BEATRIZ BIDOLI FERNANDES BATTAGLIN

**Dissolução do carbonato na Bacia de Santos durante o
último ciclo glacial (150 mil anos): registros micropaleontológicos,
geoquímicos e sedimentares**

Tese de doutorado apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Geológica.

Orientadora: Profa. Dra. Karen Badaraco Costa

São Paulo
2018

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Dissolução do carbonato na Bacia de Santos durante o último ciclo glacial (150 mil
anos): registros micropaleontológicos, geoquímicos e sedimentares

Beatriz Bidoli Fernandes Battaglin

Tese de doutorado apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de
Oceanografia, área de Oceanografia Geológica.

Versão
Revisada

Julgada em ____/____/____

Prof(a). Dr(a).

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Ao meu marido, Filipe, que me suportou em tudo.

Aos meus pais, José Carlos e Miriam,
que sempre me incentivaram a ser curiosa.

"There are an awful lot of people out there who think I'm an expert.
How do these people believe all this about me?
I'm so much aware of all the things I don't know".

Margaret Chan

Resumo

A dissolução do carbonato está ligada à circulação dos oceanos e às variações climáticas. Através desse estudo foi possível identificar, durante o último ciclo glacial (150 mil anos), três eventos de dissolução na Bacia de Santos, durante os estágios isotópicos marinhos 5d, 5b e 4. Para isso foram utilizados indicadores de dissolução micropaleontológicos, geoquímicos e sedimentares. Através destes indicadores foi possível inferir quais processos estão associados à dissolução do carbonato durante estes períodos. Os indicadores micropaleontológicos densidade área (ρA), espécies resistentes à dissolução (ERD e BDI) e índice de fragmentação (IF) foram capazes de identificar o início dos eventos de dissolução, enquanto os indicadores de variação tamanho de grão no sedimento bruto, teor de carbonato de cálcio ($\%CaCO_3$) em diferentes frações de tamanho, razão entre foraminíferos bentônicos e planctônicos (B/P) e peso normalizado (SBW) foram relacionados ao auge da dissolução. Os indicadores com base em cocolitoforídeos (CEX'), índice Broecker/Clark e índice Chiu/Broecker apresentaram resultados inconclusivos. Observou-se que durante os três eventos de dissolução houve um aumento na contribuição de uma massa d'água de origem sul (mais corrosiva ao carbonato) na região, indicado a partir da variação de $\delta^{13}C_{bentônico}$. Os eventos de dissolução também coincidiram com o aumento do aporte de sedimento não-carbonático (indicador de aporte continental, Fe/Ti e Ti/Ca). Os indicadores de paleoprodutividade (PP, RN e razão *G. bulloides*/*G. ruber*) não indicaram um aumento de produtividade primária durante os eventos de dissolução, de modo que a produtividade não foi considerada como um dos processos principais que induziram os eventos de dissolução neste estudo. As profundidades em que estes testemunhos se encontram (~2000 m) também eliminam a possibilidade de que a dissolução tenha ocorrido em função da variação da posição da lisoclina, mesmo considerando que esta tenha estado ~1000 m mais rasa durante o último período glacial. Desta forma, acreditamos que os eventos de dissolução estejam relacionados com a maior contribuição de uma massa d'água de sul, mais corrosiva ao carbonato, em torno de 2000 m de profundidade, durante os MIS 5d, 5b e 4, como resultado da reorganização das massas d'água profundas na região (uma redução na intensidade da AMOC) nestes períodos.

Abstract

The calcium carbonate dissolution is linked to ocean circulation and climate change. Through this study it was possible to identify, during last glacial cycle (150 kyrs), three dissolution events occurring in the Santos Basin, during MIS 5d, 5b and 4. For this, micropaleontological, geochemical and sedimentary proxies were used. Through these proxies it was possible to infer which processes are associated with the carbonate dissolution during this period. The micropaleontological proxies of area density (ρA), dissolution resistant species (ERD and BDI) and fragmentation index (IF), were able to identify the beginning of the dissolution events, while the proxies of grain size variation, calcium carbonate content in different size fractions, benthic/planktonic ratio (B/P) and size normalized weight (SBW) were related with the dissolution peak. The proxies based in coccoliths (CEX'), Broecker/Clark Index and Chiu/Broecker Index presented inconclusive results. It was observed that during the three dissolution events there was an increase in the contribution of the water mass of southern origin (more corrosive to the carbonate) in the region, indicated from the variation of $\delta^{13}C$ in benthic foraminifera. This increase also coincided with the increase in the contribution of non-carbonate sediment (continental input indicator – IAC, Fe/Ca and Ti/Ca). The paleoproductivity proxies (based in coccoliths - PP, RN, and *G. bulloides*/*G. ruber* ratio) did not indicate an increase in primary productivity during dissolution events, therefore productivity was not considered as one of the processes that led to dissolution in this study. The depths at which these sediment cores are found (~2000 m) also eliminate the possibility that the dissolution occurred as a function of the variation of the position of the lysocline, even if considering that it was ~ 1000 m shallower during the last glacial period. In this way, we believe that the dissolution events are related to an increased southern-sourced water mass more corrosive to the carbonate during MIS 5d, 5b and 4, which implies the reorganization of the water masses in the region and a reduction in the strength of AMOC during these periods.

Lista de abreviações

%COT	Carbono orgânico total em porcentagem
%NOT	Nitrogênio orgânico total em porcentagem
%CaCO ₃	Teor de carbonato de cálcio
$\Delta\delta^{13}C$	Indicador de paleoprodutividade a partir da diferença entre isótopos de carbono medidos em foraminíferos bentônicos e planctônicos
CO ₂	Dióxido de carbono
$\delta^{13}C_{org}$	Isótopos de carbono na matéria orgânica
$\delta^{13}C_{DIC}$	Razão isotópica do carbono inorgânico dissolvido na água do mar
$\delta^{13}C$	Isótopos de carbono
$\delta^{15}N_{org}$	Isótopos de nitrogênio na matéria orgânica
$\delta^{18}O$	Isótopos de oxigênio
AAF	Água Antártica de Fundo
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
ACI	Água Circumpolar Inferior
ACS	Água Circumpolar Superior
AIA	Água Intermediária Antártica
AMOC	Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico (<i>Atlantic Meridional Overturning Circulation</i>)
APAN	Água Profunda do Atlântico Norte
AT	Água Tropical
BDI	Índice de Berger de espécies resistentes à dissolução
BFAR	Taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos
CB	Corrente do Brasil
CCD	Profundidade de compensação da calcita (<i>Calcite Compensation Depth</i>)
CEX'	Índice de dissolução de coccolitoforídeos
CM	Corrente das Malvinas
COT	Carbono orgânico total
CSH	Horizonte de saturação de calcita (<i>Calcite Saturation Horizon</i>)
DO	Eventos de Dansgaard-Oeschger

ERD	Índice de espécies resistentes à dissolução
GCD	Profundidade de compensação geoquímica (<i>Geochemical Compensation Depth</i>)
H	Eventos de Heinrich
IAC	Indicador de aporte continental
IF	Índice de fragmentação
LL	Lama levemente carbonática
LR	Lama rica em carbonato
MAR	Fluxo de sedimentos
MBW	Peso normalizado por tamanho medido (diâmetro ou área), do inglês “measurement based weight”
MG	Marga
MIS	Estágios isotópicos marinhos
MIS	Estágio isotópico marinho (<i>marine isotopic stages</i>)
NOT	Nitrogênio orgânico total
PP	Estimativa de paleoprodutividade primária ($g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$)
Razão B/P	Razão de foraminíferos bentônicos e planctônicos
RN	Razão nutriclina
SBW	Peso normalizado por tamanho de malha (<i>sieve based weight</i>)
SNW	Peso normalizado (<i>size normalized weight</i>)
TA	Alcalinidade total
UMG	Último máximo glacial
ΣCO_2	Carbono inorgânico dissolvido
ρA	Densidade área

Lista de figuras

Figura 1: Plot de Bjerrum para os sistemas carbonato da água do mar para diversas variações de P, S e T. As linhas em azul, verde e vermelho representam as concentrações dos íons CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} , respectivamente. As linhas mais espessas representam valores de S=35, T=25°C e P=0 dbar; as de linha mais estreitas representam valores de S=35, T=0°C e P=0 dbar; enquanto as linhas tracejadas representam valores de S=35, T=25°C e P=3000 dbar. A faixa marcada em torno de pH=8 representa os valores típicos de pH observados nos oceanos atuais (BARKER, 2013). 12

Figura 2: Os organismos fotossintéticos consomem CO_2 das águas superficiais (bomba de carbono orgânico, em verde) diminuindo o ΣCO_2 e HCO_3^- e aumentando CO_3^{2-} . Esta mudança também apresenta um aumento no pH e, conseqüentemente, uma redução em pCO_2 . Por outro lado, os organismos calcificantes extraem TA das águas superficiais (através da bomba de carbonato, em roxo), elevando HCO_3^- e diminuindo CO_3^{2-} , deslocando o equilíbrio para um pH mais baixo, levando a um aumento em HCO_3^- e pCO_2 . A matéria orgânica e o $CaCO_3$ produzidos na superfície oceânica são exportados para o oceano profundo, onde sofrem oxidação ou dissoluções, que libera ΣCO_2 e TA para as águas profundas. O carbono também pode ser transportado através de mistura vertical, associada à bomba de solubilidade, que afetará diretamente ΣCO_2 . O CO_2 é mais solúvel em águas mais frias, que são transportadas para o oceano profundo levando um maior ΣCO_2 em áreas de formação de massa de água. Nas regiões ascendentes, a água aquecida libera CO_2 e diminui ΣCO_2 (adaptado de Hain *et al.* (2014) e Hauck (2012)). 14

Figura 3: Efeito de vários processos sobre o ΣCO_2 e a TA (setas). As linhas sólidas e tracejadas indicam níveis de CO_2 ($mmol \cdot kg^{-1}$) dissolvido e pH em função do ΣCO_2 e da TA. A formação de $CaCO_3$ reduz o ΣCO_2 em duas unidades e a TA em uma unidade, conduzindo assim o sistema para níveis mais elevados de CO_2 e pH mais baixo. A entrada de CO_2 atmosférico no oceano aumenta o ΣCO_2 ,

enquanto a liberação de CO_2 para a atmosfera tem o efeito oposto. A TA permanece constante nestes dois casos (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001)...	15
Figura 4: Ilustração da preservação da calcita variando em profundidade em relação a Ω e ao $\%CaCO_3$. CSH (Calcite Saturation Horizon) – horizonte de saturação de calcita, a profundidade onde o $\Omega_{calcite} = 1$; CCD (Calcite Compensation Depth) – profundidade de compensação da calcita, onde $\%CaCO_3$ é 20%, Snowline - profundidade onde não há mais $CaCO_3$ no sedimento, equivalente à profundidade de compensação geoquímica (GCD – Geochemical Compensation Depth) (BOSTOCK et al., 2011).	18
Figura 5: Comparação entre as curvas de $\delta^{18}O$ (LR04 e MD95-2042)(LISIECKI; RAYMO, 2005; GOVIN et al., 2014) com as curvas de CO_2 e temperatura ($^{\circ}C$) do testemunho de gelo de Vostok (PETIT et al., 1999).	19
Figura 6: Fotografias de espécimes de <i>Hoeglundina elegans</i> tiradas sob microscópio ótico exemplificando os graus de dissolução observados (GONZALES et al., 2017).	35
Figura 7: Representação da distribuição vertical das massas d'água na área de estudo (QUADROS, 2017).	44
Figura 8: Distribuição das massas d'água em termos de concentração de íon carbonato em diferentes profundidades ao longo da porção oeste do Atlântico Sul (FRENZ; HENRICH, 2007). Os pontos coloridos representam uma localização aproximada dos testemunhos utilizados nesse estudo: o KF-16 (verde), o KF-18 (azul) e o KF-20 (vermelho).	45
Figura 9: Localização dos testemunhos ao largo da margem continental brasileira.	46
Figura 10: Faciologia dos testemunhos KF-16, KF-18 e KF-20 junto com suas respectivas curvas de $\%CaCO_{3(bruto)}$ por profundidade (cm). LL (lama levemente carbonática), LR (lama rica em carbonato) e MG (marga) (CADDAGH; KOWSMANN; VIANA, 1998).	65
Figura 11: A) Curvas isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}O$) em foraminíferos bentônicos para os testemunhos KF-16, 18 e 20 junto com as curvas de referência de Lisiecki & Raymo (2005) e Govin et al. (2014) (MD95-2042). B) Abaixo encontra-se os modelos de idade (linhas tracejadas) e C) as taxas de sedimentação para os três	

testemunhos. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico (adaptado de QUADROS, 2017).	67
Figura 12: A) Teor de carbonato bruto, B) fluxo de sedimento carbonático, C) fluxo de sedimento não carbonático, D) fluxo de sedimento total e E) taxa de sedimentação para o testemunho KF-16. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.....	69
Figura 13: A) Teor de carbonato bruto, B) fluxo de sedimento carbonático, C) fluxo de sedimento não carbonático, D) fluxo de sedimento total e E) taxa de sedimentação para o testemunho KF-18. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.....	71
Figura 14: A) Teor de carbonato bruto, B) carbono orgânico total em porcentagem (%COT), C) fluxo de COT, D) fluxo de sedimento carbonático, E) fluxo de sedimento não carbonático, F) fluxo de sedimento total e G) taxa de sedimentação para o testemunho KF-20. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.....	73
Figura 15: Percentual da contribuição das diferentes frações granulométricas para as amostras e os diferentes testemunhos, o KF-16 em verde, o KF-18 em azul e o KF-20 em vermelho. A) % Fração > 150 μm B) % Fração < 63 μm C) % Fração > 63 μm . Os gráficos B e C foram construídos utilizando duas escalas as escalas, a esquerda é referente aos testemunhos KF-16 e KF-20 e a escala em azul a direita é referente ao testemunho KF-18. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.....	75
Figura 16: Gráfico de área da porcentagem, em escala logarítmica, dos diferentes tamanhos de grão para o testemunho KF-16.	76
Figura 17: Gráfico de área da porcentagem, em escala logarítmica, dos diferentes tamanhos de grão para o testemunho KF-18.	77

- Figura 18: Gráfico de área da porcentagem, em escala logarítmica, dos diferentes tamanhos de grão para o testemunho KF-20. 78
- Figura 19: Curva do teor de carbonato nas frações medidas junto com a curva de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bentônico}}$: A) $\delta^{18}\text{O}_{\text{bentônico}}$, B) $\%\text{CaCO}_3$ na fração $< 20\ \mu\text{m}$, C) $\%\text{CaCO}_3$ na fração $< 63\ \mu\text{m}$ e D) $\%\text{CaCO}_3$ no sedimento bruto, para os testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho). Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 79
- Figura 20: Gráfico dos índices de dissolução para o testemunho KF-16: G) razão espécies resistentes a dissolução (ERD), F) razão espécies resistentes a dissolução (BDI), E) índice de fragmentação (IF), D) razão B/P, C) índice Broecker/Clark, B) índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX'), e A) índice Chiu/Broecker. Todos os indicadores de dissolução foram posicionados de tal forma que para baixo indicam dissolução menos intensa e para cima indicam dissolução mais intensa. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 82
- Figura 21: Gráfico dos índices de dissolução para o testemunho KF-18: G) razão espécies resistentes a dissolução (ERD), F) razão espécies resistentes a dissolução (BDI), E) índice de fragmentação (IF), D) razão B/P, C) índice Broecker/Clark, B) índice Chiu/Broecker, e A) índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX'). Todos os indicadores de dissolução foram posicionados de tal forma que para baixo indicam dissolução menos intensa e para cima indicam dissolução mais intensa. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 85
- Figura 22: Gráfico dos índices de dissolução para o testemunho KF-20: H) razão espécies resistentes a dissolução (ERD), G) razão espécies resistentes a dissolução (BDI), F) índice de fragmentação (IF), E) razão B/P, D) peso normalizado (SBW), C) densidade área (pA), B) índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX'), e A) índice Chiu/Broecker. Todos os indicadores de

- dissolução foram posicionados de tal forma que para baixo indicam dissolução menos intensa e para cima indicam dissolução mais intensa. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 88
- Figura 23: Curvas de peso normalizado de *G. ruber* (white) para o testemunho KF-20: A) ρA , B) MBW e C) SBW. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 90
- Figura 24: A) Curva de abundância do foraminífero bentônico *H. elegans* por grama de sedimento e B) índice Help para os testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho). Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 91
- Figura 25: Curva de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ em foraminíferos bentônicos para os testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho) sendo que para o KF-20 os pontos representam os dados reais enquanto a linha sólida foi obtida a partir da média móvel do dados. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 93
- Figura 26: Curva de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ em foraminíferos planctônicos para os testemunhos KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho) sendo que para o KF-20 os pontos representam os dados reais enquanto a linha sólida foi obtida a partir da média móvel do dados. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 94
- Figura 27: Gráfico dos indicadores geoquímicos da matéria orgânica para o testemunho KF-20: F) teor de nitrogênio orgânico total (*NOT*); E) teor de carbono orgânico total (*COT*); D) razão isotópica de carbono orgânico ($\delta^{13}C_{org}$); C) razão isotópica de nitrogênio orgânico ($\delta^{15}N$); B) razão *COT/NOT*; e A) razão $C_{org}/CaCO_3$. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 96
- Figura 28: Gráfico com os indicadores de aporte continental para os três testemunhos: E) razão *Fe/Ca* para o testemunho KF-20; D) razão *Ti/Ca* para o testemunho

