–305.
- Nory, A.M., Sachse, D., 2018. Leaf wax n -alkane distributions record ecological changes during the Younger Dryas at Trzechowskie paleolake (northern Poland) without temporal delay 1607–1624.
- O’Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553–567.
- Olson, D., Dinerstein, E., Wikramanayake, E., Burgess, N., Powell, G., Underwood, E., 2001. Terrestrial ecoregions of the world: a new map of life on Earth. *BioScience* 51, 227–234.
- Ouyang, X., Guo, F., Bu, H., 2015. Lipid biomarkers and pertinent indices from aquatic environment record paleoclimate and paleoenvironment changes. *Quaternary Science Reviews* 123, 180–192.
- Pancost, R.D., Boot, C.S., 2004. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry* 92, 239–261.
- Pereira, A.L., 2001. Isótopos estáveis em estudos ecológicos : métodos , aplicações e perspectivas. *Converter* 13, 16–27.
- Pessenda, C., Castro, D., Rossetti, D., 2010. Facies, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N analyses in a late Quaternary compound estuarine fill, northern Brazil and relation to sea level. *Marine Geology* 274, 135–150.
- Pessenda, L., Gouveia, S., Freitas, H., Ribeiro, A., Ledru, M., 2002. Isotopos de carbono e suas aplicacoes em estudos paleoambientais., in: *Quaternario Do Brasil*. pp. 75–93.
- Pessenda, L., Gouveia, S., Ribeiro, De Oliveira, P.E., Aravena, R., 2010. Late Pleistocene and Holocene vegetation changes in northeastern Brazil determined from carbon isotopes and charcoal records in soils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 297, 597–608.
- Pessenda, L., Marques, S., Souza, A., De Oliveira, P., Aravena, R., 2010. Late Pleistocene

and Holocene vegetation changes in northeastern Brazil determined from carbon isotopes and charcoal records in soils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 297, 597–608.

- Pessenda, L.C.R., Gomes, B.M., Aravena, R., Ribeiro, A.S., Boulet, R., Gouveia, S.E.M., 1998. The carbon isotope record in soils along a forest-cerrado ecosystem transect: Implications for vegetation changes in the Rondonia state, southwestern Brazilian Amazon region. *Holocene* 8, 599–603.
- Pessenda, L.C.R., Ledru, M.P., Gouveia, S.E.M., Aravena, R., Ribeiro, A.S., Bendassolli, J.A., Boulet, R., 2005. Holocene palaeoenvironmental reconstruction in northeastern Brazil inferred from pollen, charcoal and carbon isotope records. *Holocene* 15, 812–820.
- Piacsek, P., Behling, H., Nogueira, J., Venancio, I., Albuquerque, A., 2020. Reconstruction of vegetation and low latitude ocean-atmosphere dynamics of the past 130kyr, based on south American montane pollen types. *Global and Planetary Change* 100839.
- Pinaya, J.L.D., Cruz, F.W., Ceccantini, G.C.T., Corrêa, P.L.P., Pitman, N., Vemado, F., Lopez, C.S., Filho, A.J.P., Grohmann, C.H., Chiessi, C.M., Strikis, N.M., Horák-terra, I., Pinaya, W.H.L., Medeiros, V.B. De, Santos, R.D.A., Akabane, T.K., 2019. Brazilian montane rainforest expansion induced by Heinrich Stadial 1 event 1–14.
- Ponton, C., West, A.J., Feakins, S.J., Galy, V., 2014. Leaf wax biomarkers in transit record river catchment composition. *Geophysical Research Letters* 41, 6420–6427.
- Prisco, J., 1989. *Fotossíntese e Fotorespiração*. Fortaleza.
- Ratnayake, N.P., Suzuki, N., Okada, M., Takagi, M., 2006. The variations of stable carbon isotope ratio of land plant-derived n-alkanes in deep-sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean during the last 250,000 years. *Chemical Geology* 228, 197–208.
- Raven, P., Evert, R., Eichhorn, S., 2001. *Biologia Vegetal*. Rio de Janeiro.
- Reiffarth, D.G., Peticrew, E.L., Owens, P.N., Lobb, D.A., 2016. Sources of variability in fatty acid (FA) biomarkers in the application of compound-specific stable isotopes (CSSIs) to soil and sediment fingerprinting and tracing: A review. *Science of the Total Environment* 565, 8–27.
- Ren, L., Fu, P., He, Y., Hou, J., Chen, J., Pavuluri, C.M., Sun, Y., Wang, Z., 2016. Molecular distributions and compound-specific stable carbon isotopic compositions of lipids in wintertime aerosols from Beijing. *Scientific Reports* 6, 1–12.
- Roberts, A.M., 2017. Effects of Heinrich events on ocean circulation and sediment input on the Nordeste Brazilian Continental Margin. University of Southampton, Unpublished. doi:10.13140/RG.2.2.19312.97284
- Rommerskirchen, F., Eglinton, G., Dupont, L., Rullkötter, J., 2006. Glacial/interglacial changes in southern Africa: Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records from southeast Atlantic continental margin sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7. doi:10.1029/2005GC001223
- Sachse, D., Billault, I., Bowen, G.J., Chikaraishi, Y., Dawson, T.E., Feakins, S.J., Freeman, K.H., Magill, C.R., McInerney, F.A., van der Meer, M.T.J., Polissar, P., Robins, R.J., Sachs, J.P., Schmidt, H.-L., Sessions, A.L., White, J.W.C., West, J.B., Kahmen, A., 2012. Molecular Paleohydrology: Interpreting the Hydrogen-Isotopic Composition of Lipid Biomarkers from Photosynthesizing Organisms. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 40, 221–249.