KF-20; C) indicador de aporte continental baseado na razão entre os fluxos de sedimento carbonático e não-carbonático (*IAC*) para o testemunho KF-20; B) indicador de aporte continental (*IAC*) para o testemunho KF-18; e A) indicador de aporte continental (*IAC*) para o testemunho KF-16. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico..... 98

Figura 29: Gráficos de indicadores de paleoprodutividade para o testemunho KF-16: E) estimativa de paleoprodutividade a partir de cocolitoforídeos (PP - $g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$); D) razão nutriclina (RN); C) razão *G. bulloides*/*G. ruber*; B) taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (BFAR) e A) número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento. Todos os indicadores de produtividade foram posicionados de tal forma que para baixo indicam maior produtividade e para cima menor produtividade. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico..... 100

Figura 30: Gráficos de indicadores de paleoprodutividade para o testemunho KF-18: F) estimativa de paleoprodutividade a partir de cocolitoforídeos (PP - $g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$); E) razão nutriclina (RN); D) razão *G. bulloides*/*G. ruber*; C) paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$; B) taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (BFAR) e A) número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento. Todos os indicadores de produtividade foram posicionados de tal forma que para baixo indicam maior produtividade e para cima menor produtividade, exceto pela paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$ cujos valores próximos a zero indicam baixa produtividade e valores mais distantes do zero (positivos ou negativos) indicam maior produtividade. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico..... 102

Figura 31: Gráficos de indicadores de paleoprodutividade para o testemunho KF-20: F) estimativa de paleoprodutividade a partir de cocolitoforídeos (PP - $g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$); E) razão nutriclina (RN); D) razão *G. bulloides*/*G. ruber*; C) paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$ sendo que os pontos representam os

dados reais enquanto a linha sólida foi obtida a partir da média móvel do dados; B) taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (BFAR) e A) número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento. Todos os indicadores de produtividade foram posicionados de tal forma que para baixo indicam maior produtividade e para cima menor produtividade, exceto pela paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$ cujos valores próximos a zero indicam baixa produtividade e valores mais distantes do zero (positivos ou negativos) indicam maior produtividade. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e se encontram identificados na parte superior do gráfico..... 104

Figura 32: Contribuição média de cada fração granulométrica para o $CaCO_{3(total)}$ (rocha-total, linha vermelha) por estágio isotópico marinho. Fração $< 20 \mu m$ (bege), fração intermediária ($63 < f > 20 \mu m$, verde), fração $> 63 \mu m$ (azul) no testemunho KF-20 (TOMAZELLA, 2016). Faixa numerada inferior indica os estágios isotópicos marinhos (MIS); faixas verticais cinza destacam os MIS 5 e 1 (QUADROS, 2017). 111

Figura 33: Gráfico dos índices de dissolução para os três testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho): G) razão espécies resistentes a dissolução (ERD), F) razão espécies resistentes a dissolução (BDI), E) índice de fragmentação (IF), D) razão B/P, C) índice Chiu/Broecker, B) índice Broecker/Clark, e A) índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX'). Todos os indicadores de dissolução foram posicionados de tal forma que para baixo indicam dissolução menos intensa e para cima indicam dissolução mais intensa. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 117

Figura 34: Gráfico dos fluxos de sedimento para os três testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho): A) fluxo de sedimento carbonático; B) fluxo de sedimento não-carbonático; C) fluxo de sedimento total e D) taxa de sedimentação. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 125

Figura 35: Gráficos dos indicadores de paleoprodutividade para os três testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho): F) estimativa de

paleoprodutividade a partir de cocolitoforídeos (PP - $g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$); E) razão nutriclina (RN); D) razão *G. bulloides*/*G. ruber*; C) paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$; B) taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (BFAR); e A) número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento. Todos os indicadores de produtividade foram posicionados de tal forma que para baixo indicam maior produtividade e para cima menor produtividade, exceto pela paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$ cujos valores próximos a zero indicam baixa produtividade e valores mais distantes do zero (positivos ou negativos) indicam maior produtividade. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico. 132

Lista de tabelas

Tabela 1: Aplicabilidade de indicadores de dissolução qualitativos para o estudo do sistema carbonato e suas desvantagens.	24
Tabela 2: Ranqueamento de espécies mais susceptíveis a dissolução (espécie 1) às mais resistentes a dissolução (espécie 22) segundo Berger (1970).	31
Tabela 3: Localização e recuperação dos testemunhos utilizados nesse estudo.	46
Tabela 4: Lista de dados utilizados com suas fontes originais por testemunho. Os dados acompanhados de asterisco (*) foram fornecidas pelas fontes citadas, no entanto, os cálculos dos parâmetros utilizados foram feitos para o presente trabalho, a partir dos dados micropaleontológicos fornecidos.	63
Tabela 5: Valores médios de peso normalizado (SBW, MBW e ρA) calculados para os estágios e sub-estágios marinhos do testemunho KF-20.	89

Sumário

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE ABREVIACÕES	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XVII
1) INTRODUÇÃO	1
2) OBJETIVOS	9
3) EMBASAMENTO TEÓRICO	10
3.1 QUÍMICA DO SISTEMA CARBONATO NA ÁGUA DO MAR	10
3.2 BOMBAS DE CARBONO	13
3.3 O CARBONATO COMO MINERAL NA ÁGUA MARINHA	16
3.4 VARIAÇÕES GLACIAIS/INTERGLACIAIS DO CICLO DO CARBONO	18
3.4.1 <i>O papel dos oceanos nas variações glaciais/interglaciais</i>	20
3.5 INDICADORES UTILIZADOS EM ESTUDOS DA DISSOLUÇÃO.....	22
3.5.1 <i>Teor de carbonato em diferentes frações do sedimento</i>	26
3.5.2 <i>Variações de tamanho de grão no sedimento bruto</i>	27
3.5.3 <i>Índice de fragmentação</i>	29
3.5.4 <i>Índice de foraminíferos planctônicos mais e menos resistentes à dissolução</i>	30
3.5.5 <i>Índice de foraminíferos bentônicos e planctônicos</i>	32
3.5.6 <i>Abundância e grau de dissolução do foraminífero bentônico <u>Hoeglundina elegans</u></i>	33
3.5.7 <i>Peso normalizado por tamanho (SNW)</i>	36
3.5.8 <i>Índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX')</i>	38
4) ÁREA DE ESTUDO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO OCEANOGRÁFICA	41
5) MATERIAIS E MÉTODOS	46
5.1 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	47
5.2 MODELO DE IDADE, TAXA DE SEDIMENTAÇÃO E FLUXO DE SEDIMENTOS	48
5.3 INDICADORES DE DISSOLUÇÃO	50
5.3.1 <i>Determinação do tamanho de grão no sedimento bruto</i>	51
5.3.2 <i>Teor de carbonato</i>	51

5.3.3	<i>Razão de espécies mais/menos resistentes à dissolução (ERD e BDI)</i>	52
5.3.4	<i>Índice de fragmentação (IF)</i>	53
5.3.5	<i>Razão bentônico/planctônico (B/P)</i>	53
5.3.6	<i>Abundância e grau de dissolução do foraminífero <u>H. elegans</u></i>	54
5.3.7	<i>Peso de G. ruber normalizado pelo tamanho (SNW)</i>	54
5.3.8	<i>Índice de dissolução de coccolitoforídeos (CEX')</i>	55
5.4	INDICADORES GEOQUÍMICOS	55
5.4.1	<i>Isótopos de oxigênio e carbono</i>	56
5.4.2	<i>Carbono e nitrogênio orgânico total</i>	56
5.4.3	<i>Razão $C_{org}/CaCO_3$</i>	57
5.4.4	<i>Análise de fluorescência de raio-X (FRX) no sedimento bruto</i>	57
5.5	OUTROS PARÂMETROS CALCULADOS	57
5.5.1	<i>Indicador de aporte continental</i>	58
5.5.2	<i>Indicadores de paleoprodutividade</i>	58
6)	RESULTADOS	61
6.1	FÁCIES SEDIMENTARES.....	64
6.2	MODELO DE IDADE.....	66
6.3	FLUXOS DE SEDIMENTOS (<i>MAR</i>).....	68
6.4	INDICADORES DE DISSOLUÇÃO	74
6.4.1	<i>Variação do tamanho de grão no sedimento bruto</i>	74
6.4.2	<i>Teor de carbonato</i>	78
6.4.3	<i>Indicadores micropaleontológicos de dissolução</i>	79
6.5	ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO E CARBONO EM FORAMINÍFEROS BENTÔNICOS E PLANCTÔNICOS	92
6.6	INDICADORES GEOQUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA (KF-20)	94
6.7	INDICADORES DE APORTE CONTINENTAL	97
6.8	INDICADORES DE PALEOPRODUTIVIDADE	99
6.8.1	<i>Testemunho KF-16</i>	99
6.8.2	<i>Testemunho KF-18</i>	101
6.8.3	<i>Testemunho KF-20</i>	103
7)	DISCUSSÃO	105
7.1	EVENTOS DE DISSOLUÇÃO AO LONGO DO ÚLTIMO CICLO GLACIAL.....	106
7.2	INDICADORES DE PALEOPRODUTIVIDADE, GEOQUÍMICOS E SEDIMENTARES NA INTERPRETAÇÃO DOS PROCESSOS ASSOCIADOS À PRESERVAÇÃO E DISSOLUÇÃO DO CARBONATO	120
7.2.1	<i>Diluição do carbonato por sedimentos não carbonáticos</i>	120
7.2.2	<i>Variações de paleoprodutividade no registro do carbonato no sedimento</i>	126
7.3	VARIAÇÕES OCEANOGRÁFICAS RELACIONADOS AOS EVENTOS DE DISSOLUÇÃO.....	133

8) CONCLUSÃO	138
9) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

1) Introdução

Ao longo do Quaternário o clima terrestre oscilou entre períodos glaciais e interglaciais. A intercalação destes períodos teve como principal causa as oscilações orbitais terrestres. Porém, por si só essas oscilações não são suficientes para causarem as variações climáticas observadas entre os períodos glaciais e interglaciais. Essas variações podem ter sido amplificadas por outros fatores, tais como o aumento do CO_2 atmosférico no início dos períodos interglaciais e sua absorção pelos oceanos durante os períodos glaciais (SKINNER, 2009).

Através de estudos em testemunhos de gelo, sabe-se que o CO_2 atmosférico varia em escala glacial/interglacial. Os últimos períodos glaciais/interglaciais foram caracterizados por uma série de variações climáticas que ocorreram em escala milenar. Essas variações estão fortemente relacionadas à intensidade da circulação termohalina (CLARK et al., 2002).

Os efeitos das mudanças de intensidade na circulação termohalina são sentidos de modos diferentes nos dois hemisférios. No oceano Atlântico foi observado que para o hemisfério norte a diminuição da circulação termohalina provoca um resfriamento – uma vez que o calor da região equatorial deixa de ser transportado em direção ao polo. Já no hemisfério sul, observa-se que esses eventos não são tão bem definidos e são caracterizados por um aumento na temperatura da superfície oceânica, uma vez que a água aquecida deixa de ser transportada para o hemisfério norte, portanto, fica represada no hemisfério sul. Essa característica concede ao oceano Atlântico Norte/Sul um "efeito gangorra" no que diz respeito à variação de temperatura entre os hemisférios durante os períodos glaciais/interglaciais (BARKER et al., 2009). Uma vez que a diminuição da circulação termohalina coincide com o aumento de temperatura Antártica Sul e o aumento global do CO_2 atmosférico durante os eventos frios ao norte, acredita-se que esse "efeito gangorra" seja um dos componentes chave, não só para entender as variações climáticas em escala milenar, mas também, para entender essas variações em escala glacial/interglacial (BARKER et al., 2009).

Juntamente com as alterações nas propriedades físicas dos oceanos em intervalos glacial/interglacial, são observadas alterações na química oceânica, o que

tem impacto tanto sobre os processos químicos quanto sobre os processos biológicos nos oceanos. Os oceanos têm uma maior capacidade de armazenar o CO_2 que a atmosfera, porém, durante os períodos glaciais, eles armazenam uma maior concentração de CO_2 que durante os períodos interglaciais. Isso é possível devido às alterações químicas que ocorrem na água do mar, principalmente no sistema carbonato. Durante os períodos glaciais uma quantidade substancial do CO_2 atmosférico é absorvida pelos oceanos, que, dessa forma, armazena uma grande parte dos gases de efeito estufa (BOLLMANN, 2010). Esse aumento na concentração de CO_2 nos oceanos impacta diretamente o sistema carbonato, que controla o equilíbrio entre o CO_2 e o carbonato, e é responsável pelos controles primários da acidificação oceânica (EMERSON; HEDGES, 2008).

Devido ao aumento de CO_2 emitido por atividades antrópicas, está ocorrendo um processo de acidificação oceânica, que vem sendo foco de diversos estudos (SANYAL et al., 1995; ORR et al., 2005; RAVEN et al., 2005). Seus impactos já podem ser vistos em algumas regiões do planeta e atribui-se a estes o aumento na intensidade de eventos climáticos catastróficos (EASTERLING, 2000; SKINNER, 2008). Prevê-se ainda que o aumento do CO_2 antrópico poderá adiar o início do próximo ciclo glacial (RUDDIMAN; THOMSON, 2001; RUDDIMAN; VAVRUS; KUTZBACH, 2005; SKINNER, 2008).

Ao entrar nos oceanos o CO_2 dissolvido reage com a água formando o ácido carbônico, que se dissocia em bicarbonato, carbonato e íons de hidrogênio (equação 1). Quanto maior for a concentração dos íons de hidrogênio maior será a acidez oceânica (MITCHELL et al., 2010).

O CO_2 e o íon carbonato nos oceanos buscam continuamente o equilíbrio, porém esse equilíbrio é influenciado por diversos processos tais como: a erosão e lixiviação; o próprio sedimento marinho, que uma vez soterrado deixa de fazer parte do reservatório marinho e passa a fazer parte do reservatório litológico; a atividade biológica e, pela própria química e dinâmica da água do mar ao longo do tempo geológico. Devido a essas influências ocorrem nos oceanos processos que levam à acidificação, reduzindo

a saturação do íon carbonato, e outros que levam à alcalinização, aumentando a saturação do íon carbonato. A essas reações chamamos de sistema carbonato, o qual pode ser estudado através de seis parâmetros covariantes - pH , $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, alcalinidade total (TA) e carbono inorgânico dissolvido (ΣCO_2) (MILLERO, 1995, 2013; HONISCH et al., 2012). Conhecendo-se dois destes seis parâmetros, é possível calcular os outros de forma a descrever as mudanças no sistema.

A química oceânica variou significativamente no passado. Sabe-se disso através de registros geológicos, os quais contêm informações sobre o oceano no passado e podem possibilitar o entendimento de como os eventos climáticos ocorreram, possibilitando-nos prever como ocorrerão no futuro. Esses registros fornecem informações importantes sobre como a Terra reagiu a variações grandes e abruptas na concentração de carbono. O estudo das variações pretéritas na química oceânica também permite avaliar as perturbações causadas por efeitos antrópicos no contexto da história da Terra. Um melhor entendimento de como essas variações ocorreram levará a uma melhor capacidade de previsão (ZEEBE, 2012).

Ao longo de milhares de anos o grau de saturação do carbonato nos oceanos foi controlado pelo equilíbrio entre o aporte de carbonato continental para o oceano e o soterramento de carbonato nos sedimentos oceânicos (BROECKER; PENG, 1987; RIDGWELL; SCHMIDT, 2010). Esse equilíbrio permite concentrações relativamente constantes de CO_2 atmosférico e da química carbonática oceânica numa escala de tempo de >10.000 anos. No entanto, o sistema não precisa estar em equilíbrio com os processos de longo prazo, como o fluxo de silicatos e de carbono orgânico (ZEEBE, 2012). Por isso, é necessário um conhecimento básico dos controles da química oceânica durante longos períodos de equilíbrio e eventos transientes, uma vez que os parâmetros da química carbonática não precisam variar da mesma forma se a taxa de variação ou a composição química inicial forem diferentes (ZEEBE, 2012).

Estudos das variações de longo tempo na química carbonática oceânica ao longo da história da Terra revelam que as variações naturais geralmente ocorrem devagar e são pequenas em escalas de tempo relevantes ao futuro próximo (ZEEBE, 2012). Uma vez que o grau de saturação do carbonato nos oceanos é usualmente bem

regulado e desacoplado do *pH* em escala de dezenas de milhares de anos, eventos geológicos de rápida variação do sistema carbonato são de particular interesse.

O estudo da química oceânica no Holoceno, últimos 12.000 anos aproximadamente, é de grande interesse uma vez que, nessa época, foi observada a estabilidade do ciclo do carbono. Essas condições quase constantes ocorridas durante o Holoceno (ZEEBE et al., 2008; ZEEBE; ZACHOS; DICKENS, 2009; ZEEBE, 2011) evidenciam ainda mais os impactos antropogênicos, que representam variações intensas e rápidas na concentração de carbono tanto atmosférico quanto no sistema carbonato oceânico, quando comparado ao balanço natural do Holoceno (ELSIG et al., 2009).

O CO_2 atmosférico variou periodicamente de forma consistente com os períodos glaciais/interglaciais (SIEGENTHALER et al., 2005; BEREITER et al., 2012). Esses períodos foram acompanhados por variações na química carbonática na superfície do oceano, enquanto acredita-se que o *pH* e a concentração do íon carbonato (CO_3^{2-}) no oceano profundo permaneceram relativamente estáveis (ZEEBE; MARCHITTO, 2010).

Dentre os efeitos da variação da química carbonática nos oceanos está a dissolução do carbonato, que tem como fator principal o grau de saturação do íon carbonato na água (MILLERO, 1995). Por sua vez, o grau de saturação do íon carbonato é dependente, principalmente, da pressão e da temperatura da água. Por causa deste efeito o carbonato é mais solúvel em águas profundas do que em águas superficiais (LIBES, 1992). O grau de saturação também diminui devido à reação do íon carbonato com o CO_2 , o segundo sendo proveniente da oxidação da matéria orgânica ao longo da coluna d'água e na superfície dos sedimentos, sendo a oxidação da matéria orgânica a principal fonte de CO_2 para as águas profundas (BROECKER; PENG, 1982). Dessa forma, a química das águas profundas é um fator determinante na deposição de partículas carbonáticas e sua eventual preservação para fazer parte dos sedimentos carbonáticos no fundo marinho.

Diversos fatores exercem influência sobre a deposição, preservação e dissolução do carbonato no sedimento marinho. O aporte de material terrígeno pode interferir na preservação e na dissolução do carbonato alterando o tempo de exposição do carbonato ao ambiente antes de ser soterrado, além de influenciar o teor de

carbonato através da diluição do carbonato por sedimentos terrígenos. A produtividade em superfície pode influenciar na deposição e composição sedimentar uma vez que uma maior ou menor produção de $CaCO_3$ em superfície interfere na quantidade de carbonato que chega ao sedimento, assim como na sua preservação ou dissolução, uma vez que a decomposição da matéria orgânica no fundo pode levar à dissolução do carbonato. A química do sistema carbonato também interfere na preservação e dissolução do carbonato, podendo ser medida através do grau de saturação do carbonato e chegando a interferir na deposição. Em locais onde o grau de saturação é menor que 1, a dissolução do carbonato ocorre por completo na coluna d'água, não há deposição de carbonato no sedimento. Já a diagênese não afeta tanto os processos deposicionais, e sim o registro desses processos, podendo nos levar a conclusões equivocadas por causa das alterações no registro sedimentar (não será objeto de estudo nesse trabalho).

A maior parte do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é formada na superfície do oceano a partir de microrganismos calcários como foraminíferos, pterópodes e cocolitoforídeos. Durante a sua calcificação, esses organismos reduzem alcalinidade e o carbono orgânico dissolvido das águas superficiais. Após a sua morte, essas carapaças afundam ao longo da coluna d'água, servindo também como carreadores para o transporte de matéria orgânica da superfície para o fundo oceânico. Ao longo desse percurso as carapaças podem sofrer dissolução, apesar desta ser considerada mínima ao longo da coluna d'água.

No sedimento essas carapaças podem sofrer dissolução, devolvendo à água de fundo a alcalinidade (TA) e o carbono inorgânico dissolvido (ΣCO_2) que havia sido incorporado em superfície. Contudo, a dissolução das carapaças vai depender do grau de saturação do carbonato, que varia em função da profundidade de deposição (acima ou abaixo da lisoclina) e em função da concentração de matéria orgânica depositada e passível de sofrer oxidação. Essas carapaças, se incorporadas ao sedimento, também podem sofrer dissolução pós-deposicional pela variação das condições de redox locais.

A dissolução também ocorre de forma diferencial para as diferentes formas de carbonato (MILLIMAN, 1975), sendo que as duas principais formas de carbonato no oceano são a calcita e a aragonita. A aragonita tem uma maior sensibilidade à

dissolução em relação à calcita. Dessa forma, o grau de saturação ($\Omega = 1$) da aragonita ocorre a uma concentração de íon carbonato maior que para a calcita. Com isso a concentração de íon carbonato na água atinge o grau de saturação $\Omega \leq 1$ para que ocorra a dissolução da aragonita em uma profundidade mais rasa do que a profundidade em que se observa o grau de saturação $\Omega \leq 1$ para a calcita (MILLERO, 1996).

A dissolução do carbonato faz parte de um processo complexo controlado pela pressão hidrostática, o diferencial entre pressão parcial de CO_2 e a concentração de CO_3^{2-} das massas d'águas intermediárias e profundas, assim como pelo tamanho de grão, mineralogia, disposição dos cristais de carbonato na carapaça e textura dos carbonatos biogênicos (HENRICH; WEEFFER, 1986). Diversos estudos tentaram avaliar a influência desses fatores para reconstruírem as profundidades da lisoclina e da camada de compensação tanto da aragonita quanto da calcita (BERGER; EKDALE; BRYANT, 1979). A reconstrução dos níveis de dissolução varia consideravelmente dependendo do indicador utilizado (VOLBERS; HENRICH, 2004). Além disso, há uma discussão contínua sobre a magnitude e a intensidade da dissolução supra-lisoclina em diversas regiões oceânicas. A dissolução supra-lisoclina é induzida pela degradação da matéria orgânica na coluna d'água e próximo à interface água/sedimento (ARCHER; MAIER-REIMER, 1994). Existem estimativas de que entre 60 e 80% de todo carbonato biogênico pode ser dissolvido através de processos biológicos acima da lisoclina (MILLIMAN e al., 1999).

Uma vez que os carbonatos depositados no fundo marinho estão sujeitos aos processos de dissolução, estudos baseados nos carbonatos marinhos nos fornecem informações importantes sobre o grau de saturação do carbonato no fundo, assim como outros processos que ocorreram no passado geológico, e afetaram a composição química das águas profundas. Enfocando especificamente os foraminíferos, verificamos que o seu estado de preservação, tanto das formas planctônicas quanto das bentônicas, está intimamente ligado à sub-saturação de carbonato na água (BERGER, 1968, 1970; SLITER; BE; BERGER, 1975; CORLISS; HONJO, 1981; WU; BERGER, 1989).

Sabe-se que as diferentes espécies de foraminíferos, tanto planctônicos quanto bentônicos, apresentam diferentes graus de susceptibilidade à dissolução (BERGER, 1968; CORLISS; HONJO, 1981; PETERSON; PRELL, 1985). Em espécies planctônicas a estrutura da parede, a textura da parede e a morfologia interferem na susceptibilidade à dissolução. De modo geral, em uma mesma fração de tamanho, espécies com paredes mais espessas são mais resistentes à dissolução do que as espécies de paredes finas e espécies que possuem paredes lisas são mais resistentes do que as espécies com textura irregular. A última câmara, em geral, é mais susceptível à dissolução do que as demais por apresentar uma parede mais fina devido à forma como ocorre a calcificação das paredes de foraminíferos planctônicos (KUCERA, 2007). Já as formas bentônicas, apesar de apresentarem carapaças mais robustas em geral, podem ser mais susceptíveis à dissolução por apresentar composição mais enriquecida em Mg^{2+} . A calcita magnésiana, com alto teor de Mg , é mais solúvel do que a calcita pura.

Dessa forma, indicadores micropaleontológicos de dissolução, como o índice de fragmentação e a razão de espécies resistentes à dissolução, também revelam informações importantes sobre o grau de saturação do fundo oceânico. Entender as mudanças na preservação em termos temporais e espaciais do carbonato é de grande importância para entender o sistema carbonato, podendo ser usado inclusive como indicador de domínio de massas d'água (GERHARDT et al., 2000).

Através do uso de indicadores micropaleontológicos e sedimentares (VOLBERS; HENRICH, 2004) foi observada uma tendência de aumento progressivo da quebra das partículas de carbonato durante os processos de dissolução, evidenciado por: 1) alterações na fração areia como a diminuição no teor do carbonato e a diminuição do tamanho de grão acompanhada por um aumento no índice de fragmentação; 2) uma modificação na composição da assembleia de foraminíferos planctônicos ocorrendo a remoção preferencial das espécies mais susceptíveis à dissolução; 3) remoção das espécies de foraminíferos planctônicos mais susceptíveis à dissolução, com um enriquecimento relativo de outros organismos mais resistentes à dissolução como os foraminíferos bentônicos, nanofósseis calcários e radiolários.

No entanto, esses indicadores também podem levar a resultados enganosos, uma vez que estão susceptíveis à influência de fatores que não só a dissolução do carbonato, tais como: 1) parâmetros relacionados à composição e textura do sedimento (teor de carbonato e tamanho de grão) podem ser afetados pela diluição pelo aporte de sedimentos não-carbonáticos, pela ressuspensão e advecção lateral de sedimentos do talude ou pela redistribuição dos sedimentos devido às correntes de fundo; 2) os indicadores baseados em microfósseis podem sofrer alterações baseadas em variações ambientais e/ou ecológicas ao longo do tempo.

Além de indicadores de dissolução, as carapaças de foraminíferos também são utilizadas em análises geoquímicas. Sua utilização mais comum é para análises de $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ e razão Mg/Ca , junto a outras razões elemento/ Ca . As carapaças de foraminíferos atualmente compõem o principal arquivo de indicadores paleoclimáticos (HEMMING; HÖNISCH, 2007).

Dessa forma, é importante compreender os fatores que atuam sobre os indicadores micropaleontológicos e sedimentológicos de dissolução, principalmente em ambientes supra-lisoclina, de modo a melhor restringir o grau de saturação, levando a um melhor entendimento desse parâmetro. Além disso, esses indicadores podem ser úteis em auxiliar estudos que utilizam indicadores geoquímicos, uma vez que os efeitos da dissolução sobre esses indicadores não são completamente compreendidos. Para a compreensão dos processos que causam dissolução sobre os indicadores micropaleontológicos e sedimentológicos, assim como para o entendimento dos efeitos da dissolução sobre os dados geoquímicos obtidos de testas de foraminíferos é necessário um estudo integrado desses parâmetros. Fazendo isso, não só teremos dados sobre os eventos de dissolução em suas diversas fases, mas também a sua variação ao longo do tempo (escala glacial/interglacial), através de registros em testemunhos de sedimentos, o que possibilitará um melhor entendimento do papel que esses eventos desencadeiam dentro do sistema carbonato.

2) Objetivos

Esse trabalho tem como principal objetivo contribuir para o entendimento sobre os eventos de preservação e dissolução do carbonato de cálcio ocorrido durante o último ciclo glacial e suas possíveis relações com as variações climáticas e oceanográficas na Bacia de Santos.

Como objetivos específicos:

- Verificar se os indicadores de dissolução utilizados são eficientes para a identificação dos eventos de dissolução ocorridos ao longo do último ciclo glacial;
- A partir da avaliação conjunta dos indicadores de dissolução e dos indicadores geoquímicos e sedimentares, avaliar a possibilidade de identificar processos associados à preservação ou à dissolução do carbonato;
- Verificar se os eventos de dissolução observados estão relacionados com aspectos das variações climáticas e oceanográficas ocorridas ao longo do último ciclo glacial.

Para isso será utilizado um conjunto de dados sedimentares, geoquímicos e micropaleontológicos obtidos em três testemunhos de sedimento com amostragem em alta resolução recuperados na Bacia de Santos. Com isso esperamos conseguir diferenciar a contribuição de diferentes fatores e os possíveis mecanismos de controle da deposição, preservação e dissolução do carbonato e inferir como a química oceânica variou ao longo do último ciclo glacial (~150 mil anos).

3) Embasamento teórico

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão teórica dos principais aspectos relacionados à preservação do carbonato de cálcio. Dentre os assuntos abordados estão uma revisão sobre a química do sistema carbonato, bombas de carbono, o carbonato como mineral e os princípios nos quais se baseiam os indicadores de dissolução utilizados no presente estudo.

3.1 Química do sistema carbonato na água do mar

A composição química da água do mar está bem definida por um número limitado de íons principais (MILLERO, 2013). Esses íons são uma característica importante da água do mar e compõem o meio iônico de fundo onde ocorreram várias reações químicas ácido-base (RIEBESELL et al., 2010). O sistema de carbonato, nomeado às interações entre CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} que ocorrem nos oceanos e são, em grande parte, responsáveis por controlar várias características químicas da água do mar, é de particular interesse para este estudo, uma vez que o sistema carbonato tem um papel fundamental na precipitação e dissolução do $CaCO_3$.

Diferente de outros gases, o CO_2 quando entra na água não permanece na sua forma gasosa. Ao invés disso, o CO_2 reage com a água e forma ácido carbônico, H_2CO_3 , que tem curta duração na água do mar (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001; RIEBESELL et al., 2010). $CO_{2(aq)}^*$ é a notação utilizada para indicar a soma de $CO_{2(aq)}$ e $H_2CO_{3(aq)}$ uma vez que, em equilíbrio, a concentração de $H_2CO_{3(aq)}$ é 1/1000 da concentração de $CO_{2(aq)}$ e, ambas as espécies são não carregadas, o que não altera o equilíbrio ácido-base (RIEBESELL et al., 2010). Portanto, $CO_{2(aq)}^*$ (equação 2) reage com água para formar o íon bicarbonato, HCO_3^- (equação 3) e o íon carbonato, CO_3^{2-} (equação 4), conforme descrito pelas equações abaixo – considerando-se o equilíbrio químico.

Dentre os parâmetros usados para estudar o sistema de carbonato os mais aplicados aos estudos de eventos de dissolução do carbonato são:

- *Carbono inorgânico dissolvido* (ΣCO_2): consiste na soma das concentrações das espécies de carbonato $CO_{2(aq)}^*$, HCO_3^- e CO_3^{2-} ;
- *Alcalinidade Total* (TA): expressa a quantidade de receptores de prótons sobre doadores de prótons em relação à condição de próton definida pelo valor 4.5 para pK_{zlp} (DICKSON, 1981);
- pCO_2 : pressão parcial de CO_2 ;
- $[CO_3^{2-}]$: concentração do íon carbonato na água do mar.

Tanto o ΣCO_2 quanto a TA são propriedades conservadoras da água do mar, pois permanecem constantes sob mudanças de temperatura (T) e pressão (p) e obedecem à relação de mistura linear definida por Wolf-Gladrow et al. (2007). No entanto, as concentrações de espécies individuais do sistema carbonato variam com a temperatura e a pressão, uma vez que as constantes de equilíbrio variam com T e p , assim como as concentrações de CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} , que não obedecem a uma relação de mistura linear (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

A distribuição das espécies do sistema de carbonato é uma função da TA e do ΣCO_2 . No entanto, elas podem ser apresentadas em termos de concentração ($mol \cdot kg^{-1}$) versus pH (Figura 1). É importante enfatizar que o pH não controla a distribuição de espécies do sistema carbonato, mas é controlado pelas reações químicas que fazem com que as espécies do sistema carbonato mudem através da adição ou remoção de prótons (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001). Nas condições de pH da água do mar predomina o íon HCO_3^- no sistema carbonato, considerando que as flutuações no pH refletem variações significativas entre pCO_2 e $[CO_3^{2-}]$ (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

Figura 1: Plot de Bjerrum para os sistemas carbonato da água do mar para diversas variações de P, S e T. As linhas em azul, verde e vermelho representam as concentrações dos íons CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} , respectivamente. As linhas mais espessas representam valores de $S=35$, $T=25^\circ C$ e $P=0$ dbar; as de linha mais estreitas representam valores de $S=35$, $T=0^\circ C$ e $P=0$ dbar; enquanto as linhas tracejadas representam valores de $S=35$, $T=25^\circ C$ e $P=3000$ dbar. A faixa marcada em torno de $pH=8$ representa os valores típicos de pH observados nos oceanos atuais (BARKER, 2013).

O sistema de carbonato do oceano também pode ser descrito em termos de capacidade tampão natural (equação 5), capacidade essa de alterar seu equilíbrio para neutralizar uma perturbação no equilíbrio químico, seja na concentração, temperatura, volume ou pressão parcial. Essa capacidade é limitada pela quantidade de CO_2 previamente armazenada, sendo que o equilíbrio do sistema carbonato é atingido na escala de tempo de 10^3 anos, em função da circulação oceânica (HAUCK, 2012).

A remoção de $CaCO_3$ através de deposição mantém a capacidade tampão do sistema carbonato nos oceanos, enquanto a dissolução do $CaCO_3$ fornece um feedback negativo ao sistema (equação 6).

Em resumo, os processos que liberam alcalinidade restauram a capacidade tampão do sistema carbonato aumentando a absorção do carbono $CO_{2(atm)}$, enquanto os processos que consomem alcalinidade reduzem a capacidade tampão do sistema (RIDGWELL; ZEEBE, 2005; BOSTOCK et al., 2011).

3.2 Bombas de carbono

As bombas de carbono são responsáveis pela transferência de carbono entre a atmosfera, a superfície oceânica, o oceano profundo e a camada superficial de sedimentos. Existem três caminhos para a transferência de carbono nos reservatórios: a bomba de solubilidade, a bomba de carbono orgânico e a bomba de carbonato (Figura 2) (HAUCK, 2012; HAIN; SIGMAN; HAUG, 2014; SUNDQUIST; ACKERMAN, 2014).

Na interface oceano/atmosfera, o CO_2 pode entrar ou sair da água, dependendo do pCO_2 . A solubilidade de CO_2 é maior em temperaturas de água mais baixas, portanto, durante a formação de águas profundas, que ocorre em regiões polares específicas, mais CO_2 é dissolvido pela bomba de solubilidade em águas mais frias durante o seu processo de afundamento (TOGGWEILER et al., 2003a; SUNDQUIST; ACKERMAN, 2014).

A bomba de carbono orgânico ocorre através do afundamento da matéria orgânica da superfície oceânica para o oceano profundo. Durante este processo, parte da matéria orgânica é oxidada, liberando CO_2 juntamente com nutrientes regenerados. O carbono orgânico será consumido quase que inteiramente durante a sua decantação através da coluna de água, muito pouco chegando ao fundo do oceano (TOGGWEILER et al., 2003b; HAIN; SIGMAN; HAUG, 2014).