- Sachse, D., Radke, J., Gleixner, G., 2004. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary n-alkanes record modern climate variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4877–4889.
- Santos, T.P., Belem, A.L., Barbosa, C.F., Dokken, T., Albuquerque, A.L.S., 2014. Paleoceanographic reconstruction of the western equatorial Atlantic during the last 40 kyr. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 415, 14–20.
- Schefuß, E., Ratmeyer, V., Stuut, J.B.W., Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1757–1767.
- Schefuß, E., Schouten, S., Schneider, R.R., 2005. Climatic controls on central African hydrology during the past 20,000 years. *Nature* 437, 1003–1006.
- Schott, F., Fischer, J., Stramma, L., 1998. Transports and Pathways of the Upper-Layer Circulation in the Western Tropical Atlantic. *Journal of Physical Oceanography* 28, 1904–1928.
- Schott, F.A., Stramma, L., Fischer, J., 1995. The warm water inflow into the western tropical Atlantic boundary regime, spring 1994 waters of the equatorial circulation. *Journal of Geophysical Research* 100, 745–760.
- Schubert, B.A., Jahren, A.H., 2012. The effect of atmospheric CO₂ concentration on carbon isotope fractionation in C₃ land plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 96, 29–43.
- Seki, O., Kawamura, K., Ishiwatari, R., 2012. Assessment of hydrogen isotopic compositions of n-fatty acids as paleoclimate proxies in Lake Biwa sediments. *Journal of Quaternary Science* 27, 884–890.
- Sifeddine, A., Chiessi, C.M., Cruz, F.W., 2014. Capítulo 4 informações paleoclimáticas brasileiras 1, 126–180.
- Simoneit, B.R.T., 1993. Hydrothermal Alteration of Organic Matter in Marine and Terrestrial Systems., in: *Organic Geochemistry*. pp. 397–418.
- Simoneit, B.R.T., Sciences, A., State, O., Rev, M.S., Introduction, I., Definitions, A.B., 2005. A REVIEW OF CURRENT APPLICATIONS OF MASS SPECTROMETRY FOR BIOMARKER / MOLECULAR. *Mass Spectrometry Reviews* 24, 719–765.
- Smith, F.A., Freeman, K.H., 2006. Influence of physiology and climate on δD of leaf wax n-alkanes from C₃ and C₄ grasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1172–1187.
- Smith, W.H.F., Sandwell, D.T., 1997. Global sea floor topography from satellite altimetry and ship depth soundings. *Science* 277, 1956–1962.
- Soares Júnior, A.V., Hasui, Y., Costa, J.B.S., Machado, F.B., 2011. Evolução do rifteamento e paleogeografia da margem Atlântica Equatorial do Brasil: Triássico ao Holoceno. *Geociências* 30, 669–692.
- Stramma, L., Ikeda, Y., Peterson, R.G., 1990. Geostrophic transport in the Brazil current region north of 20°S. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers* 37, 1875–1886.
- Stramma, L., Schott, F., 1999. The mean flow of the tropical Atlantic Ocean. *Atlantic* 46, 279–303.
- Stríkis, N.M., Chiessi, C.M., Cruz, F.W., Vuille, M., Cheng, H., Barreto, E.A.S., Mollenhauer, G., Kasten, S., Karmann, I., Edwards, R.L., Bernal, J.P., Sales, R., 2015.

- Timing and structure of Mega-SACZ events during Heinrich Stadial 1 5477–5485.
- Stute, M., Forster, M., Frischkorn, H., Serejo, A., Clark, J.F., Schlosser, P., Broecker, W.S., Bonani, G., 1995. Cooling of tropical Brazil (5°C) during the last glacial maximum. *Science* 269, 379–383.
- Suguio, K., 1999. Recent progress in Quaternary geology of Brazil. *Episodes* 22, 217–220.
- Szczygielski, A., Stattegger, K., Schwarzer, K., da Silva, A.G.A., Vital, H., Koenig, J., 2015. Evolution of the Parnaíba Delta (NE Brazil) during the late Holocene. *Geo-Marine Letters* 35, 105–117.
- Taiz, L., 2004. *Fisiologia Vegetal*.
- Talley, L.D., Pickard, G.L., Emery, W.J., Swift, J.H., 2011. *Atlantic Ocean. Descriptive Physical Oceanography* 245–301.
- Toby Pennington, R., Prado, D.E., Pendry, C.A., 2000. Neotropical seasonally dry forests and Quaternary vegetation changes. *Journal of Biogeography* 27, 261–273.
- Tolosa, I., Lopez, J.F., Bentaleb, I., Fontugne, M., Grimalt, J.O., 1999. Carbon isotope ratio monitoring-gas chromatography mass spectrometric measurements in the marine environment: Biomarker sources and paleoclimate applications. *Science of the Total Environment* 237–238, 473–481.
- Tolosa, I., Vescovali, I., LeBlond, N., Marty, J.C., De Mora, S., Prieur, L., 2004. Distribution of pigments and fatty acid biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea). *Marine Chemistry* 88, 103–125.
- Turcq, B. et al., 2007. Mudanças paleoclimáticas da Amazônia no Holoceno. *Ciencia e Ambiente* 34, 69–96.
- Turcq, B., Sifeddine, A., Martin, L., Absy, M.L., Soubies, F., Suguio, K., Volkmer-Ribeiro, C., 1998. Amazonia rainforest fires: A lacustrine record of 7000 years. *Ambio* 27, 139–142.
- Uang, Y.O.H., Errott, F.A.L.S.T., Errott, R.A.L.A.N.P., Etzger, P.I.M., Glington, G.E.E., 1999. Glacial – interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya 63, 1383–1404.
- Van der Hammen, T., Absy, M.L., 1994. Amazonia during the last glacial. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 109, 247–261.
- Venancio, I.M., Mulitza, S., Govin, A., Santos, T.P., Lessa, D.O., Albuquerque, A.L.S., Chiessi, C.M., Tiedemann, R., Vahlenkamp, M., Bickert, T., Schulz, M., 2018. 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* 33, 1490–1507.
- Vital, H., 2014. Chapter 4 The north and northeast Brazilian tropical shelves 35–46.
- Vital, H., Stattegger, K., 2008. A Modern High-Energy Siliciclastic-Carbonate Platform : Continental Shelf Adjacent to Northern Rio Grande Do Norte State , Northeastern Brazil A MODERN HIGH-ENERGY SILICICLASTIC – CARBONATE PLATFORM: CONTINENTAL SHELF ADJACENT TO NORTHERN RIO GRANDE DO N. doi:10.2110/pec.08.90.0177
- Vogts, A., Badewien, T., Rullkötter, J., Schefuß, E., 2016. Near-constant apparent hydrogen isotope fractionation between leaf wax n-alkanes and precipitation in