Já a bomba de carbonato consiste na remoção de carbono através da precipitação de $CaCO_3$ por organismos marinhos para a formação de carapaças e esqueletos. Estas partes duras de $CaCO_3$ também afundam e são depositadas no sedimento, onde podem, ou não, sofrer dissolução. Através da dissolução dos carbonatos, o carbono inorgânico dissolvido e a alcalinidade são adicionados ao oceano profundo. A adição de alcalinidade às águas profundas é, em parte,

responsável pelo armazenamento de carbono no oceano profundo, permitindo que o oceano receba mais CO_2 da atmosfera (ARCHER; MAIER-REIMER, 1994; ARCHER et al., 1997; HAUCK, 2012).

Juntas, essas três bombas compõem os principais caminhos que controlam o ciclo do carbono através dos oceanos. É importante lembrar que essas bombas funcionam ao mesmo tempo, afetando diretamente uma à outra (SUNDQUIST; ACKERMAN, 2014).

Figura 2: Os organismos fotossintéticos consomem CO_2 das águas superficiais (bomba de carbono orgânico, em verde) diminuindo o ΣCO_2 e HCO_3^- e aumentando CO_3^{2-} . Esta mudança também apresenta um aumento no pH e, consequentemente, uma redução em pCO_2 . Por outro lado, os organismos calcificantes extraem TA das águas superficiais (através da bomba de carbonato, em roxo), elevando HCO_3^- e diminuindo CO_3^{2-} , deslocando o equilíbrio para um pH mais baixo, levando a um aumento em HCO_3^- e pCO_2 . A matéria orgânica e o $CaCO_3$ produzidos na superfície oceânica são exportados para o oceano profundo, onde sofrem oxidação ou dissoluções, que libera ΣCO_2 e TA para as águas profundas. O carbono também pode ser transportado através de mistura vertical, associada à bomba de solubilidade, que afetará diretamente ΣCO_2 . O CO_2 é mais solúvel em águas mais frias, que são transportadas para o oceano profundo levando um maior ΣCO_2 em áreas de formação de massa de água. Nas regiões ascendentes, a água aquecida libera CO_2 e diminui ΣCO_2 (adaptado de Hain et al. (2014) e Hauck (2012)).

O efeito das bombas de carbono sobre o sistema carbonato oceânico pode ser descrito em termos das variações em ΣCO_2 e TA causadas pelos processos inerentes a cada bomba (Figura 3). O carbono orgânico (C_{org}), produzido através da fotossíntese na superfície oceânica, é exportado para o oceano profundo; o mesmo ocorre com $CaCO_3$ produzido por organismos calcários. O C_{org} e $CaCO_3$ têm efeitos opostos sobre a

química do carbonato: C_{org} remove ΣCO_2 , aumenta o pH e o $[CO_3^{2-}]$ enquanto diminui o pCO_2 de águas superficiais. Já o $CaCO_3$ remove TA , diminui o pH e a $[CO_3^{2-}]$, aumentando o pCO_2 nas águas superficiais. Em águas profundas, a respiração do C_{org} e a dissolução do $CaCO_3$ causam efeitos opostos no ΣCO_2 e na TA . O CO_2 é mais solúvel em águas mais frias, que ocorrem em áreas de formação de massa de água. Portanto, a água fria enriquecida em CO_2 e, conseqüentemente, com uma maior ΣCO_2 é transportada, para o oceano profundo. O oposto ocorre nas regiões de ressurgência quando a água é aquecida, libera CO_2 e diminui ΣCO_2 (HAUCK, 2012; HAIN; SIGMAN; HAUG, 2014).

Figura 3: Efeito de vários processos sobre o ΣCO_2 e a TA (setas). As linhas sólidas e tracejadas indicam níveis de CO_2 ($mmol \cdot kg^{-1}$) dissolvido e pH em função do ΣCO_2 e da TA . A formação de $CaCO_3$ reduz o ΣCO_2 em duas unidades e a TA em uma unidade, conduzindo assim o sistema para níveis mais elevados de CO_2 e pH mais baixo. A entrada de CO_2 atmosférico no oceano aumenta o ΣCO_2 , enquanto a liberação de CO_2 para a atmosfera tem o efeito oposto. A TA permanece constante nestes dois casos (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

3.3 O carbonato como mineral na água marinha

A formação e a dissolução do carbonato de cálcio nos oceanos são importantes para o ciclo global do carbono, pois exercem controle sobre o CO_2 atmosférico em várias escalas de tempo (ARCHER et al., 1997). O equilíbrio entre a formação e a dissolução é controlado pela capacidade corrosiva da água do mar, que é uma função da $[CO_3^{2-}]$, também conhecida como o estado de saturação $CaCO_3$ na água do mar (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

As principais formas de $CaCO_3$ encontradas no oceano são: a calcita e a aragonita; ambas consistem em $CaCO_3$, no entanto, sua estrutura cristalina é diferente (romboédrica e ortorrômbica, respectivamente). Esta diferença faz com que esses minerais tenham diferentes propriedades físicas e químicas, incluindo a solubilidade. A aragonita é mais solúvel do que a calcita sob as mesmas condições de temperatura, salinidade e pressão (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001). Cada mineral possui sua constante de solubilidade, porém, de forma geral, a constante de solubilidade K_{sp}^* é dada pela equação (equação 7):

$$K_{sp}^* = [Ca^{2+}]_{sat} \cdot [CO_3^{2-}]_{sat} \quad (7)$$

onde $[CO_3^{2-}]_{sat}$ é a soma das concentrações de íons de carbonato em equilíbrio total (íons livre e complexado) em uma solução de água do mar saturada com relação a $CaCO_3$. No equilíbrio, o produto das concentrações de Ca^{2+} e CO_3^{2-} em solução é dado pelo lado esquerdo da equação (7). No entanto, se $[Ca^{2+}]_{sat} \cdot [CO_3^{2-}]_{sat}$ for maior do que a constante de solubilidade K_{sp}^* , a solução é supersaturada com $CaCO_3$, caso contrário, se menor do que a constante de solubilidade K_{sp}^* , a solução está sub-saturada. O grau de saturação de $CaCO_3$ na água do mar, Ω (equação 8), é expresso como:

$$\Omega = \frac{([Ca^{2+}]_{SW} \cdot [CO_3^{2-}]_{SW})}{K_{sp}^*} \quad (8)$$

onde $[Ca^{2+}]_{SW}$ e $[CO_3^{2-}]_{SW}$ são as concentrações dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} na água do mar e K_{sp}^* é o produto da solubilidade nas condições *in situ* de temperatura, salinidade e pressão. Quando $\Omega > 1$ a água do mar é supersaturada, enquanto que quando $\Omega < 1$ a água do mar está sub-saturada. O grau de saturação do $CaCO_3$ é controlado

principalmente pela concentração de íons carbonato, uma vez que $[Ca^{2+}]$ varia pouco no oceano aberto (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001; RIEBESELL et al., 2010; BOSTOCK et al., 2011).

A dissolução do $CaCO_3$ aumenta em temperaturas mais baixas e com o aumento da pressão, portanto, a dissolução aumenta com a profundidade nos oceanos (Figura 4). O $CaCO_3$ é preservado acima do horizonte de saturação, profundidade onde $\Omega = 1$ e a água do mar é supersaturada. Abaixo deste horizonte o $CaCO_3$ começa a se dissolver à medida em que as águas ficam sub-saturadas em íons carbonato. A aragonita e a calcita têm diferentes horizontes de saturação, pois possuem diferentes constantes de solubilidade. Essas profundidades também variam entre oceanos sendo mais profundos no Atlântico e mais superficiais no Índico e no Pacífico. Esta diferença entre os oceanos é devido à capacidade corrosiva da massa de água de fundo que vem do Pacífico, uma vez que esta água é mais antiga em relação ao momento em que esteve em contato com a atmosfera, de modo que sofreu uma maior quantidade de oxidação da matéria orgânica, portanto, apresenta um maior conteúdo de CO_2 e, conseqüentemente, menor teor de íons de carbonato. A profundidade em que o sedimento é praticamente isento de $CaCO_3$ é a profundidade de compensação de carbonato de cálcio (CCD – Calcite Compensation Depth). O intervalo entre o horizonte de saturação e o CCD é conhecido como lisoclina ou a zona de transição (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001; BOSTOCK et al., 2011).

Figura 4: Ilustração da preservação da calcita variando em profundidade em relação a Ω e ao $\%CaCO_3$. CSH (Calcite Saturation Horizon) – horizonte de saturação de calcita, a profundidade onde o $\Omega_{calcite} = 1$; CCD (Calcite Compensation Depth) – profundidade de compensação da calcita, onde $\%CaCO_3$ é 20%, Snowline - profundidade onde não há mais $CaCO_3$ no sedimento, equivalente à profundidade de compensação geoquímica (GCD – Geochemical Compensation Depth) (BOSTOCK et al., 2011).

3.4 Variações glaciais/interglaciais do ciclo do carbono

Os registros quaternários fornecem um vasto material para o estudo das variações glaciais/interglaciais, permitindo estudos detalhados sobre as interações entre biosfera, hidrosfera e atmosfera, além do ciclo do carbono (BROECKER, 1982; ANDERSON; LEE, 2013). Através de registros de testemunhos de gelo deste período, foi possível identificar períodos de diminuição e aumento de CO_2 atmosférico, além de outros gases de efeito estufa, que ocorreram em paralelo com os períodos glaciais e interglaciais (PETIT et al., 1999; SIGMAN; BOYLE, 2000; BARBANTE et al., 2006).

A temperatura, o CO_2 atmosférico e os isótopos de oxigênio marinhos apresentam padrões semelhantes em registros de testemunhos de gelo e sedimentos, o que indica o CO_2 como mecanismo amplificador dos ciclos glaciais/interglaciais (ANDERSON; LEE, 2013). Os registros de testemunhos de gelo de Vostok nos últimos quatro ciclos glaciais mostram um aquecimento rápido no final dos períodos glaciais

seguido de resfriamento gradual no final dos períodos interglaciais (Figura 5). Este padrão também é observado na curva CO_2 e em registros de isótopos de oxigênio em sedimentos marinhos e em testemunhos de gelo da Groenlândia, indicando que as variações registradas ocorreram em escala global, com pequenos efeitos locais ou regionais (ANDERSEN et al., 2004; BARBANTE et al., 2006; MARGARI et al., 2010). Através da comparação entre as magnitudes da temperatura e as variações atmosféricas de $[CO_2]$, é possível estabelecer a sensibilidade climática às alterações nas emissões CO_2 .

Figura 5: Comparação entre as curvas de $\delta^{18}O$ (LR04 e MD95-2042) (LISIECKI; RAYMO, 2005; GOVIN et al., 2014) com as curvas de CO_2 e temperatura ($^{\circ}C$) do testemunho de gelo de Vostok (PETIT et al., 1999).

Dentro dos ciclos glaciais ocorrem episódios climáticos abruptos como os eventos de Dansgaard-Oeschger (DO), caracterizados por períodos interstadaiais,

relativamente mais quentes, e períodos stadiais, relativamente mais frios (DANSGAARD et al., 1982; ANDERSON; LEE, 2013). Esses eventos aparecem nos registros de isótopos de oxigênio, cada um com duração entre 600 a 2000 anos (DANSGAARD et al., 1982; ANDERSON; LEE, 2013). Outros eventos de escala milenar que ocorreram durante o último glacial foram os eventos de Heinrich (H), inicialmente identificados por fragmentos de rocha proveniente do transporte por gelo observado em testemunhos de sedimentos do Atlântico Norte (HEINRICH, 1988; ANDERSON; LEE, 2013), ocorrendo durante os períodos frios dos ciclos DO. As semelhanças de eventos stadiais DO e eventos H são observadas no Younger Dryas (também considerado o último evento H). Estes eventos são significativos no ciclo do carbono, alterando o CO_2 atmosférico na ordem de 20 *ppmv*, que representa ~10% do CO_2 atmosférico durante os períodos glaciais, indicando mais uma vez que as mudanças climáticas e o ciclo do carbono estão estreitamente relacionados (SUNDQUIST; ACKERMAN, 2014).

Apenas uma fração do carbonato produzido em superfície nos oceanos chega ao fundo oceânico e é preservado nos sedimentos. Essa fração de $CaCO_3$ que é soterrada afeta a alcalinidade da água do mar e o carbono inorgânico total, sendo, dessa forma, importante para o entendimento dos processos que controlam o pCO_2 atmosférico. Através de estudos dos mecanismos que controlam atualmente a preservação e dissolução do $CaCO_3$ é possível entender como ocorreram variações na química oceânica no passado (EMERSON; HEDGES, 2008).

3.4.1 O papel dos oceanos nas variações glaciais/interglaciais

Os oceanos contêm 60 vezes mais carbono que a atmosfera, sendo que a maior parte do carbono contido nos oceanos está armazenada em maiores profundidades e não tem contato com a atmosfera (ANDERSON; LEE, 2013). Portanto, o oceano é o reservatório mais provável capaz de transferir grandes quantidades de carbono em escala de tempo glacial/interglacial (SIGMAN; HAIN; HAUG, 2010). Broecker (1982) já havia previsto que mudanças na química dos oceanos eram necessárias para que ocorressem as variações pCO_2 atmosféricas observadas entre períodos

glaciais/interglaciais. Consequentemente, tornou-se necessário compreender os mecanismos responsáveis pelo sequestro de CO_2 e sua liberação na interface oceano/atmosfera em escala de tempo glacial/interglacial, tema que continua sendo o foco de várias pesquisas.

São apontados como mecanismo de sequestro de carbono as bombas de carbono, que desempenham um papel importante na redistribuição do carbono entre os reservatórios à medida em que retiram o carbono da atmosfera e o transferem para o oceano profundo. Todas as bombas de carbono são sensíveis às mudanças climáticas em diferentes graus, sendo um dos mecanismos utilizados para explicar as flutuações da pCO_2 em escala glacial/interglacial. Cada bomba de carbono é afetada por diferentes processos. A bomba de solubilidade é afetada por variações de temperatura, salinidade e pela cobertura de gelo marinho (SUNDQUIST; ACKERMAN, 2003; TOGGWEILER et al., 2003a), enquanto a bomba de carbono orgânico será influenciada adicionalmente pela produção primária, insolação e disponibilidade de nutrientes; o que a torna sensível às mudanças climáticas diretas, bem como ao impacto do clima em outros processos (ex: mistura oceânica, nível do mar e fluxo continental contínuo) (HAUCK, 2012; HAIN; SIGMAN; HAUG, 2014).

Diferente da bomba de solubilidade e da bomba de carbono orgânico, a bomba de carbonato fornece material aos sedimentos, portanto, afetando o armazenamento de carbono glacial/interglacial através da precipitação e dissolução de $CaCO_3$, sendo capaz de remover carbono do sistema em escala de tempo mais longas (SUNDQUIST; ACKERMAN, 2003; HAUCK, 2012). Outro efeito sobre $CaCO_3$ é o equilíbrio químico entre a água do mar e o carbonato, uma vez que a solubilidade do carbonato é sensível às variações em vários parâmetros físicos e químicos (ver seção 3.1 para detalhes sobre a química do carbonato de água do mar). Todos os processos acima descritos são influenciados por mudanças climáticas através de variações de temperatura, salinidade, produção primária e do nível do mar (SUNDQUIST; ACKERMAN, 2003).

De forma simplificada, seria esperado que durante os períodos glaciais a temperatura da superfície do mar seria em média mais baixa que durante os períodos interglaciais, o que permitiria uma absorção maior de CO_2 atmosférico pelos oceanos (bomba de solubilidade). Por outro lado, também ocorreria um aumento da salinidade

nos oceanos durante o período glacial. Mantendo todos os outros parâmetros, o aumento de salinidade reduziria a solubilidade de CO_2 na água do mar. O efeito destas duas variações resultaria em uma redução do pCO_2 atmosférico em $\sim 23,5$ ppmv (SIGMAN; BOYLE, 2000), representando aproximadamente 25% da variação observada de 80 – 100 ppmv de CO_2 entre períodos glaciais/interglaciais.

Considerando a química do carbonato no oceano, observam-se dois possíveis mecanismos de controle: o intemperismo e a bomba biológica, essa sendo composta pela soma da bomba de carbonato e da bomba de carbono orgânico. O intemperismo de carbonatos continentais adiciona TA aos oceanos, enquanto o soterramento de $CaCO_3$ remove TA . O equilíbrio entre entrada e remoção de carbonato exerce um controle sobre a alcalinidade do oceano profundo e afeta a profundidade da lisoclina. Por exemplo, durante o período glacial o aumento do intemperismo teria aprofundado a lisoclina, diminuindo o pCO_2 atmosférico, no entanto, para armazenar a quantidade restante de CO_2 a lisoclina teria sido mais de 2 km mais profunda durante o UGM. Todavia, registros indicam que a variação na profundidade da lisoclina durante o UGM foi inferior à 1 km, quando comparado com o Holocene, portanto, o intemperismo não deve ter sido o mecanismo de mais atuante (BROECKER, 1982, 1987, 2003).

Quanto à bomba biológica (carbono orgânico e bomba de carbonato são aqui considerados em conjunto), uma diminuição na razão $CaCO_3/C_{org}$ causaria alterações na alcalinidade e na taxa de soterramento também diminuindo a profundidade da lisoclina. No entanto, os registros de águas profundas não fornecem evidências para este processo como um mecanismo primário de redução do teor de CO_2 atmosférico (ARCHER; MAIER-REIMER, 1994; SIGMAN; BOYLE, 2000). As mudanças na disponibilidade de nutrientes também precisam ser consideradas, no entanto, elas não serão detalhadas aqui (para mais informações, consulte Sigman & Boyle (2000) e referências ali contidas).

3.5 Indicadores utilizados em estudos da dissolução

As primeiras técnicas desenvolvidas para o estudo do sistema carbonato no passado foram técnicas qualitativas que consistem em uma variedade de indicadores

que tentam estimar o grau de preservação do $CaCO_3$ no sedimento marinho (BROECKER, 2003). O princípio básico desses métodos é que eles devem fornecer de forma prática, rápida ou de baixo custo um perfil das variações ocorridas no sistema carbonato.

Estudos baseados em indicadores qualitativos podem ser usados para observar tendências nas variações do íon carbonato da água de fundo ao longo do tempo. Para isso, assume-se que o efeito da água intersticial sobre o carbonato ocorre na mesma proporção que as variações na concentração do íon carbonato da água de fundo (BROECKER, 2003). No entanto, reconstruções das variações na concentração íon carbonato baseados nesses métodos estão limitados por processos de dissolução pós-deposicional que podem ocorrer na água intersticial levando à distorção da concentração de íon carbonato real das massas de água de fundo (BROECKER, 2003; HÖNISCH; ALLEN, 2013).

Apesar de suas limitações, estes indicadores possibilitaram desenvolvimentos importantes na compreensão do sistema carbonato do oceano profundo. Os indicadores qualitativos também mostram que o impacto da dissolução foi maior durante os períodos interglaciais do que nos períodos glaciais, o que indica que a zona de transição de carbonato estava em maior profundidade durante o período glacial (FARRELL; PRELL, 1989). Também foi observado, através da proporção de fragmentos/testa de foraminíferos inteiros, que a preservação das carapaças foi melhor durante os períodos glaciais do que durante os períodos interglaciais (IMBRIE et al., 1992). Esses métodos também permitiram observar um evento de dissolução pronunciado no Atlântico que ocorreu no início do último ciclo glacial (CURRY; LOHMANN, 1986).

Existem diversos indicadores de dissolução. No entanto, são apresentados aqui apenas aqueles utilizados no presente estudo. A tabela 1 contém uma lista dos indicadores de dissolução utilizados com uma breve descrição de cada indicador, suas desvantagens e principais referências; em seguida, os mesmos indicadores são descritos em detalhes.

Tabela 1: Aplicabilidade de indicadores de dissolução qualitativos para o estudo do sistema carbonato e suas desvantagens.

Método	Ano	Descrição resumida	Desvantagens	Autores
<i>Índice_{Broecker/Clark}</i>	1999	Parte da premissa de que durante a dissolução as carapaças de carbonato quebrarão em frações menores que $63 \mu m$. Este método foi calibrado para sedimentos de baixas latitudes em várias profundidades da coluna de água.	A calibração não é aplicável aos períodos glaciais, possivelmente devido ao aumento da contribuição de cocolitoforídeos. Também pode ser influenciado por mudanças nas condições ambientais entre os períodos glaciais/ interglaciais.	(BROECKER; CLARK, 1999)
<i>Índice_{Chiu/Broecker}</i>	2008	O $\%CaCO_3$ bruto é comparado ao $\%CaCO_3$ da fração $< 20 \mu m$, que corresponde a fração do carbonato que contém os cocolitoforídeos. Esse índice reflete uma maior tendência de dissolução dos foraminíferos quando comparados aos cocolitoforídeos.	Depende da proporção inicial de foraminíferos para cocolitoforídeos, que não é conhecida.	(CHIU; BROECKER, 2008b)
Tamanho de grão	2002 e 2003	A diminuição do tamanho de grão indicaria um aumento da dissolução do carbonato devido a fragmentação dos microfósseis calcários.	Falta de padronização do método, calibração e análogos modernos, assim como baixa concentração de carbonato nas frações granulométricas.	(STUUT; PRINS; FRED JANSEN, 2002; GRÖGER; HENRICH; BICKERT, 2003)
Índice de fragmentação (IF)	1985 e 1989	Consiste em contar o número de fragmentos de foraminíferos planctônicos em relação ao número de foraminíferos planctônicos inteiros, uma vez que a dissolução aumenta a quantidade de foraminíferos fragmentados. Este método diminui a dependência de se conhecer a composição inicial da fauna viva.	Embora diminua a dependência da composição original da fauna viva, não a elimina. Envolve trabalho manual na contagem e identificação das espécies.	(PETERSON; PRELL, 1985; WU; BERGER, 1989)

Razão entre espécies de foraminíferos planctônicos mais e menos resistentes à dissolução (ERD e BDI)	1967 e 1970	A partir do ranqueamento de dissolução de foraminíferos planctônicos, quanto maior for a representatividade de foraminíferos resistentes a dissolução em uma amostra total mais dissolução preferencial das espécies menos resistentes teria ocorrido.	Depende da composição original da fauna, que é desconhecida. Método manual que envolve contar e identificar espécies.	(RUDDIMAN; HEEZEN, 1967; BERGER, 1970)
Índice de foraminíferos bentônicos e planctônicos (B/P)	1971	A variação na proporção de foraminíferos planctônicos e bentônicos se dará pela dissolução preferencial de foraminíferos planctônicos	Diversos outros fatores como profundidade, aporte de matéria orgânica e variação na oxidação da água de fundo podem influenciar esse indicador.	(PARKER; BERGER, 1971)
Abundância e grau de dissolução de <i>Hoeglundina elegans</i>	1981 e 2017	<i>H. elegans</i> sofre uma alteração visual em sua carapaça devido à dissolução sendo possível determinar diferentes graus de dissolução.	Sua ausência não significa obrigatoriamente que houve dissolução, é dependente das condições ambientais iniciais.	(CORLISS; HONJO, 1981; GONZALES et al., 2017)
Peso normalizado por tamanho (SNW – SBW, MBW e pA)	1995	Consiste na pesagem de carapaças inteiras de foraminíferos mono-específicos de um tamanho restrito. A variação do peso seria indicativa então de uma variação na espessura da parede da carapaça. Este método é independente da composição original da fauna.	A espessura da carapaça depende de condições ambientais para o crescimento foraminífero. Não diferencia variações na concentração de íon carbonato da água do fundo e da água dos poros. Quando a dissolução se torna significativa a ponto de causar fragmentação pode introduzir um viés, uma vez que espécimes mais frágeis tendem a fragmentar primeiro.	(LOHMANN, 1995)
CEX'	1999	Consiste na razão entre espécies de cocolitoforídeos mais ou menos resistentes à dissolução.	Depende das variações ecológicas e evolutivas destas espécies. O índice é falho em regiões onde há restrições de nutrientes e sob temperaturas baixas.	(DITTERT et al., 1999)

3.5.1 Teor de carbonato em diferentes frações do sedimento

Um dos primeiros métodos implementados foi a avaliação do conteúdo de carbonato no sedimento bruto. Para isso existem vários métodos analíticos que podem ser usados com uma precisão maior ou menor (CHANEY; SLONIM; SLONIM, 1982) e, de modo geral, é uma técnica rápida e fácil. Porém, há desvantagens que precisam ser consideradas: a concentração de $CaCO_3$ no sedimento depende de sua produção em superfície, da entrada de material terrígeno proveniente do continente, que pode causar um efeito de diluição, e dos processos pós-deposicionais de dissolução que podem ocorrer (DAMUTH, 1975; VOLAT; PASTOURET; VERGNAUD-GRAZZINI, 1980; HUANG; WANG; ZHAO, 1999). Distinguir qual desses três fatores é dominante no controle do conteúdo de carbonato no sedimento é muito difícil, principalmente entre a variação na produtividade e o aumento de aporte de material terrígeno. Os efeitos de dissolução, muitas vezes, podem ser observados quando o material é examinado sob estereomicroscópio com aumento suficiente, no entanto, não é possível quantificar os efeitos da dissolução.

Dessa forma, a relação entre o $\%CaCO_3$ e os eventos de dissolução não é simples e resulta que o $\%CaCO_3$ em si não é um bom indicador de dissolução. Além disso, o $\%CaCO_3$ como um todo é pouco sensível à dissolução até que esta seja muito intensa.

Surgiu, então, uma proposta que pretendia contornar esse problema e, ao mesmo tempo, melhorar o tempo de análise necessário para o índice de fragmentação. O índice Broecker/Clark (BROECKER; CLARK, 1999) propõe que seja feita uma razão entre o teor de carbonato da fração $> 63 \mu m$ e o teor de carbonato no sedimento bruto. O princípio desse índice é o de que, conforme os foraminíferos inteiros vão se fragmentando, seu tamanho diminui e eles ficariam retidos nas peneiras de tamanhos menores. Esse índice varia entre 0 e 1, dessa forma, quanto menor for o índice mais fragmentação haverá ocorrido.

No entanto, o índice Broecker/Clark não leva em consideração outros fatores que podem interferir na proporção entre o teor de carbonato das diferentes frações, como a variação na proporção inicial de foraminíferos planctônicos, foraminíferos

bentônicos, cocolitoforídeos e outros organismos calcários, e a própria composição das associações de foraminíferos em termos de organismos adultos e juvenis.

A razão entre o teor de carbonato da fração $> 63 \mu m$ sobre o teor de carbonato no sedimento bruto foi calibrado com relação a amostras de topo de testemunhos de baixas latitudes em diferentes profundidades de coluna d'água (BROECKER; CLARK, 1999), no entanto, essa calibração não pode ser aplicada a períodos glaciais (BROECKER; CLARK, 2001b).

Na tentativa de melhorar esse indicador foi desenvolvido o índice Chiu/Broecker (CHIU; BROECKER, 2008b) que segue o mesmo princípio do anterior, porém utiliza a malha de $20 \mu m$ como separador das frações. Por trás desse índice há um princípio um pouco diferente, ao invés de buscar quantificar a fragmentação ocorrida, esse índice se baseia na diferença de resistência à dissolução entre os foraminíferos e os cocolitoforídeos. A fração $> 20 \mu m$ contém foraminíferos inteiros e a maior parte dos fragmentos, enquanto a fração $< 20 \mu m$ é composta majoritariamente de cocolitoforídeos. Os cocolitoforídeos são considerados, geralmente, mais resistentes à dissolução que os foraminíferos (HAY, 1970; HONJO, 1976; FRENZ; HENRICH, 2007), fazendo com que essa razão fosse mais robusta em relação à anterior. Desta forma, esse indicador apresenta uma certa melhoria com relação ao anterior, uma vez que ele consegue isolar, de certa forma, a contribuição dos cocolitoforídeos dos demais organismos carbonáticos.

Contudo, as mesmas limitações em relação à proporção entre o teor de carbonato das diferentes frações em função da variação na proporção inicial de foraminíferos planctônicos, foraminíferos bentônicos, cocolitoforídeos e outros organismos calcários continuam a ser aplicáveis ao índice Chiu/Broecker.

3.5.2 Variações de tamanho de grão no sedimento bruto

Diversos estudos foram realizados utilizando a avaliação de tamanho de grão do sedimento pelágico como um traçador espacial e temporal da variabilidade da sedimentação carbonática (STUUT; PRINS; FRED JANSEN, 2002; GRÖGER; HENRICH; BICKERT, 2003; NIGAM, 2005; FRENZ; HENRICH, 2007). Apesar de

variarem quanto à metodologia empregada, o princípio fundamental é sempre o mesmo, sendo inclusive similar ao princípio fundamental dos índices Broecker/Clark e Chiu/Broecker.

De modo geral, a diminuição do tamanho de grão, a partir de uma análise granulométrica efetuada no sedimento bruto (sem a eliminação do $CaCO_3$), pode indicar um aumento da dissolução do carbonato, como resultado do aumento da fragmentação dos microfósseis calcários.

O sedimento pelágico tem como contribuintes principais os foraminíferos e os pteorópodes, contribuindo para a fração tamanho areia e silte ($> 20 \mu m$), e os coccolitoforídeos, contribuindo para a fração tamanho silte ($< 20 \mu m$) e argila (FRENZ et al., 2005). Dessa forma, as características do tamanho de grão estão sujeitas às variações nas taxas de produção desses grupos, além dos efeitos progressivos da dissolução que resultam em uma fragmentação, aumentando a transferência de partículas maiores para frações mais finas.

Dois estudos independentes evidenciaram o potencial do uso da variação de tamanho de grão para estudos de preservação do carbonato (STUUT; PRINS; FRED JANSEN, 2002; GRÖGER; HENRICH; BICKERT, 2003). Esses estudos demonstraram, através da comparação com o índice de fragmentação de foraminíferos planctônicos, que com a progressão da dissolução há uma diminuição no tamanho do silte carbonático, enquanto ocorre um aumento em tamanho na lama carbonática, indicando a transferência de partículas maiores para frações mais finas. Ambos os estudos pressupõem que a taxa de produção dos contribuintes em cada faixa de tamanho permaneceu constante ao longo do tempo, o que possivelmente não deve ter ocorrido. Outra forma de se utilizar esse indicador seria através da proporção da fração grossa em relação ao sedimento total, por exemplo, a fração $> 150 \mu m$ (BARKER, 2013).

Estudos de variação do tamanho de grão apresentam um alto potencial em avaliações quanto a variação na preservação do carbonato. No entanto, faltam estudos de comparação com análogos modernos para a calibração desse indicador, assim como uma padronização metodológica. Outro fator que dificulta sua utilização é que esse indicador estaria limitado pela contribuição do carbonato nas frações granulométricas, principalmente na fração silte. Uma vez que pequenas quantidades de

sedimento, tanto carbonático quanto siliciclástico, podem se perder ao longo do processo analítico causando uma alteração nas proporções inicialmente encontradas no sedimento, principalmente em baixas concentrações de partículas de carbonato, pode ocorrer a introdução de ruídos e levar a interpretações equivocadas da distribuição do tamanho de grão.

3.5.3 Índice de fragmentação

Outro indicador utilizado em estudos de dissolução/preservação de foraminíferos planctônicos é o índice de fragmentação. Esse índice parte do princípio de que, conforme ocorre a dissolução, os foraminíferos vão sendo quebrados em fragmentos menores e, portanto, a proporção entre fragmentos e foraminíferos inteiros seria um indicativo dos processos de dissolução ou preservação. Esse índice vem sendo amplamente utilizado para reconstruções da intensidade de dissolução em vários cenários distintos.

Existem, no entanto, alguns fatores que dificultam a aplicação desse índice e, principalmente, a sua utilização para estimar concentrações do íon carbonato da água de fundo. A principal questão é a não-linearidade do índice de fragmentação. Uma vez que uma única carapaça pode se fragmentar em diversos pedaços, a razão simples entre o número de fragmentos e de carapaças de foraminíferos inteiros tende a ser excessivamente sensível ao início do evento de dissolução, perdendo a sua sensibilidade conforme o evento de dissolução progride ou se intensifica.

Uma das formas encontradas para minimizar esse efeito foi o uso de uma padronização do número de fragmentos contados numa amostra pelo número médio de vezes que uma carapaça de foraminífero se fragmenta (LE; SHACKLETON, 1992). A inclusão desse termo de correção ajuda a melhorar a linearidade do indicador, todavia, o índice de fragmentação continua sendo mais sensível ao início do processo de dissolução ou a eventos menos intensos. Isto porque, em eventos de dissolução mais intensos ou prolongados, os fragmentos vão ser dissolvidos com uma velocidade maior que a introdução de novos fragmentos a partir da quebra de carapaças de foraminíferos inteiros. Dessa forma, em eventos de dissolução mais intensos ou

prolongados, haverá uma alteração na proporção entre fragmentos e carapaças de foraminíferos inteiros causada pela dissolução dos fragmentos e não pela diminuição na quebra de carapaças de foraminíferos inteiros.

Existem na literatura dois principais métodos de quantificação de fragmentos de foraminíferos em assembleias (BERGER, 1970; LE; SHACKLETON, 1992). A diferença entre os dois métodos é que o primeiro (BERGER, 1970) considera todos os fragmentos de foraminíferos planctônicos, enquanto o segundo (LE; SHACKLETON, 1992) corrige o número de fragmentos por um fator de 8, ou seja, o número de vezes estimado que uma carapaça de foraminífero planctônico é quebrada durante o processo de dissolução (LE; SHACKLETON, 1992).

A razão entre fragmentos de foraminíferos planctônicos e carapaças de foraminíferos planctônicos inteiros não foi calibrada para $[CO_3^{2-}]$, nem normalizadas para pressão. Apesar de esses indicadores serem utilizados em diversos estudos, eles não foram utilizados em suficientes estudos específicos do sistema carbonato (BROECKER, 2003).

3.5.4 Índice de foraminíferos planctônicos mais e menos resistentes à dissolução

Uma das consequências da dissolução é a diminuição da espessura da parede de carapaças calcárias seguida por quebra. As diferentes espécies de foraminíferos são mais ou menos susceptíveis a esse processo, dependendo da espessura inicial da parede de suas carapaças, além de outros fatores como a sua composição química e o arranjo dos cristais de calcita nas carapaças dos foraminíferos planctônicos. Devido a essa diferença de sensibilidade, a dissolução pode levar a uma alteração na composição das assembleias de foraminíferos e de cocolitoforídeos que chegam ao fundo do oceano e são preservados nos sedimentos.