- tropical regions: Evidence from a marine sediment transect off SW Africa. *Organic Geochemistry* 96, 18–27.
- Vogts, A., Schefuß, E., Badewien, T., Rullkötter, J., 2012. Organic Geochemistry n - Alkane parameters from a deep sea sediment transect off southwest Africa reflect continental vegetation and climate conditions. *Organic Geochemistry* 47, 109–119.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163–1179.
- Volkman, J.K., Johns, R.B., Gillan, F.T., Perry, G.J., Bavor, H.J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1133–1143.
- Volkman, J.K., Smittenberg, R.H., 2017. Lipid Biomarkers as Organic Geochemical Proxies for the Paleoenvironmental Reconstruction of Estuarine Environments, *Developments in Paleoenvironmental Research*. doi:10.1007/978-94-024-0990-1
- Wang, X., Auler, A.S., Edwards, L.L., Cheng, H., Cristalli, P.S., Smart, P.L., Richards, D.A., Shen, C.C., 2004. Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies. *Nature* 432, 740–743.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999. Oil Spill Identification 9673. doi:10.1016/S0021-9673(99)00120-X
- Wolhowe, M.D., Prahl, F.G., Langer, G., Oviedo, A.M., Ziveri, P., 2015. Alkenone δD as an ecological indicator: A culture and field study of physiologically-controlled chemical and hydrogen-isotopic variation in C37 alkenones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 162, 166–182.
- Yamada, K., Ishiwatari, R., 1999. Carbon isotopic compositions of long-chain n-alkanes in the Japan Sea sediments: Implications for paleoenvironmental changes over the past 85 kyr. *Organic Geochemistry* 30, 367–377.
- Zhang, D., Msadek, R., McPhaden, M.J., Delworth, T., 2011. Multidecadal variability of the North Brazil Current and its connection to the Atlantic meridional overturning circulation. *Journal of Geophysical Research* 116, 1–9.
- Zhang, Y., Chiessi, C.M., Mulitza, S., Zabel, M., Trindade, R.I.F., Hollanda, M.H.B.M., Dantas, E.L., Govin, A., Tiedemann, R., Wefer, G., 2015. Origin of increased terrigenous supply to the NE South American continental margin during Heinrich Stadial 1 and the Younger Dryas. *Earth and Planetary Science Letters* 432, 493–500.
- Zhang, Y., Zhang, X., Cristiano, M.C., Mulitza, S., Xiao, Z., Lohmann, G., Prange, M., Behling, H., Zabel, M., Govin, A., Sawakuchi, A.O., Cruz, F.W., Wefer, G., 2016. Equatorial Pacific forcing of western Amazonian precipitation during Heinrich Stadial 1 1–7.
- Zhao, M., Dupont, L., Eglinton, G., Teece, M., 2003. n-Alkane and pollen reconstruction of terrestrial climate and vegetation for N.W. Africa over the last 160 kyr. *Organic Geochemistry* 34, 131–143.
- Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P.A., 2007. $\delta^{13}C$ -Hongyuan peat Lipid biomarkers in the Zoige deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China 38, 1927–1940.
- Zhou, W., Xie, S., Meyers, P.A., Zheng, Y., 2005. Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence 36, 1272–1284.

- Zhou, W., Zheng, Y., Meyers, P.A., Jull, A.J.T., Xie, S., 2010. Postglacial climate-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence , Northeastern China. *Earth and Planetary Science Letters* 294, 37–46.
- Zhu, C., Wagner, T., Talbot, H.M., Weijers, J.W.H., Pan, J.M., Pancost, R.D., 2013. Mechanistic controls on diverse fates of terrestrial organic components in the East China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 129–143.
- Zular, A., Sawakuchi, A.O., Wang, H., Guedes, C.C.F., Hartmann, G.A., Jaqueto, P.F., Chiessi, C.M., Cruz, F.W., Giannini, P.C.F., Daros, V.K., Atencio, D., Trindade, R.I.F., 2020. The response of a dune succession from Lençóis Maranhenses, NE Brazil, to climate changes between MIS 3 and MIS 2. *Quaternary International* 537, 97–111.

Anexos

Tabela 6 Distribuição Molecular dos n-alcenos C₁₉-C₃₅ em ng g⁻¹ no testemunho GeoB16202-2

Depth (m)	Age (ka)	nC19	nC20	nC21	nC22	nC23	nC24	nC25	nC26	nC27	nC28	nC29	nC30	nC31	nC32	nC33	nC34	nC35	Total ngg-1	Total >C25-35	ACL27-33	CPI25-35	CPI27-33
0,08	1,39	1,33	2,62	2,33	2,66	4,31	3,51	6,68	4,61	12,6	5,89	27,3	5,95	30,4	4,40	17,6	1,73	1,33	135	118	30,15	2,12	4,55
0,11	1,57	0,97	1,88	1,87	2,18	3,42	2,73	4,87	3,17	8,21	3,76	16,4	3,47	17,6	2,70	10,1	1,07	1,17	86	73	30,08	2,06	4,38
0,14	1,85	0,93	2,29	1,74	2,13	3,67	3,23	5,62	3,93	9,85	4,80	19,9	4,53	21,6	3,51	12,2	1,58	3,44	105	91	30,08	1,98	4,10
0,44	5,65	1,31	3,13	2,63	2,77	5,10	4,10	8,47	5,20	14,2	6,55	32,5	7,26	37,6	6,17	25,1	2,48	7,95	172	153	30,29	2,27	4,61
0,79	7,47	3,06	3,46	5,54	5,64	11,4	8,14	18,2	9,95	30,5	13,5	65,1	14,9	68,9	12,7	43,4	5,48	14,7	335	297	30,16	2,13	4,27
0,99	8,36	<DL	<DL	<DL	<DL	22,8	15,6	58,6	24,1	110	43,2	276	56,9	293	51,9	207	23,9	75,4	1259	1220	30,32	2,55	5,04
1,22	9,23	4,00	4,54	10,1	10,3	26,7	16,6	57,0	23,7	107	43,5	288	54,9	290	47,9	177	18,0	56,2	1237	1164	30,22	2,60	5,16
1,49	10,3	5,38	4,76	8,34	8,51	19,4	12,8	36,8	18,0	72,6	30,9	195	37,9	200	33,0	124	32,8	12,9	853	794	30,23	2,10	4,67
1,80	11,3	10,8	13,0	27,0	32,0	78,0	51,4	129	71,8	243	115	646	148	773	142	504	48,7	151	3184	2972	30,38	2,33	4,67
2,04	11,9	11,0	13,4	37,5	42,5	120	67,1	205	88,7	398	162	1288	227	1320	195	723	57,1	188	5145	4852	30,25	2,83	5,69
2,25	12,3	8,21	11,8	34,4	41,5	125	70,2	225	94,7	420	168	1340	232	1418	206	786	63,3	203	5447	5156	30,27	2,87	5,79
2,52	12,7	8,39	10,0	31,0	35,6	113	61,7	208	86,1	369	156	1215	205	1326	182	766	50,8	179	5001	4741	30,32	2,99	6,03
2,65	13,0	4,84	6,52	20,1	26,2	83,0	47,7	153	67,3	289	125	842	170	995	168	622	56,7	169	3846	3658	30,38	2,62	5,23
2,78	13,2	5,80	6,80	18,6	21,3	63,3	36,6	120	52,9	224	94,9	596	123	667	115	406	36,6	100	2688	2536	30,30	2,50	5,01
2,98	13,9	4,44	4,93	12,1	14,2	36,3	23,8	67,8	34,5	123	58,5	361	73,8	430	69,3	289	22,7	77,7	1703	1608	30,42	2,61	5,23
3,09	14,3	<DL	<DL	7,09	7,80	21,7	16,3	50,6	27,7	110	45,8	280	55,4	273	47,4	182	17,8	61,0	1204	1151	30,21	2,46	4,94
3,25	14,6	13,8	18,2	61,3	77,5	212	117	320	147	596	249	1871	339	1999	306	1121	91,5	303	7843	7343	30,28	2,74	5,51
3,50	15,1	11,2	16,4	60,2	77,6	208	109	289	125	496	199	1376	254	1449	231	850	70,2	236	6059	5576	30,25	2,67	5,35
4,04	16,2	9,07	14,5	59,5	75,9	213	105	291	117	491	183	1266	228	1357	213	826	73,7	39,5	5561	5084	30,25	2,62	5,49
4,40	16,5	7,62	12,0	51,4	60,1	169	76,2	206	78,1	319	121	875	158	1085	162	800	59,8	275	4516	4139	30,49	3,07	6,03
4,48	16,6	10,2	16,6	65,0	86,7	242	126	348	146	579	224	1406	285	1618	273	1077	98,4	366	6967	6420	30,33	2,63	5,18
4,60	16,7	10,8	15,8	66,1	85,0	243	119	336	134	534	207	1417	268	1786	265	1339	102	464	7392	6852	30,50	3,01	5,92
4,80	16,9	9,28	14,3	58,4	74,7	211	103	286	113	462	170	1079	213	1207	201	783	69,5	259	5314	4844	30,28	2,66	5,23
4,98	17,0	9,08	14,5	57,2	76,8	219	114	315	132	519	200	1199	258	1448	257	1019	97,4	363	6298	5809	30,38	2,57	5,04
5,35	17,3	6,18	10,7	49,6	60,2	165	73,6	198	73,0	284	104	681	138	955	156	821	67,8	323	4168	3803	30,63	3,02	5,84
5,48	17,4	6,67	10,5	44,9	57,5	174	83,3	239	95,7	376	144	905	189	1231	202	1021	84,5	396	5260	4883	30,58	2,91	5,65
5,68	17,6	10,7	18,4	83,2	101	294	138	378	149	598	206	1157	252	1429	259	1108	110	424	6716	6072	30,38	2,61	5,07
6,12	18,0	8,95	15,0	69,5	85,4	254	123	346	136	558	186	1049	228	1322	235	1062	109	450	6237	5682	30,41	2,67	5,17
6,30	18,1	7,34	11,7	47,4	57,9	170	84,8	235	94,9	375	130	691	155	840	156	658	66,8	262	4042	3663	30,35	2,54	4,92
6,50	18,3	6,82	10,8	44,7	58,2	168	90,0	239	100	371	139	686	157	774	154	610	64,4	244	3917	3538	30,29	2,38	4,59
6,74	18,6	6,69	8,76	25,8	34,3	87,5	54,0	129	64,3	201	91,5	449	107	532	98,2	406	36,9	151	2483	2266	30,38	2,35	4,58
7,25	21,8	6,80	8,86	23,5	31,1	63,5	50,1	115	60,3	183	86,6	422	102	508	92,2	388	35,3	145	2321	2137	30,40	2,34	4,57
7,50	23,4	7,00	8,85	23,0	28,9	73,8	46,4	115	60,0	193	90,2	488	108	585	98,5	431	37,2	152	2546	2358	30,42	2,49	4,91
7,60	23,8	9,16	14,9	56,7	73,3	196	103	266	115	418	156	786	191	976	191	722	73,7	271	4618	4165	30,34	2,37	4,60
Min.		1	2	2	2	3	3	5	3	8	4	16	3	18	3	10	1	1	86	73	30,08	1,98	4,10
Max.		14	18	83	101	294	138	378	149	598	249	1871	339	1999	306	1339	110	464	7843	7343	30,63	3,07	6,03
Average		7	10	35	44	121	63	177	75	297	117	744	149	861	142	586	53	189	3666	3389	30,32	2,55	5,09

ACL₂₇₋₃₃ = (Σ n C_n / Σ C_n); CPI₂₅₋₃₅= Σ (C₂₅ + C₂₇ +C₂₉ + C₃₁+C₃₃+ C₃₅)/(2 Σ (C₂₆ + C₂₈ +C₃₀ + C₃₂ +C₃₄)); CPI₂₇₋₃₃= (Σ (C₂₇₋₃₃)/Σ (C₂₆₋₃₂)) + (Σ (C₂₇₋₃₃)/Σ (C₂₈₋₃₄))*0.5; Paq = (C₂₃ + C₂₅)/(C₂₃ + C₂₅ + C₃₁); DL=Limite de detecção .

Tabela 7 Distribuição Molecular dos ácidos graxos C₁₆-C₃₄ em ng g⁻¹ no testemunho GeoB16202-2