Existem diversas variações desse indicador, porém, os mais utilizados são: a razão entre foraminíferos planctônicos menos resistentes e os mais resistentes à dissolução direta (*ERD* – espécies resistentes à dissolução); e a razão de espécies resistentes à dissolução com um fator de correção por espécie em função de sua susceptibilidade à dissolução (*BDI* – *Berger Dissolution Index*) (LE; SHACKLETON,

1992). Ambos os métodos foram elaborados a partir da tabela de dissolução de espécies de foraminíferos planctônicos (tabela 3) (BERGER, 1968, 1970).

O *ERD* consiste na soma simples das espécies de foraminíferos planctônicos resistentes à dissolução dividida pelo total de foraminíferos planctônicos na amostra. Por sua vez, o *BDI* utiliza apenas as espécies de foraminíferos planctônicos que se encontram classificados na tabela de dissolução; multiplica-se o ranque da espécie pela porcentagem da mesma na amostra, em seguida é feita a somatória de todas as espécies, a qual é dividida pela somatória do ranqueamento sobre o número total de espécimes ranqueados dentro da amostra (fórmulas encontram-se na sessão 5.3.1). A intenção de utilizar o ranqueamento das espécies como um fator para calcular esse índice de dissolução parte da ideia de normalizar as espécies, o que diminuiria o efeito da abundância de um determinado grupo sobre o todo.

Tabela 2: Ranqueamento de espécies mais susceptíveis a dissolução (espécie 1) às mais resistentes a dissolução (espécie 22) segundo Berger (1970). As espécies indicadas com (*) sofreram alteração de gênero desde a publicação de Berger (1970). Optou-se por manter a nomenclatura como aparece na tabela original. Atualmente essas espécies são conhecidas por: 4) *Globoturborotalita rubescens*; 5) *Trilobatus sacculifer*; 9) *Turborotalita quinqueloba*; 16) *Neogloboquadrina dutertrei* e 17) *Neogloboquadrina pachyderma*.

Espécies sensíveis à dissolução	Espécies resistentes à dissolução
1. <i>Globigerinoides ruber</i>	12. <i>Globorotalia hirsuta</i>
2. <i>Orbulina universa</i>	13. <i>Globorotalia truncatulinoides</i>
3. <i>Globigerinella siphonifera</i>	14. <i>Globorotalia inflata</i>
4. <i>Globigerina rubescens</i> *	15. <i>Globorotalia cultrata</i>
5. <i>Globigerinoides sacculifer</i> *	16. <i>Globorotalia dutertrei</i> *
6. <i>Globigerinoides tenellus</i>	17. <i>Globigerina pachyderma</i> , s.l.*
7. <i>Globigerinoides conglobatus</i>	18. <i>Pulleniatina obliquiloculata</i>
8. <i>Globigerina bulloides</i>	19. <i>Globorotalia crassaformis</i>
9. <i>Globigerina quinqueloba</i> *	20. <i>Sphaeroidinella dehiscentis</i>
10. <i>Globigerinita glutinata</i>	21. <i>Globorotalia tumida</i>
11. <i>Candeina nitida</i>	22. <i>Turborotalita humilis</i>

As razões entre espécies de foraminíferos menos e mais sensíveis à dissolução são melhores indicadores de processos de dissolução de baixa intensidade, uma vez que, em processos de dissolução mais intensos, podem ocorrer a dissolução tanto de

espécies resistentes quanto das susceptíveis, afetando a sensibilidade do indicador a processos de dissolução fortes.

A principal desvantagem desses indicadores é que podem ser influenciados pelo controle ambiental inicial sobre a composição da assembleia. As assembleias de foraminíferos planctônicos são bastante sensíveis às condições ambientais em superfície sendo, inclusive, amplamente utilizadas para reconstruções ambientais, como a variação da temperatura de superfície ao longo do tempo, uma vez que a distribuição dos mesmos se dá ao longo de cinturões latitudinais. Essa sensibilidade faz com que a interpretação da assembleia de foraminíferos planctônicos, quanto à dissolução, esteja sujeita a um alto grau de incerteza.

3.5.5 Índice de foraminíferos bentônicos e planctônicos

Os foraminíferos planctônicos normalmente não são encontrados em zonas costeiras, seja porque necessitam de uma maior profundidade de lâmina d'água para concluir seu ciclo de vida, migrando ao longo dessa, ou por outras razões ecológicas que sejam desfavoráveis a sua presença nessa região. Dessa forma, as zonas costeiras são dominadas por foraminíferos bentônicos. Conforme nos afastamos das zonas costeiras em direção ao oceano aberto, ocorre gradualmente um aumento na proporção de foraminíferos planctônicos e, conseqüentemente, a diminuição na proporção de foraminíferos bentônicos, que atinge o seu máximo em condições de oceano aberto. Por isso a razão bentônico/planctônico é usualmente utilizada como um indicador de proximidade da costa ou de variação do nível do mar (BERGER; DIESTER-HAASS, 1988).

Contudo, em condições de oceano aberto, onde a proporção de foraminíferos planctônicos e bentônicos já atingiu um equilíbrio, a variação na proporção entre foraminíferos planctônicos e bentônicos se dará devido a um de três fatores, ou pela combinação de todos: 1) alteração na química da água de fundo de modo que esta seja mais corrosiva ao carbonato (PARKER; BERGER, 1971; THUNELL, 1976a); 2) aumento no aporte de matéria orgânica que chega ao fundo favorecendo um maior desenvolvimento da população de foraminíferos bentônicos (LUTZE; COULBOURN,

1984; BERGER; DIESTER-HAASS, 1988); 3) alteração da oxigenação das águas de fundo (SEN GUPTA; MACHAIN-CASTILLO, 1993). Essas condições não são excludentes entre si, uma vez que o aumento do aporte de matéria orgânica para o fundo também aumenta a corrosividade da água de fundo, devido a oxidação da mesma, por exemplo.

Geralmente, os foraminíferos planctônicos são mais susceptíveis à dissolução que os foraminíferos bentônicos. Isso ocorre pelas diferenças em como esses grupos constroem suas carapaças e porque os foraminíferos normalmente se encontram em equilíbrio com o ambiente onde vivem (KUCERA, 2007). Após a sua morte, os foraminíferos planctônicos mudam de ambiente ao descender na coluna d'água, enquanto os bentônicos permanecem no mesmo ambiente, o que também favorece a sua preservação nos sedimentos. Dessa forma, a razão bentônico/planctônico, em condições de oceano aberto, pode ser considerada um indicador de processos de dissolução.

Assim como os indicadores anteriormente descritos, este também depende da composição inicial das assembleias de foraminíferos, tanto bentônicos quanto planctônicos. Contudo, esse indicador parece ter maior sensibilidade a processos de dissolução mais intensos, já que é necessária uma diminuição drástica na preservação de foraminíferos planctônicos para que haja alteração desse indicador.

3.5.6 Abundância e grau de dissolução do foraminífero bentônico *Hoeglundina elegans*

A espécie de foraminífero bentônico *Hoeglundina elegans* secreta aragonita para construir sua carapaça. A aragonita, por sua vez, é mais solúvel na água do mar que a calcita, devido a sua diferente estrutura cristalina. Dessa forma, as carapaças de *H. elegans* se apresentam como um bom indicador para avaliar as variações ocorridas na preservação do carbonato. Esse indicador baseia-se na abundância e no grau de preservação das carapaças de *H. elegans* (Índice HeIP) no sedimento.

O Índice HeIP (GONZALES et al., 2017) tem por base 5 graus de preservação da carapaça da espécie *H. elegans* numerados de 0 a 4 e estabelecidos a partir de

uma sequência de dissolução inicialmente estabelecida por Corliss e Honjo (1981). O índice avalia a abundância de *H. elegans* por grama de sedimento na fração $> 150 \mu m$.

Para avaliar o grau de dissolução a partir de *H. elegans*, um grau de dissolução é designado para cada espécime da amostra seguindo as características de coloração e quebra progressiva da carapaça conforme a lista que segue (GONZALES et al., 2017):

- Grau 0: não há evidência de dissolução. Carapaça transparente e brilhante sendo visível a parte interna das câmaras;
- Grau 1: carapaça leitosa e turva podendo apresentar irregularidades como buracos ou descamação nas paredes externas, contudo, todas as câmaras estão preservadas;
- Grau 2: carapaça leitosa e turva e ocorre a perda parcial da última câmara;
- Grau 3: carapaça leitosa a branco opaco já tendo sido removido a última câmara e, possivelmente, câmaras adicionais até metade da carapaça;
- Grau 4: as paredes apresentam coloração branco opaco, havendo a exposição de paredes internas das câmaras remanescentes e a remoção das camadas superficiais da carapaça.

Figura 6: Fotografias de espécimes de *Hoeglundina elegans* tiradas sob microscópio ótico exemplificando os graus de dissolução observados (GONZALES et al., 2017).

3.5.7 Peso normalizado por tamanho (SNW)

A normalização do peso da carapaça pelo tamanho do foraminífero (*size normalized weight* – SNW) tem por objetivo eliminar, ou reduzir, a influência que o tamanho da carapaça e as diferentes fases ontogenéticas têm sobre o peso. Dessa forma, as variações de peso observadas em uma amostra refletiriam variações dos parâmetros ambientais que atuam sobre o carbonato ou a calcificação em si (BARKER; ELDERFIELD, 2002; BIJMA; HÖNISCH; ZEEBE, 2002). Esse método apresentado na literatura é aplicado de diferentes formas, sendo as três principais:

- peso normalizado pela malha (*seave based weight* – SBW) – onde se considera o tamanho dos foraminíferos retidos entre o intervalo de duas malhas de peneiramento (LOHMANN, 1995; BROECKER; CLARK, 2001b);
- peso normalizado por medida (*measurement based weight* – MBW) – onde se fazem medidas de tamanho carapaça, como os comprimentos do maior e menor eixo ou do perímetro do foraminífero e se normaliza o peso dos foraminíferos pela variabilidade do tamanho desses parâmetros (BEER; SCHIEBEL; WILSON, 2010a);
- densidade área (ρA) – faz-se uma aproximação da densidade da carapaça do foraminífero através da razão entre a sua massa e a medida da sua área superficial, uma vez que a medida de volume de um foraminífero é mais complicada de se obter que a sua área (MARSHALL et al., 2013).

Os tamanhos máximos das carapaças de foraminíferos ocorrem nas regiões em que se encontram os seus ótimos ecológicos, sendo esses relacionados a temperatura, salinidade e disponibilidade de alimento (HECHT, 1976). Porém, a relação entre o tamanho e o peso das carapaças só foi estabelecida a partir do peso normalizado (LOHMANN, 1995). Esse método foi, então, aplicado a estudos para avaliar a extensão da dissolução nos foraminíferos. Foraminíferos inteiros foram retirados de uma fração de tamanho restrito e a variação de seu peso foi então utilizada como um indicador para a variação do íon carbonato de águas de fundo (BROECKER; CLARK, 2001b).

O método de SNW, e suas variantes (SBW, MBW e ρA), partem do princípio de que, dentro de uma determinada fração de tamanho, a dissolução diminui o peso da

carapaça em proporção com o grau de subsaturação do carbonato. Para isso são feitos alguns pressupostos: 1) o peso inicial de um foraminífero planctônico, em uma mesma classe de tamanho, é independente das condições ambientais de crescimento; e 2) a correlação entre o peso de carapaças de uma mesma espécie e a concentração do íon carbonato da água de fundo é a mesma para todas as regiões (BROECKER; CLARK, 2001b). Contudo, os mesmos autores já sugerem que os pressupostos adotados poderiam não estar corretos, uma vez que a espessura das carapaças é dependente de parâmetros ambientais e que a diferença entre a concentração do íon carbonato da água de fundo e da água intersticial sofre variações regionais.

Estudos de SNW tentaram estabelecer calibrações para o grau de saturação (Ω) da água de fundo. No entanto, seria necessário estabelecer parâmetros de controle da $[CO_3^{2-}]$ da água, tanto na superfície quanto no fundo, uma vez que ambos variam ao longo do tempo geológico. Além disso, a relação entre SNW e $[CO_3^{2-}]$ é espécie-específica, sendo necessários estudos que comparassem o SNW de diferentes espécies de foraminíferos planctônicos (BROECKER; CLARK, 2001b; BARKER; KIEFER; ELDERFIELD, 2004). A partir disso surgiram estudos que correlacionam o SNW com a $[CO_3^{2-}]$ em superfície a partir de amostras coletadas em rede de plâncton e por “sediment traps”, assim como em amostras de sedimento coletadas acima da lisoclina (DE MOEL et al., 2009; NAIK et al., 2013).

Uma das dificuldades analíticas na aplicação deste indicador de dissolução é que diferentes pesquisadores têm utilizado diferentes métodos para gerar dados de SNW, o que dificulta uma comparação direta entre estudos. As diferentes técnicas utilizadas para estabelecer o SNW tentam mensurar as variações na espessura da parede da carapaça/densidade, de modo que é necessário remover os efeitos do tamanho da carapaça sobre o peso. É importante que a normalização do peso da carapaça pelo tamanho seja efetiva, uma vez que o seu tamanho pode variar em função de condições ambientais (HECHT, 1976; SCHMIDT; RENAUD; BOLLMANN, 2003; SCHMIDT et al., 2004), potencialmente disfarçando o sinal da espessura/densidade da carapaça. Apesar de ainda estar em desenvolvimento, o SNW continua sendo uma análise de baixo custo, que exige pouco domínio analítico e que continua tendo um alto potencial como indicador de dissolução.

3.5.8 Índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX')

Esse índice foi proposto como uma forma de descrever os efeitos da dissolução do carbonato sobre os cocolitoforídeos (DITBERT et al., 1999). Ele tem como base a razão entre duas espécies de cocolitoforídeos, *Emiliana huxleyi* e *Calcidiscus leptoporus*. Considerou-se que ambas as espécies aparentemente apresentam uma distribuição biogeográfica semelhante (BAUMANN; CEPEK; KINKEL, 1999), de modo a minimizar os fatores ecológicos que influenciariam o índice.

Além da distribuição biogeográfica e dos fatores ecológicos, estas espécies apresentam resistência à solubilidade diferentes. A *E. huxleyi* produz cocólitos relativamente frágeis, que estariam mais susceptíveis à dissolução, enquanto a *C. leptoporus* produz cocólitos mais densos e altamente calcificados, sendo, assim, mais resistentes à dissolução. Desta forma, os efeitos da dissolução sobre a *E. huxleyi* seriam maiores que sobre a *C. leptoporus*.

Uma modificação ao índice foi proposta de forma a incluir espécies do gênero *Gephyrocapsa* (BOECKEL; BAUMANN, 2004), sendo estas também consideradas mais susceptíveis à dissolução.

Índices de dissolução baseados no princípio de dissolução diferencial entre espécies estão sujeitos às variações ecológicas e evolutivas que estas espécies podem apresentar ao longo do registro sedimentar, uma vez que esse índice sempre vai ser dependente da composição inicial da flora.

O CEX' foi comparado a outros índices de dissolução baseados na estrutura da carapaça de foraminíferos (DITBERT et al., 1999), como o índice de fragmentação e a razão bentônico/planctônico, apresentando uma boa correlação. Outro trabalho considerou que o índice fornece uma estimativa bruta quanto à dissolução dos cocolitoforídeos (BOECKEL; BAUMANN, 2004).

4) Área de estudo

Os testemunhos utilizados nesse estudo foram coletados na Bacia de Santos. A Bacia de Santos é uma das maiores bacias brasileiras, cobrindo uma área de aproximadamente 350.000 km^2 ao longo da plataforma continental sudeste brasileira. Seus limites são, ao norte, o alto de Cabo Frio e, ao sul, o alto de Florianópolis (PEREIRA; FEIJÓ, 1994).

4.1 Caracterização geológica

A Bacia de Santos está localizada na porção sudeste da margem continental brasileira sendo limitada ao sul pelo Alto de Florianópolis e ao norte pelo Alto de Cabo Frio (STANTON et al., 2014). A sucessão sedimentar atinge a espessura máxima de 12 km e é constituída por sedimentos depositados em uma variedade de sistemas deposicionais desde terrestres até marinhos profundos (MAHIQUES et al., 2017). No talude da Bacia de Santos a sedimentação moderna é afetada por um conjunto de fatores como: morfologia de fundo, fluxos associados aos meandramentos da Corrente do Brasil e o transporte de águas costeiras em direção ao mar aberto (MAHIQUES et al., 2002).

Na região costeira adjacente, a Serra do Mar impede a chegada de grandes cursos d'água ao litoral, uma vez que condiciona a drenagem dos rios para o interior do continente. Dessa forma, observa-se uma planície costeira estreita com apenas pequenos rios desaguardo no oceano, estes com baixa vazão (CONTI; FURTADO, 2006). Contudo, um estudo mais recente mostra que, apesar da baixa drenagem dos rios, o aporte de sedimentos terrígenos para a plataforma continental não é reduzido (MAHIQUES et al., 2017). Os mesmos autores atribuem esse fato ao regime de precipitação regional, que deve favorecer a drenagem dos pequenos, porém numerosos, rios ao longo da Serra do Mar disponibilizando material de origem continental para a bacia.

Uma outra fonte de material terrígeno para a Bacia de Santos é a pluma de sedimentos do Rio da Prata. O Rio da Prata é o segundo maior rio da América do Sul,

sendo que a variabilidade sazonal de sua pluma é controlada pela componente do vento ao longo da costa (PIOLA et al., 2005). Durante períodos de condições favoráveis, tipicamente no inverno, a pluma do Rio da Prata estende-se em direção ao norte alcançando latitudes mais baixas, até $\sim 23^{\circ}S$, e adentrando a plataforma continental (CAMPOS; PIOLA; MILLER, 1999; PIOLA et al., 2005; PIVEL et al., 2013).

Devido às poucas fontes de aporte de sedimentos terrígenos para os sedimentos, as variações do nível do mar ocorridas ao longo dos ciclos glaciais/interglaciais são, em grande parte, responsáveis pela redistribuição de sedimentos terrígenos entre a plataforma continental e o talude. Nos períodos de nível do mar mais baixos, ocorridos durante os períodos glaciais, a plataforma continental fica exposta, o que favorece o aporte dos sedimentos ali depositados para o talude (MAHIQUES et al., 2007). Em contrapartida, com a elevação do nível do mar, durante o Holoceno ocorre uma diminuição do aporte de material terrígeno no talude (MAHIQUES et al., 2002).

Um fator adicional que também pode influenciar no padrão deposicional dos sedimentos é o deslocamento longitudinal da Corrente do Brasil (CB) em função da variação do nível do mar. Conceitualmente, durante períodos de nível do mar elevado, interglaciais, a CB, sendo composta por Água Tropical (AT) e Água Central do Atlântico Sul (ACAS), se encontraria mais próxima à costa e promoveria uma maior produtividade na região, havendo, conseqüentemente uma maior deposição de matéria orgânica (MAHIQUES et al., 2007). Por outro lado, durante os períodos de nível do mar mais baixos, glaciais, haveria uma maior exposição da plataforma continental e ocorreria o deslocamento do sistema de drenagem em direção ao oceano. Com o avanço dos rios sobre a plataforma continental suas desembocaduras ficariam mais próximas ao talude. Além disso, a CB estaria mais afastada da costa. Essa conjuntura levaria ao aumento no aporte de nutrientes e de sedimentos de origem continental para a região do talude, contribuindo com uma maior produtividade nessa região, assim como com o aumento da deposição de matéria orgânica.

Interpretações sísmicas e estratigráficas feitas na sucessão sedimentar do Paleógeno tardio até o Recente na porção norte da Bacia de Santos indicam a presença do “Santos Drift System”, que é composto por uma série de depósitos de

contornitos (DUARTE; VIANA, 2007). Já as evidências sísmicas para a deposição sedimentar ocorrida no Neogeno sugerem que essa foi dominada pela circulação oceânica, a qual redistribuiu os sedimentos que chegaram à bacia durante os períodos de alto e baixo nível do mar. Através desses padrões foi possível inferir o trajeto e a intensidade relativa das correntes de fundo que passaram pela Bacia de Santos em diferentes condições climáticas e oceanográficas (DUARTE; VIANA, 2007). Por fim, a sedimentação moderna no talude da Bacia de Santos é o resultado da combinação da sua morfologia de fundo, fluxos associados aos meandramentos da Corrente do Brasil (CB) e o transporte em direção ao oceano aberto de águas continentais (MAHIQUES et al., 2002).

4.2 Caracterização oceanográfica

A circulação em superfície da Bacia de Santos é dominada pelo fluxo em direção ao sul da Corrente do Brasil (CB), sendo esta a corrente de borda oeste associada ao Giro Anticiclônico do Atlântico Sul (STRAMMA; ENGLAND, 1999; CAMPOS; VELHOTE; DA SILVEIRA, 2000). Em superfície, a intensa radiação solar recebida e o excesso de evaporação que caracteriza o Atlântico Sul tropical contribuem para a formação da Água Tropical (AT), que ocupa profundidades entre 0 – 200m e flui para o sul, sendo uma massa d'água quente ($> 20^{\circ}\text{C}$), salina (> 36.2) e pobre em nutrientes, fatores estes que limitam a produtividade (STRAMMA; ENGLAND, 1999; CAMPOS; VELHOTE; DA SILVEIRA, 2000; SILVEIRA et al., 2000). Durante a primavera e o verão austral ocorrem as maiores intensidades da CB, uma vez que a Zona de Convergência Intertropical encontra-se mais ao sul e os ventos alísios nesse período são mais intensos (RODRIGUES; ROTHSTEIN; WIMBUSH, 2007).

A CB origina-se em torno de 10°S , a partir do ramo sul da Corrente Sul Equatorial, e segue em direção ao sul ao longo da margem brasileira até a zona de convergência subtropical, em torno de 38°S , onde encontra a Corrente das Malvinas (CM) (PETERSON; STRAMMA, 1991). A maior parte da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), que ocupa a profundidade entre 200 e 600 m, é formada majoritariamente pela confluência Brasil-Malvinas (PETERSON; STRAMMA, 1991). Contudo, uma parte da

ACAS é composta pela da Água Central do Oceano Índico que chega ao Atlântico Sul através do vazamento das Agulhas. A ACAS recircula no Giro Subtropical e é incorporada à BC em torno de 20°S (Stramma e England, 1999).

A ACAS é mais fria ($\sim 6 - 20^{\circ}\text{C}$), menos salina (34.6 – 36) e mais rica em nutrientes que a AT. Após sua formação, a ACAS é incorporada à termoclina permanente do giro subtropical do Atlântico Sul (PETERSON; STRAMMA, 1991), sendo transportada pela CB em direção ao sul sob a AT na região de estudo do presente trabalho. Além das diferenças de temperatura e salinidade também é possível distinguir entre as duas massas d'água através de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) do carbono inorgânico dissolvido. A AT possui um $\delta^{13}\text{C}_{DIC} = 1.74 \pm 0.24$ enquanto a ACAS possui um $\delta^{13}\text{C}_{DIC} = 1.30 \pm 0.22$ (VENANCIO et al., 2014). A diferença de $\delta^{13}\text{C}_{DIC}$ entre as duas massas d'água reflete a maior concentração de nutrientes presente na ACAS, uma vez que o $\delta^{13}\text{C}_{DIC}$ diminui com o aumento na concentração de nutrientes (BROECKER; MAIER-REIMER, 1992). Essa massa d'água, mais rica em nutrientes, é responsável pelos eventos de alta produtividade que ocorrem na margem sudeste brasileira nas áreas de ressurgência.

O regime de ventos na região estudada é dominado pela presença da Zona de Convergência do Atlântico Sul, com ventos predominantes de nordeste (CAMPOS; VELHOTE; DA SILVEIRA, 2000). Na borda oeste do Atlântico Sul a produção primária em superfície é $\leq 50 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, o que representa um valor baixo em comparação aos valores de borda leste $\geq 100 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, contudo esses valores podem estar subestimados (RÜHLEMANN; MÜLLER; SCHNEIDER, 1999). Em termos de produtividade primária a margem continental brasileira é uma região oligotrófica, típica de baixas latitudes (GAETA; BRANDINI, 2006). A ocorrência de ressurgência na área de estudo é associada aos vórtices e meandramentos da CB, que ocorrem ao longo do ano, e a eventos de ressurgência que têm seu pico durante o verão austral. Esses processos são responsáveis pela entrada de ACAS na plataforma continental, trazendo uma massa d'água rica em nutrientes para a zona fótica (CAMPOS; PIOLA; MILLER, 1999; CAMPOS; VELHOTE; DA SILVEIRA, 2000). Outro processo que pode trazer nutrientes à superfície oceânica é a entrada de frentes frias que, com o aumento na

intensidade dos ventos, desestabilizam a coluna d'água formando uma camada de mistura (NYBAKKEN; BERTNESS, 2005).

Apesar da sua característica predominantemente oligotrófica, a porção subtropical oeste do Atlântico Sul apresenta algumas importantes zonas de ressurgência costeira, sendo a principal a Ressurgência de Cabo Frio, entre 22 e 23°S, sendo essa também uma zona de alta produtividade biológica (ALBUQUERQUE et al., 2014). Esse sistema é favorecido pela topografia da margem continental e sua interação com o regime de ventos de nordeste que criam instabilidades na CB, causando a introdução da ACAS na plataforma continental (CAMPOS; VELHOTE; DA SILVEIRA, 2000; BELEM; CASTELAO; ALBUQUERQUE, 2013; CAMPOS et al., 2013).

A circulação de massas de água intermediárias e profundas na área de estudo é caracterizada por massas d'água de origem Antártica ou do Atlântico Norte. Seguindo a classificação proposta por Reid (1989), na Bacia de Santos ocorrem as seguintes massas d'água: Água Intermediária Antártica (AIA) entre 600 e 1000m que flui para norte; a Água Circumpolar Superior (ACS) entre 1000 e 2000m que flui para norte; a Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) entre 2000 e 4000m que flui para sul; e a Água Circumpolar Inferior (ACI) abaixo de 4000m que flui para norte (STRAMMA; ENGLAND, 1999; DUARTE; VIANA, 2007). Por uma questão de praticidade a ACI e a Água Profunda do Mar de Weddel são chamadas conjuntamente de Água Antártica de Fundo (AAF) (MOROZOV et al., 2010). Sendo que a área de estudo desse trabalho está fortemente influenciada pela presença da APAN e, em menor grau, da ACS.

A APAN é caracterizada por apresentar uma alta salinidade assim como altas concentrações de oxigênio, não sendo corrosiva ao carbonato (GERHARDT et al., 2000). A APAN ao encontrar a Água Circumpolar Antártica, encontra esse que ocorre já no Atlântico na região mais ao norte da Corrente Circumpolar Antártica (REID, 1989; MOROZOV et al., 2010), divide essa massa de Água Circumpolar em duas camadas: a Água Circumpolar Superior e a Água Circumpolar Inferior (VOLBERS; HENRICH, 2004; MOROZOV et al., 2010). Essas massas d'água são caracterizadas por apresentarem baixa salinidade, baixa concentração de oxigênio e alta concentração de nutrientes dissolvidos (STRAMMA; ENGLAND, 1999) sendo ambas mais corrosivas ao carbonato

(quando comparadas a APAN) devido a sua alta concentração de CO_2 dissolvido (DITBERT et al., 1999).

Figura 7: Representação da distribuição vertical das massas d'água na área de estudo (QUADROS, 2017).

O principal fator que controla a dissolução do carbonato é o grau de saturação do íon carbonato na água do mar, que está relacionado à temperatura e à pressão, portanto varia de supersaturado em profundidades menores a subsaturado em maiores profundidades (LIBES, 1992). O grau de saturação também diminui com a reação dos íons carbonato ao CO_2 dissolvido proveniente da oxidação da matéria orgânica, sendo esta a principal fonte de CO_2 em águas profundas (BROECKER; PENG, 1982). Atualmente, a complexa estrutura de massa d'água produz uma estrutura igualmente

complexa de perfil de concentração do íon carbonato na borda oeste do Atlântico Sul (Figura 8). As massas d'água de origem sul apresentam uma concentração de íon carbonato mais baixa ($\sim 80 \text{ mol kg}^{-1}$) que a APAN ($\sim 120 \text{ mol kg}^{-1}$) (GERHARDT et al., 2000).

Figura 8: Distribuição das massas d'água em termos de concentração de íon carbonato em diferentes profundidades ao longo da porção oeste do Atlântico Sul (FRENZ; HENRICH, 2007). Os pontos coloridos representam uma localização aproximada dos testemunhos utilizados nesse estudo: o KF-16 (verde), o KF-18 (azul) e o KF-20 (vermelho).

5) Materiais e Métodos

As amostras utilizadas nesse estudo pertencem ao acervo do Laboratório de Paleoceanografia do Atlântico Sul da Universidade de São Paulo (LaPAS-USP).

Foram selecionados três testemunhos da Bacia de Santos, coletados durante expedições Furgó Explorer, através de piston corer, entre os anos de 2007 e 2012 - em diferentes expedições, com recuperação variando entre 1915 cm e 2038 cm. Todos os testemunhos apresentam a seção holocênica preservada, foram recuperados de profundidades de lâmina d'água próximas (entre 1938 e 2225 m) e tiveram amostras do mesmo intervalo de tempo (~150 ka) selecionado para o presente estudo.

Tabela 3: Localização e recuperação dos testemunhos utilizados nesse estudo.

Identificação LaPAS	Identificação original	Latitude	Longitude	Lâmina d'água (m)	Recuperação (cm)	Comprimento utilizado (cm)
KF-16	GL-852	25°01'S	43°33'W	1938	2030	1190
KF-18	GL-854	25°12'S	42°37' W	2220	2038	631
KF-20	GL-1090	24°55'S	42°31'W	2225	1915	1497

Figura 9: Localização dos testemunhos ao largo da margem continental brasileira.

5.1 Processamento das amostras

A descrição dos testemunhos, assim como os dados geofísicos de densidade gamma, velocidade P-wave, susceptibilidade magnética e resistividade elétrica, estes medidos através de um Multi-Sensor Core Logger (MSCL-S), obtidos durante as expedições Furgo Explorer foram fornecidos juntamente com os testemunhos.

Os testemunhos foram cortados ao meio, ficando uma calha para descrição e arquivo, enquanto a outra calha foi amostrada em intervalos de 5 *cm* (KF- 16 e KF-18) e 2 *cm* (KF-20). Após a amostragem, o sedimento foi acondicionado em sacos plásticos e devidamente identificado para processamento no LaPAS.

As amostras foram pesadas em balança analítica e colocadas em estufa a 50°C por 24 *h*; em seguida, as amostras foram pesadas novamente para a obtenção do teor de água presente nas mesmas. Em seguida, as amostras foram colocadas em um béquer de 500 *mL* com ~100 *mL* de água destilada e agitadas em agitador mecânico a uma rotação de 200 *rpm* para desagregar o sedimento. Uma vez desagregadas, as amostras foram lavadas sobre peneira com malha de 63 μm utilizando água destilada com o auxílio de um pincel. A água que passou pela peneira foi recolhida em béquer de 500 *mL* e o material preservado para a realização de análises de teor de carbonato e de cocolitoforídeos, enquanto o material retido na peneira de 63 μm foi separado para o estudo de fauna de foraminíferos e análises geoquímicas.

O material retido na peneira, fração $> 63 \mu m$, foi seco em estufa a 50°C. Já a fração $< 63 \mu m$ foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 24 – 48 *h*, de modo a decantar o material em suspensão. Após a decantação, o excesso de água foi sifonado da amostra e, só então, a amostra foi seca em estufa a 50°C.

Uma vez seca, a fração $> 63 \mu m$ foi fracionada em $> 150 \mu m$ e $< 150 \mu m$. Para isso foi feito um peneiramento a seco com uma peneira de malha 150 μm . As duas frações das amostras, junto com a fração $< 63 \mu m$, foram pesadas, devidamente acondicionadas, identificadas e armazenadas no laboratório para uso posterior.

Para a separação da fração $< 20 \mu m$ foi utilizado entre 5 e 7 g de sedimento da fração $< 63 \mu m$. Seguiu-se o mesmo procedimento para a lavagem da amostra bruta, diferindo apenas na malha da peneira utilizada, de $63 \mu m$ para $20 \mu m$.

5.2 Modelo de idade, taxa de sedimentação e fluxo de sedimentos

A cronologia dos três testemunhos foi obtida a partir da correlação das curvas isotópicas de oxigênio de foraminíferos bentônicos com curvas-padrão disponíveis na literatura.

Para os testemunhos KF-16 e KF-18 utilizou-se apenas a curva LR04 (LISIECKI; RAYMO, 2005), sendo obtida uma correlação linear de 0,8. Além da correlação das curvas para o testemunho KF-18 foram feitas três datações de radiocarbono (AMS ^{14}C) (TOLEDO et al., 2016; GONZALES et al., 2017).

Já para o testemunho KF-20, a curva isotópica de oxigênio de foraminíferos bentônico foi correlacionada a duas curvas-padrão através do software Analyseries 2.0 (PAILLARD; LABEYRIE; YIOU, 1996; QUADROS, 2017). Esse procedimento foi necessário devido à maior resolução do testemunho KF-20, em relação aos outros dois testemunhos, de forma que até 143 ka considerou-se a curva de GOVIN *et al.* (2014) e, entre 143 – 180 ka foi feito o alinhamento com a curva LR04 (LISIECKI; RAYMO, 2005). Para esse testemunho foram realizadas dez datações de radiocarbono (AMS ^{14}C) (SANTOS et al., 2017b), sendo atingido um alinhamento entre as curvas com uma correlação linear de 0,9 (QUADROS, 2017). Para a delimitação dos estágios e subestágios isotópicos marinhos (MIS) utilizou-se como base os trabalhos de Lisiecki e Raymo (2005) e Railsback et al. (2015).

As taxas de sedimentação ($TS_{lin.}$), dadas em $cm \cdot ka^{-1}$ foram calculadas a partir dos pontos de controle utilizados no modelo de idade, sendo feita a interpolação linear entre eles (equação 9).

$$TS_{lin.} = \frac{Prof_B - Prof_A}{Idade_B - Idade_A} \quad (9)$$

Onde a $B > A$, as idades foram obtidas a partir dos pontos de controle utilizados no modelo de idade e as profundidades são das amostras correspondentes em centímetros.

O fluxo de sedimentos (MAR – do inglês *mass accumulation rate*) dada em $g \cdot cm^{-2} \cdot ka^{-1}$, também conhecido como fluxo total de sedimento, foi calculada a partir da densidade seca bruta da amostra.

Em sedimentos, a densidade bruta (que inclui o volume de partículas, espaços vazios dentro das partículas e volume de poros) depende grandemente da sua composição mineralógica e do grau de compactação. Os dados de densidade gama podem fornecer um registro preciso e de alta resolução da densidade bruta. Por sua vez, a densidade seca bruta foi calculada a partir dos dados de densidade gama ($\rho\Gamma$) obtidos pelo Multi-Sensor Core Logger.