Depth (m)	Age (ka)	nC ₁₆	nC ₁₈	nC ₁₉	nC ₂₀	nC ₂₁	nC ₂₂	nC ₂₃	nC ₂₄	nC ₂₅	nC ₂₆	nC ₂₇	nC ₂₈	nC ₂₉	nC ₃₀	nC ₃₁	nC ₃₂	nC ₃₃	nC ₃₄	Total	CPI C ₂₆₋₃₂	ACL C ₂₆₋₃₄	CPI C ₂₀₋₃₂	ACL C ₂₀₋₃₄
0.08	1.39	290	222	<DL	73	<DL	60	245	205	97	228	105	205	85	117	<DL	72	<DL	63	2066	2.72	28.49	1.81	26.16
0.11	1.57	276	179	19	45	19	44	134	138	36	143	39	96	21	37	<DL	22	<DL	62	1310	4.04	28.56	2.03	25.78
0.14	1.85	305	223	55	122	55	68	396	148	36	136	13	81	13	31	<DL	22	7	53	1772	6.26	28.70	1.10	24.48
0.44	5.65	395	228	34	73	34	56	253	234	75	292	86	187	37	64	<DL	37	<DL	66	2151	3.82	28.05	1.88	25.64
0.79	7.47	315	278	21	55	24	42	39	210	72	378	97	328	73	194	43	136	20	37	2360	4.04	28.46	3.65	27.13
0.99	8.36	835	438	132	219	80	61	833	536	150	700	145	543	144	495	103	339	<DL	86	5839	4.57	28.69	1.91	26.27
1.22	9.23	824	424	42	208	60	<DL	111	528	141	739	156	687	175	682	130	490	67	131	5593	4.62	29.04	4.03	27.58
1.49	10.32	376	280	23	80	27	59	52	258	85	457	100	354	94	305	63	205	31	55	2904	4.23	28.71	3.84	27.30
1.68	11.01	539	368	64	209	62	<DL	919	458	141	666	162	582	164	537	113	384	65	121	5553	4.02	28.95	1.74	26.63
1.80	11.34	1026	609	80	366	99	<DL	715	740	240	1051	268	926	263	827	174	562	93	178	8217	3.89	28.89	2.42	26.92
2.04	11.90	1078	575	59	302	88	<DL	244	1379	353	1484	286	1188	273	1108	201	796	120	254	9789	4.66	28.90	4.08	27.30
2.25	12.27	2610	1443	141	948	229	166	547	2305	531	2155	468	1782	469	1641	333	1092	159	326	17344	4.19	28.84	3.70	26.73
2.52	12.74	1304	657	64	178	91	42	56	1441	122	1997	99	1660	440	1374	293	769	131	237	10956	6.05	28.73	6.23	27.60
2.65	12.96	1231	716	62	502	96	<DL	340	1132	267	1237	250	999	236	804	156	529	91	192	8838	4.40	28.74	3.66	26.77
2.78	13.23	633	466	41	181	59	<DL	144	847	240	1202	245	1028	260	912	185	613	109	199	7365	4.37	28.88	3.96	27.60
2.98	13.90	563	358	<DL	62	51	62	109	531	21	735	184	587	181	483	128	321	66	115	4557	3.97	28.78	3.94	27.51
3.09	14.25	691	545	50	256	72	45	164	783	252	1089	277	1022	286	935	223	744	144	278	7857	3.86	29.15	3.56	27.73
3.25	14.63	1057	552	57	390	103	<DL	323	1717	494	2025	415	1586	375	1304	261	951	160	345	12115	4.32	28.80	3.83	27.25
3.50	15.14	1759	1034	97	935	184	<DL	470	2197	571	2437	484	1937	442	1564	311	1075	168	368	16034	4.43	28.74	3.91	26.85
4.04	16.16	1521	528	41	438	84	36	257	1400	343	1498	262	1143	252	1057	281	804	190	283	10417	4.27	29.01	4.01	27.23
4.40	16.49	1678	824	97	993	203	<DL	570	2484	589	2326	424	1508	307	896	261	464	65	156	13846	4.10	28.14	3.56	25.96
4.48	16.56	1341	782	83	845	159	<DL	420	2099	552	2507	484	1989	434	1532	311	1077	185	408	15207	4.51	28.74	4.03	26.97
4.60	16.67	1171	652	140	702	144	<DL	274	1217	125	895	161	543	125	354	102	230	<DL	79	6914	4.58	28.23	3.95	25.44
4.80	16.85	1089	464	40	462	78	29	220	1098	276	1198	214	911	180	677	127	446	66	139	7714	4.78	28.57	4.20	26.61
4.98	17.01	1239	522	47	411	85	58	255	1369	366	1758	329	1451	304	1127	226	840	144	319	10850	4.69	28.83	4.23	27.26
5.35	17.32	1536	859	93	914	154	146	493	1695	290	1371	283	928	131	542	277	362	73	133	10279	3.73	28.40	3.48	25.72
5.48	17.42	1474	832	97	949	171	159	434	1850	213	1556	360	1045	162	601	197	374	79	143	10696	4.16	28.27	4.02	25.74
5.68	17.58	1125	560	51	504	103	<DL	301	1462	368	1427	266	1163	224	867	164	609	<DL	230	9425	5.10	28.64	4.16	26.69
6.12	17.96	799	565	40	565	78	<DL	206	1068	247	1007	183	872	159	613	114	402	<DL	154	7072	5.23	28.59	4.49	26.40
6.30	18.13	447	315	27	286	53	42	155	869	221	956	176	852	162	643	121	466	<DL	<DL	5791	5.32	28.47	4.56	26.75
6.50	18.33	437	301	23	215	39	13	123	747	199	809	154	678	133	500	97	368	<DL	150	4987	5.07	28.70	4.39	26.99
6.74	18.64	595	243	<DL	129	45	<DL	136	746	95	972	101	734	108	477	94	287	52	96	4910	6.58	28.44	5.54	27.01
7.25	21.79	399	216	26	210	39	52	59	255	67	263	69	243	71	192	55	148	31	61	2453	3.49	29.00	3.52	26.54
7.50	23.38	631	275	<DL	171	47	42	125	712	29	1064	265	903	268	680	186	483	96	178	6157	4.01	28.79	4.20	27.57
7.60	23.84	760	478	57	437	88	<DL	228	1109	305	1249	248	1024	215	744	160	536	97	203	7939	4.38	28.73	3.86	26.90
Min.		276	179	19	45	19	13	39	138	21	136	13	81	13	31	43	22	7	37	1310	2.72	28.05	1.10	24.48
Max.		2610	1443	141	993	229	166	919	2484	589	2507	484	1989	469	1641	333	1092	190	408	17344	6.58	29.15	6.23	27.73
Average		924	515	61	384	88	64	296	1028	235	1143	225	908	208	712	177	487	96	173	7637	4.47	28.68	3.64	26.72

ACL₂₆₋₃₄ = (Σ n C_n / Σ C_n); ACL₂₀₋₃₄ = (Σ n C_n / Σ C_n); CPI₂₀₋₃₂ = (Σ (C₂₀₋₃₂) / Σ (C₁₉₋₃₁)) + (Σ (C₂₀₋₃₂) / Σ (C₂₁₋₃₃)) * 0.5; CPI₂₆₋₃₂ = (Σ (C₂₆₋₃₂) / Σ (C₂₅₋₃₁)) + (Σ (C₂₆₋₃₂) / Σ (C₂₇₋₃₃)) * 0.5; DL = Limite de detecção.

Table 8 Distribuição molecular dos *n*-alcoois C₁₄-C₃₂ em ngg⁻¹ no testemunho GeoB16202-2

Depth (m)	Age (ka)	C ₁₄ -OH	C ₁₆ -OH	C ₁₈ -OH	C ₂₀ -OH	C ₂₂ -OH	C ₂₄ -OH	C ₂₅ -OH	C ₂₆ -OH	C ₂₇ -OH	C ₂₈ -OH	C ₂₉ -OH	C ₃₀ -OH	C ₃₁ -OH	C ₃₂ -OH	Total	Tot.>C ₂₂	Tot.<C ₂₂	ACL ₂₂₋₃₂
0.08	1.39	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
0.11	1.57	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
0.14	1.85	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	8	8	<DL	27.00
0.44	5.65	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
0.79	7.47	<DL	10	<DL	38	21	29	<DL	12	<DL	18	<DL	19	<DL	21	169	120	49	26.82
0.99	8.36	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	7	<DL	8	<DL	13	<DL	9	<DL	7	45	45	0	28.06
1.22	9.23	13	27	9	11	39	86	13	63	<DL	110	12	106	15	73	578	517	61	27.65
1.49	10.32	8	21	12	25	87	135	14	79	15	130	14	120	8	83	752	687	66	27.03
1.68	11.01	9	20	16	16	19	15	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	95	34	61	22.89
1.80	11.34	<DL	<DL	8	9	<DL	12	<DL	8	<DL	20	<DL	17	8	23	104	88	17	29.00
2.04	11.90	30	84	85	124	656	676	129	507	65	464	64	271	25	216	3396	3073	323	25.86
2.25	12.27	18	19	24	17	31	28	<DL	26	<DL	8	<DL	10	10	<DL	189	112	78	25.33
2.52	12.74	10	<DL	11	15	38	53	13	69	8	96	12	86	<DL	62	472	437	35	27.57
2.65	12.96	25	73	87	92	298	260	42	218	20	97	22	100	12	67	1413	1136	277	25.46
2.78	13.23	7	26	20	29	182	200	28	173	27	154	26	126	10	103	1111	1028	83	26.41
2.98	13.90	8	<DL	<DL	8	11	46	<DL	15	<DL	17	<DL	8	<DL	<DL	112	96	16	25.28
3.09	14.25	<DL	<DL	<DL	7	18	25	<DL	24	<DL	37	<DL	36	<DL	34	181	174	7	27.72
3.25	14.63	36	56	77	105	520	788	188	826	166	798	128	478	88	457	4711	4437	274	26.77
3.50	15.14	20	83	94	109	386	471	125	447	115	440	55	266	38	277	2925	2619	307	26.56
4.04	16.16	11	44	46	100	521	636	150	568	92	171	66	266	60	304	3035	2834	201	26.11
4.40	16.49	<DL	10	15	15	50	42	12	36	<DL	36	<DL	16	<DL	16	248	208	40	25.69
4.48	16.56	14	28	24	53	243	369	136	398	80	391	56	215	45	251	2302	2184	118	26.81
4.60	16.67	14	21	20	44	209	200	61	195	21	187	17	41	16	156	1202	1103	99	26.30
4.80	16.85	13	35	30	55	258	307	98	270	48	238	34	120	22	148	1677	1544	133	26.24
4.98	17.01	<DL	11	18	21	156	177	36	194	41	227	25	162	26	202	1295	1245	50	27.24
5.35	17.32	<DL	<DL	9	8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	17	15	9	58	41	16	30.81
5.48	17.42	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
5.68	17.58	20	66	39	101	436	368	141	398	99	446	74	213	55	323	2779	2553	226	26.65
6.12	17.96	12	76	51	111	778	855	320	1004	213	1140	140	487	104	657	5946	5697	250	26.73
6.30	18.13	17	32	25	93	474	397	144	391	109	407	51	180	30	249	2597	2431	167	26.25
6.50	18.33	15	34	27	85	735	675	225	630	139	712	93	275	71	362	4079	3917	161	26.24
6.74	18.64	8	9	<DL	12	135	129	27	114	21	132	19	64	<DL	79	748	719	29	26.34
7.25	21.79	<DL	<DL	<DL	<DL	7	11	<DL	<DL	<DL	16	<DL	14	<DL	<DL	49	49	0	26.79
7.50	23.38	<DL	12	8	13	54	61	12	49	10	62	8	35	<DL	52	373	340	33	26.76
7.60	23.84	<DL	9	<DL	26	107	124	39	124	24	134	18	84	20	103	811	776	35	26.88
Min.		7	9	8	7	7	7	12	8	8	8	8	8	8	7	8	8	0	19.26
Max.		36	84	94	124	778	855	320	1004	213	1140	140	487	104	657	5946	5697	323	28.06
Average		15	35	33	48	240	248	93	254	66	239	47	132	34	167	1402	1298	107	25.72

ACL₂₂₋₃₂ = ($\Sigma n C_n / \Sigma C_n$); DL = Limite de detecção .

Table 9 Distribuição Molecular de esteróis e dióis em ngg⁻¹ no testemunho GeoB16202-2

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1612180/CA

Depth (m)	Age (ka)	27Δ ⁵	27Δ ⁰	Cholestanone	28Δ ^{5,22}	28Δ ⁵	28Δ ⁰	29Δ ^{5,22}	29Δ ^{0,22}	29Δ ⁵	29Δ ⁰	30Δ ²²	C30-1- 15 diol	C30-1-15 ketol	C31-1- 15 diol	Taraxerol	β-amirina	Lupeol	Total	29Δ ⁰ / 29Δ ⁵	29Δ ^{0,22} / 29Δ ^{5,22}	Choles- tanone/27Δ ⁵
0.08	1.39	9	<DL	<DL	15	16	8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	19	8	11	<DL	<DL	<DL	85	-	-	-
0.11	1.57	8	<DL	<DL	14	15	7	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	10	<DL	7	<DL	<DL	<DL	76	-	-	1.71
0.14	1.85	10	<DL	16	16	<DL	8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	18	8	10	<DL	<DL	<DL	86	-	-	1.64
0.44	5.65	10	7	16	16	19	<DL	8	<DL	8	<DL	<DL	29	9	10	<DL	<DL	<DL	131	-	-	1.62
0.79	7.47	8	8	14	14	15	7	<DL	10	<DL	10	12	78	18	12	9	<DL	<DL	217	-	-	1.62
0.99	8.36	15	11	24	24	27	13	<DL	10	<DL	10	<DL	22	13	13	85	<DL	<DL	268	-	-	1.65
1.22	9.23	14	13	21	27	24	12	<DL	14	7	14	17	34	15	13	227	<DL	<DL	452	1.85	-	1.48
1.49	10.32	11	11	18	21	19	10	<DL	11	<DL	11	8	98	16	15	483	<DL	<DL	734	-	-	1.68
1.68	11.01	12	18	21	21	23	12	<DL	15	<DL	15	8	41	12	12	256	<DL	<DL	464	-	-	1.77
1.80	11.34	11	9	17	18	19	10	<DL	9	<DL	9	8	55	10	13	57	<DL	<DL	244	-	-	1.52
2.04	11.90	14	29	25	49	17	18	21	65	40	65	153	130	24	25	841	28	21	1565	1.64	3.10	1.79
2.25	12.27	19	16	26	28	30	16	<DL	18	15	18	16	72	25	19	36	<DL	<DL	354	1.20	-	1.33
2.52	12.74	14	8	21	28	23	13	8	23	9	23	34	147	24	33	19	<DL	<DL	428	2.46	2.75	1.54
2.65	12.96	18	39	19	30	20	21	47	69	28	69	116	197	22	24	165	28	23	935	2.43	1.48	1.08
2.78	13.23	9	12	13	22	14	<DL	<DL	23	9	23	22	20	22	8	34	11	<DL	241	2.59	-	1.35
2.98	13.90	13	10	20	19	22	11	<DL	12	8	12	<DL	97	18	21	<DL	<DL	<DL	261	1.59	-	1.54
3.09	14.25	8	<DL	13	15	13	8	<DL	10	<DL	10	12	52	10	11	<DL	<DL	<DL	160	-	-	1.68
3.25	14.63	34	36	25	81	30	27	67	82	138	82	147	137	36	22	46	98	77	1165	0.60	1.23	0.72
3.50	15.14	18	26	24	50	23	17	22	46	45	46	46	151	20	23	47	57	48	709	1.02	2.10	1.29
4.04	16.16	15	15	17	54	18	10	14	26	86	26	64	117	21	21	33	27	37	604	0.31	1.85	1.15
4.40	16.49	12	9	14	17	15	8	9	12	18	12	<DL	95	11	17	<DL	<DL	<DL	249	0.68	1.36	1.16
4.48	16.56	15	14	19	45	22	12	12	23	49	23	67	96	18	21	16	14	15	480	0.46	1.92	1.24
4.60	16.67	26	15	23	34	26	15	24	21	88	21	56	106	21	35	<DL	17	10	539	0.24	0.86	0.86
4.80	16.85	8	7	11	28	11	9	9	19	27	19	32	80	26	19	19	8	11	345	0.70	2.14	1.32
4.98	17.01	17	12	22	35	23	13	9	18	73	18	15	273	38	48	<DL	<DL	<DL	613	0.25	1.94	1.29
5.35	17.32	8	<DL	13	12	14	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	10	9	11	<DL	<DL	<DL	78	-	-	1.55
5.48	17.42	10	<DL	16	17	19	9	<DL	<DL	9	<DL	<DL	18	8	13	<DL	<DL	<DL	119	-	-	1.59
5.68	17.58	26	20	16	51	21	20	50	95	87	81	105	113	19	27	10	<DL	<DL	742	0.93	1.89	0.62
6.12	17.96	17	20	16	98	19	23	30	90	71	77	109	95	12	26	25	19	22	768	1.07	3.02	0.96
6.30	18.13	19	23	<DL	44	21	25	47	97	82	84	196	133	35	28	19	10	8	871	1.03	2.08	-
6.50	18.33	11	24	21	60	14	20	19	66	30	66	62	33	27	10	12	<DL	8	482	2.20	3.53	1.94
6.74	18.64	14	30	15	23	20	14	16	65	34	65	83	173	35	31	<DL	<DL	<DL	618	1.93	4.21	1.06
7.25	21.79	11	10	17	17	19	10	<DL	15	<DL	15	11	71	16	17	<DL	<DL	<DL	230	-	-	1.48
7.50	23.38	12	17	13	17	15	10	<DL	33	12	33	38	158	39	26	<DL	<DL	<DL	422	2.78	-	1.11
7.60	23.84	9	11	19	20	15	<DL	<DL	10	<DL	10	<DL	12	10	7	<DL	<DL	<DL	122	-	-	2.14
Min.		8	7	11	12	11	7	8	8	7	8	8	10	8	7	9	8	8	76	0.24	0.86	0.62
Max.		34	39	26	98	30	27	67	97	138	84	196	273	39	48	841	98	77	1565	2.78	4.21	2.14
Average		14	17	18	31	19	13	25	34	44	33	58	86	19	19	122	29	26	453	1.33	2.22	1.41

27Δ⁵ = cholesterol, 27Δ⁰ = cholestanol, 28Δ^{5,22} = diatomsterol, 28Δ⁵ = campesterol, 28Δ⁰ = campestanol, 29Δ^{5,22} = stigmasterol, 29Δ^{0,22} =, 29Δ⁵ = β-sitosterol, 29Δ⁰ = β-sitostanol, dΔ²² = dinosterol., DL = Limite de detecção.

Tabela 10 Composição isotópica de carbono e hidrogênio para n-alcenos (C_{29} , C_{31}) e ácidos graxos (C_{26} , C_{28}) de cadeia longa do testemunho GeoB16202-2. A composição isotópica de hidrogênio (δD) está reportada em ‰ VSMOW e a composição isotópica de carbono ($\delta^{13}C$) está reportada em ‰ VPDB.

Depth(m)	Age(ka BP)	δD C_{26}	$\delta^{13}C_{26}$	δD C_{28}	$\delta^{13}C_{28}$	δD C_{29}	$\delta^{13}C_{29}$	δD C_{31}	$\delta^{13}C_{31}$
0.08	1.39	-123	-27.5	-116	-27.7	-	-28.6	-	-27.3
0.12	1.57	-128	-27.3	-139	-27.7	-115	-28.3	-127	-27.7
0.36	4.73	-127	-28.5	-128	-29.3	-135*	-29.5*	-143*	-28.5*
0.44	5.65	-136	-27.9	-147	-28.3	-130	-30.0	-142	-29.0
0.55	6.33	-128	-27.9	-129	-28.1	-137*	-29.6*	-145*	-28.8*
0.65	6.77	-129	-29.1	-136	-28.4	-137*	-30.1*	-142*	-29.2*
0.79	7.47	-141	-28.5	-142	-28.8	-144	-30.4	-145	-29.2
0.90	7.99	-123	-	-133	-	-141*	-30.4*	-144*	-29.7*
0.99	8.36	-143	-29.8	-142	-30.7	-141	-31.0	-142	-30.3
1.10	8.79	-140	-30.9	-144	-31.9	-143*	-31.4*	-144*	-30.7*
1.22	9.23	-139	-29.8	-145	-31.1	-147	-31.2	-149	-30.3
1.35	9.71	-143	-30.8	-149	-31.9	-138	-	-141	-
1.49	10.32	-143	-29.9	-139	-30.7	-147	-31.0	-150	-30.1
1.62	10.81	-141	-	-137	-	-140*	-30.7*	-144*	-30.0*
1.68	11.01	-141	-30.0	-147	-30.8	-129	-	-152	-
1.74	11.20	-134	-31.1	-139	-32.7	-146*	-30.6*	-151*	-29.9*
1.80	11.34	-141	-30.4	-148	-31.4	-138	-31.1	-137	-29.9
1.90	11.58	-151	-32.6	-151	-33.7	-142*	-32.4*	-146*	-31.9*
2.04	11.90	-150	-32.1	-151	-33.0	-155	-32.9	-155	-32.4
2.25	12.27	-147	-32.6	-151	-33.8	-140	-33.0	-144	-32.7
2.52	12.74	-148	-32.5	-145	-33.8	-144	-33.1	-144	-32.8
2.65	12.96	-148	-32.4	-152	-33.6	-147	-32.7	-149	-32.4
2.78	13.23	-143	-31.8	-141	-33.1	-149	-32.8	-149	-32.8
2.98	13.90	-134	-31.8	-135	-32.8	-134	-32.2	-136	-32.0
3.09	14.25	-139	-32.1	-142	-32.7	-130	-31.0	-136	-30.5
3.25	14.64	-150	-32.7	-151	-33.2	-139	-32.8	-144	-32.4
3.38	14.90	-157	-33.5	-142	-34.5	-146*	-33.2*	-147*	-32.8*
3.50	15.14	-149	-32.3	-150	-32.8	-145	-32.8	-148	-32.2
3.75	15.63	-149	-33.5	-140	-34.0	-147*	-32.5*	-149*	-31.8*
4.04	16.16	-151	-31.8	-153	-32.3	-159	-32.3	-163	-31.1
4.20	16.31	-157	-32.4	-152	-33.2	-144*	-32.0*	-149*	-30.7*
4.40	16.49	-153	-31.2	-154	-31.5	-148	-31.6	-153	-30.1
4.48	16.56	-153	-31.1	-152	-31.7	-158	-31.7	-163	-30.3
4.60	16.67	-151	-31.1	-150	-31.3	-144	-31.5	-149	-30.2
4.80	16.85	-145	-30.9	-145	-31.4	-145	-31.3	-153	-30.2
4.98	17.01	-148	-30.5	-146	-31.2	-157	-31.4	-162	-29.9
5.35	17.32	-147	-30.3	-143	-31.1	-146	-30.7	-154	-29.5
5.48	17.42	-147	-30.3	-151	-31.0	-156	-30.8	-161	-29.5
5.68	17.58	-145	-30.0	-144	-30.4	-137	-30.2	-143	-29.6
5.90	17.76	-154	-	-146	-	-138	-30.3	-144	-29.2
6.12	17.96	-140	-29.9	-142	-30.2	-141	-	-148	-
6.30	18.13	-141	-29.5	-141	-30.0	-132	-30.0	-139	-29.2
6.50	18.33	-130	-29.4	-131	-30.1	-135	-29.7	-140	-28.6
6.74	18.64	-130	-29.3	-131	-30.4	-141	-30.0	-148	-28.4
7.10	20.80	-138	-30.6	-141	-31.6	-133*	-30.2*	-137*	-29.0*
7.25	21.79	-127	-29.8	-132	-30.6	-130	-30.1	-135	-28.5
7.38	22.62	-130	-	-141	-	-134*	-30.4*	-137*	-28.9*
7.50	23.38	-134	-30.1	-134	-31.2	-125	-30.5	-131	-29.7
7.57	23.74	-143	-30.8	-136	-32.1	-137*	-30.2*	-140*	-29.2*
7.60	23.84	-137	-29.6	-141	-30.3	-126	-29.8	-139	-29.7

Composições isotópicas de hidrogênio e carbono dos ácidos graxos foram corrigidas de acordo com equações previamente publicadas (Evans et al., 2003; Chivall et al., 2012; Mao et al., 2015). Composições isotópicas de hidrogênio foram corrigidas considerando a mudança no volume global de gelo de acordo com (Schefuß et al., 2005) e (Collins et al., 2013). *Dados previamente publicados por Mulitza et al., 2017.

Tabela No. 11 Coeficientes de Pearson

	Concentration ngg ⁻¹						$\delta^{13}\text{C}_{\text{lipid}}$				$\delta\text{D}_{\text{lipid}}$					
Concentration ngg ⁻¹	C ₂₉	C ₃₁	C ₂₆	C ₂₈	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₉	C ₃₁	C ₂₆	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₁	C ₂₆	C ₂₈	CPI ₂₇₋₃₃	ACL ₂₇₋₃₃
C ₂₉		0,99	0,83	0,82												
C ₃₁			0,81	0,79												
C ₂₆				0,98	0,84	0,80										
C ₂₈					0,80	0,77										
C ₁₆						0,95										
$\delta^{13}\text{C}_{\text{lipid}}$																
C ₂₉								0,96	0,91	0,89						
C ₃₁									0,88	0,87						
C ₂₆										0,98						
$\delta\text{D}_{\text{lipid}}$																
C ₂₉												0,89	0,60	0,48		
C ₃₁													0,55	0,50		
C ₂₆														0,81		
ACL ₂₆₋₃₂							-0,35	-0,41	-0,43	-0,48	0,01	0,10	0,03	0,01		-0,34
ACL ₂₇₋₃₃							-0,14	-0,03	-0,21	-0,21	-0,22	-0,27	-0,31	-0,22		
CPI ₂₆₋₃₂															-0,005	