Primeiramente calculou-se a densidade úmida do sedimento bruto (ρU_{bruta}) a partir da densidade gama (equação 10) (AUFFRET et al., 2002); e em seguida calculou-se a densidade seca do sedimento bruto (ρS_{bruta}), assumindo uma densidade de grão de $2,65 gcm^{-3}$ e da água intersticial de $1,024 gcm^{-3}$ (equação 11) (AUFFRET et al., 2002).

$$\rho U_{bruta} = (0.8247 \cdot \rho\Gamma) + 0.0948 \quad (10)$$

$$\rho S_{bruta} = 2.65 \cdot (1.024 - \rho U_{bruta}) / (1.024 - 2.65) \quad (11)$$

A partir da densidade seca, calculou-se o fluxo total de sedimento ($MAR_{sed.}$), que leva em consideração a taxa de sedimentação linear ($TS_{lin.}$), calculada através do modelo de idade, e a densidade seca bruta do sedimento. O fluxo total de sedimentos foi obtido através da equação 12 (BRUMMER; VAN EIJDEN, 1992):

$$MAR_{sed.} = TS_{lin.} \cdot \rho S_{bruta} \quad (12)$$

O fluxo total de sedimentos foi decomposto em fluxo carbonático e o fluxo não-carbonático. Cabe salientar que o último também é denominado fluxo de terrígeno, no entanto, essa denominação é imprecisa, uma vez que a mesma não faz distinção entre os materiais biogênicos não-carbonáticos (como a sílica biogênica nem a matéria orgânica).

A partir do teor de carbonato (sessão 5.3.2) de cada amostra calculou-se o fluxo carbonático e o fluxo não-carbonático conforme as equações 13 e 14 (BRUMMER; VAN EIJDEN, 1992).

$$MAR_{CaCO_3} = MAR_{sed.} \cdot \%CaCO_3 * 0.01 \quad (13)$$

$$MAR_{terrigeno} = MAR_{sed.} \cdot (1 - \%CaCO_3 * 0.01) \quad (14)$$

Para o testemunho KF-20 também foi calculado o fluxo de carbono orgânico total ($MAR_{C_{org}}$ – método descrito na sessão 5.4.3) conforme a equação 15. Note que o fluxo nesse caso foi calculado a partir do $MAR_{terrigeno}$ e não do $MAR_{sed.}$, uma vez que para a análise de $\%COT$ removeu-se o $CaCO_3$ presente na amostra.

$$MAR_{C_{org}} = MAR_{terrigeno} \cdot (\%COT * 0.01) \quad (15)$$

5.3 Indicadores de dissolução

A partir das amostras lavadas e peneiradas, as mesmas foram separadas, sub-amostradas e preparadas de acordo com o indicador de dissolução a ser utilizado.

Para as análises de razão de espécies mais/menos resistentes à dissolução (ERD e BDI), índice de fragmentação (IF) e razão B/P foram montadas lâminas micropaleontológicas contendo entre 300 e 600 foraminíferos planctônicos inteiros. As amostras que continham acima de 600 foraminíferos planctônicos inteiros foram quarteadas com o auxílio de um micro-quarteador e registrou-se o número de vezes que a amostra foi fracionada. Algumas amostras não continham o número mínimo de 300 foraminíferos, nesses casos optou-se por não juntar amostras de profundidades próximas (amostra imediatamente acima ou abaixo da amostra originalmente selecionada) contando a fauna total disponível naquela amostra.

Os dados de contagem de fauna de foraminíferos planctônicos encontravam-se disponíveis no LaPAS para os testemunhos KF-16 e KF-18. Os dados de contagem de fauna de foraminíferos planctônicos para o testemunho KF-20 foram gentilmente cedidos por Douglas Villela de Oliveira Lessa (Universidade Federal Fluminense).

5.3.1 Determinação do tamanho de grão no sedimento bruto

A partir dos pesos obtidos calculou-se a contribuição de cada uma das frações para o peso total da amostra segundo as fórmulas abaixo (equações 16, 17, 18 e 19):

$$\%FG_{>150\mu m} = \frac{\text{peso}_{(>150\mu m)}}{\text{peso}_{(seco)}} \times 100 \quad (16)$$

$$\%FG_{<150\mu m \text{ e } >63\mu m} = \frac{\text{peso}_{(<150\mu m \text{ e } >63\mu m)}}{\text{peso}_{(seco)}} \times 100 \quad (17)$$

$$\%FF_{<63\mu m} = \frac{\text{peso}_{(<63\mu m)}}{\text{peso}_{(seco)}} \times 100 \quad (18)$$

$$\%FF_{<20\mu m} = \frac{\text{peso}_{(<20\mu m)}}{\text{peso}_{(seco)}} \times 100 \quad (19)$$

Os tamanhos das frações utilizadas foram escolhidos com base nas malhas utilizadas para a preparação das amostras para as outras análises feitas nesse estudo (FRENZ; HENRICH, 2007).

5.3.2 Teor de carbonato

O teor de carbonato foi estimado nas frações bruta, $< 63 \mu m$ e $< 20 \mu m$ através de dois métodos: 1) o método de diferença de pesos após acidificação (CHANEY; SLONIM; SLONIM, 1982) onde uma sub-amostra (~2 g de sedimento) foi pesada em balança analítica sendo adicionado HCl 1 M a 10% até a remoção total do carbonato (equação 20), para as três frações; e 2) através da utilização do calcímetro automático da Petron com célula de reação apenas para a fração $< 20 \mu m$.

$$\%CaCO_3 \text{ fração} = \frac{(\text{peso}_{inicial} - \text{peso}_{final})}{\text{peso}_{inicial}} \times 100 \quad (20)$$

O teor de carbonato estimado na amostra foi corrigido para o valor real da fração a partir da equação da reta obtida através da curva de calibração e do peso da amostra (equação 21).

$$\%CaCO_3 \text{ corrigido} = 0.005 * \%CaCO_3 \text{ medido} \quad (21)$$

A partir dos dados do teor de carbonato obtidos foram calculados dois índices de dissolução:

- a. Índice Broecker/Clark (*equação 22*), forma indireta de avaliar a quebra de foraminíferos por dissolução através da diferença de conteúdo de carbonato da fração $> 63 \mu m$ para a o conteúdo de carbonato bruto, supondo que o mesmo possa ser comparável ao índice de fragmentação (BROECKER; CLARK, 1999);
- b. Índice Chiu/Broecker (*equação 23*), onde a razão entre o carbonato da fração $> 20 \mu m$ e o carbonato total seria melhor representativo de condições de dissolução, uma vez que a fração $< 20 \mu m$ é composta majoritariamente por cocolitoforídeos que são mais resistentes à dissolução (CHIU; BROECKER, 2008a).

$$\text{Índice}_{\text{Broecker \& Clark}} = \frac{\text{peso } CaCO_3(>63 \mu m)}{\text{peso } CaCO_3(\text{total})} \quad (22)$$

$$\text{Índice}_{\text{Chiu \& Broecker}} = \frac{\text{peso } CaCO_3(>20 \mu m)}{\text{peso } CaCO_3(\text{total})} \quad (23)$$

Ambos os índices variam entre 0 e 1, sendo que quanto maior o valor menos dissolução teria ocorrido. Os trabalhos originais que desenvolveram estes índices utilizaram o % $CaCO_3$ em cada fração para fazer os cálculos dos índices, contudo, optamos aqui por calculá-los a partir do peso do carbonato em grama (g) por fração de sedimento, eliminando, assim, possíveis desvios dos índices em situações em que o valor numérico do % $CaCO_3$, em uma determinada fração, seja maior que o valor numérico do % $CaCO_3(\text{total})$, denominador da razão.

5.3.3 Razão de espécies mais/menos resistentes à dissolução (*ERD e BDI*)

A razão de espécies resistentes à dissolução *ERD* foi obtida através da soma dos espécimes das espécies consideradas resistentes à dissolução segundo Berger et al. (1970) (Tabela 2 – sessão 3.5.4) dividido pelo total de foraminíferos planctônicos contados em uma amostra (*equação 24*).

$$ERD = \frac{\Sigma \text{espécies resistentes}}{\text{Total de foraminíferos planctônicos}} \times 100 \quad (24)$$

De modo semelhante, a razão espécies resistentes à dissolução *BDI* (do inglês “Berger dissolution index”) também se baseia na lista de espécies resistentes à

dissolução, segundo Berger (BERGER, 1968, 1970) (Tabela 2 – sessão 3.5.4), no entanto, nesse caso, aplica-se um fator a cada espécie de acordo com o seu posicionamento no ranque (*equação 25*) (LE; SHACKLETON, 1992). Para esse cálculo utilizou-se apenas as espécies que estão ranqueadas quanto a sua susceptibilidade à dissolução, sendo descartadas as espécies encontradas na assembleia que não fazem parte desse ranque.

$$BDI = \frac{\sum(P_i * R_i)}{(\sum R_i / n)} \quad (25)$$

Onde P_i é a porcentagem da espécie i na amostra, R_i é o ranque da espécie i dentro do ranque de dissolução (BERGER, 1968, 1970) e n é o número de espécies ranqueadas dentro da amostra.

5.3.4 Índice de fragmentação (IF)

Para o presente trabalho consideramos que foraminíferos inteiros são aqueles que não sofreram, aparentemente, nenhum processo de fragmentação. A partir desse conceito, portanto, fragmentos são considerados foraminíferos quebrados, que aparentam ter mais de 50% de sua carapaça inteira e que, de preferência, tenham preservadas as câmaras iniciais, não sendo contadas câmaras avulsas quebradas. Esse critério elimina a necessidade de utilizar um fator de correção para o número de fragmentos em que um foraminífero pode ser quebrado, porém pode levar a uma estimativa menor do número de fragmentos em situações de dissolução mais intensa. O índice de fragmentação foi calculado a partir da equação 26:

$$IF = 100 * F / (F + P) \quad (26)$$

onde F é o número de fragmentos contados em uma amostra e P é o número total de foraminíferos planctônicos inteiros de uma amostra.

5.3.5 Razão bentônico/planctônico (B/P)

A razão entre foraminíferos planctônicos e foraminíferos bentônicos foi obtida a partir da equação 27:

$$razão\ B/P = 100 * B/(B + P) \quad (27)$$

onde B é o número de foraminíferos bentônicos e P é o número de foraminíferos planctônicos inteiros.

5.3.6 Abundância e grau de dissolução do foraminífero *H. elegans*

Foram triados, identificados e contabilizados os espécimes de *H. elegans* na fração > 150 μm , através da observação da amostra na íntegra, para os testemunhos KF-16 e KF-20. Estes dados para o testemunho KF-18 foram previamente efetuados (GONZALES et al., 2017). Calculou-se então, a abundância absoluta da espécie para cada amostra através da normalização pelo peso seco total da amostra (equação 28):

$$Abundância\ absoluta = \frac{N^{\circ}\ de\ espécimes\ de\ H.elegans}{Peso\ seco\ inicial\ da\ amostra\ (g)} \quad (28)$$

O grau de preservação dos espécimes foi avaliado em todas as amostras nas quais foram encontradas testas da espécie *H. elegans*. Cada testa encontrada foi enquadrada em um grau. O número de indivíduos que apresentaram graus 0 (n_0) e 1 (n_1) de preservação foi dividido pelo número total de indivíduos observados na amostra, obtendo-se, assim, o percentual de cada grau de preservação por amostra (equação 29) (GONZALES et al., 2017).

$$HelP_{Index} = \frac{(n_0 + n_1)}{n_{Total}} \times 100 \quad (29)$$

5.3.7 Peso de *G. ruber* normalizado pelo tamanho (SNW)

A análise de SNW foi feita apenas para o testemunho KF-20 (OH, 2017). Para o cálculo do peso normalizado pelo tamanho utilizou-se três métodos diferentes, todos utilizando a espécie de foraminífero planctônico *Globigerinoides ruber* (white) em espécimes retidos no intervalo de tamanho 250 – 355 μm .

O primeiro método é o “peso por malha” (SBW), no qual calcula-se o peso médio das testas limitadas a um estreito intervalo de fração (equação 30) (BEER; SCHIEBEL; WILSON, 2010a). O segundo método consiste na “normalização do peso por medidas de tamanho da testa” (MBW), sendo utilizada a área das testas nesse caso

(equação 31) (BEER; SCHIEBEL; WILSON, 2010a). O terceiro método utilizado foi o cálculo da “densidade área” (ρA) sendo estas obtidas através do cálculo da razão entre o peso médio e a área média das silhuetas dos foraminíferos em cada uma das amostras (equação 32) (MARSHALL et al., 2013).

$$SBW = \frac{\text{peso da amostra}}{\text{número de espécimes da amostra}} \quad (30)$$

$$MBW = \frac{SBW \times \text{área média total}}{\text{área média da amostra}} \quad (31)$$

$$\rho A = \frac{SBW}{\text{área média da amostra}} \quad (32)$$

5.3.8 Índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX')

Além dos indicadores baseados em foraminíferos, foi utilizado um indicador de dissolução baseado em cocolitoforídeos fornecidos por Juliana Pereira de Quadros (LaPAS – USP) para os três testemunhos.

O índice de dissolução quantitativo CEX' (DITTERT et al., 1999; BOECKEL; BAUMANN, 2004), avalia a dissolução preferencial dos cocolitoforídeos comparando as abundâncias de táxons mais resistentes (*C. leptoporus*) com aqueles menos resistentes à dissolução (*E. huxleyi*, *Gephyrocapsa* < 3,5 μm), equação 33:

$$CEX' = \frac{Ehux + G'capP}{Ehux + G'capP + Clept} \quad (33)$$

onde, *Ehux* é o percentual de *E. huxleyi* na amostra, *G'capP* é o percentual das espécies do gênero *Gephyrocapsa* < 3,5 μm , e *Clept* é o percentual de *C. leptoporus*. Esse indicador varia entre 0 e 1, sendo valores mais altos indicativos de melhor preservação e valores baixos indicativos de dissolução.

5.4 Indicadores geoquímicos

Os indicadores geoquímicos aqui apresentados podem ser caracterizados de duas formas: análises realizadas no sedimento bruto e análises realizadas em carapaças de foraminíferos. Apenas as análises de teor de carbonato e isótopos de oxigênio e carbono estão disponíveis para os três testemunhos, as demais foram realizadas apenas para o testemunho KF-20.

5.4.1 Isótopos de oxigênio e carbono

Foram analisados isótopos de oxigênio ($\delta^{18}O$) e carbono ($\delta^{13}C$) na espécie de foraminífero bentônico *Cibicidoides wuellerstorfi* (fração 300 – 250 μm) para os testemunhos KF-16 e KF-18 (DE ALMEIDA et al., 2015). Para o testemunho KF-20, não foram encontrados exemplares suficientes dessa espécie em algumas profundidades, dessa forma utilizou-se a espécie *Uvigerina peregrina* (fração 300-250um) (SANTOS et al., 2017a). Os valores de $\delta^{18}O$ de *C. wuellerstorfi* foram transformados pela adição de um fator de 0.69‰ (ZAHN; WINN; SARNTHEIN, 1986) para $\delta^{18}O$ de *U. peregrina* (SANTOS et al., 2017a). De forma semelhante os valores de $\delta^{13}C$ foram convertidos de *U. peregrina* para valores de $\delta^{13}C$ para *C. wuellerstorfi* através da adição de 0.9‰ (ZAHN; WINN; SARNTHEIN, 1986).

As análises $\delta^{18}O$ e carbono $\delta^{13}C$ em foraminíferos planctônicos foram feitas na espécie *Globigerinoides ruber* (branca, *sensu stricto*, fração 300-250um) nos testemunhos KF-18 e KF-20. Os valores aqui apresentados estão em VPDB e apresentaram um desvio padrão baseado em réplicas do padrão interno utilizado de 0.06‰ e 0.04‰, para $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$, respectivamente.

5.4.2 Carbono e nitrogênio orgânico total

As análises de carbono orgânico total e nitrogênio orgânico total foram feitas apenas para o testemunho KF-20, a partir de ~0,5 g de sedimento em um analisador automático LECO-CHNS acoplado a um espectrômetro de massa. Os resultados foram fornecidos em percentagem de peso seco. Também foram obtidos os valores isotópicos de $\delta^{13}C_{org}$ e $\delta^{15}N_{org}$. Esses dados, bem como os dados de isótopos de oxigênio e carbono, foram gentilmente cedidos pela Profa. Dra. Ana Luiza S. Albuquerque (Universidade Federal Fluminense).

5.4.3 Razão $C_{org}/CaCO_3$

A razão carbono orgânico por carbonato de cálcio ($C_{org}/CaCO_3$) (equação 34) pode ser uma ferramenta útil para tentar compreender melhor os eventos da dissolução. Em condições de oceano aberto são observados valores baixos dessa razão (< 0.01) acima da lisoclina sendo observados valores crescentes da mesma (> 0.01) abaixo da lisoclina. Próximo às margens continentais são encontrados os valores mais altos ($\gg 0.01$) (DITTERT et al., 1999). Valores mais altos na razão $C_{org}/CaCO_3$ podem ser interpretados de duas formas: aumento na produtividade e exportação de carbono orgânico para o fundo oceânico levando a uma dissolução do $CaCO_3$ acima da lisoclina; ou pela dissolução do $CaCO_3$ abaixo da lisoclina. Quando a exportação de material carbonático e não-carbonático for constante e não ocorrer nenhuma das situações acima descritas a razão $C_{org}/CaCO_3$ permanecerá constante e baixa.

$$Razão_{C_{org}/CaCO_3} = \frac{\%C_{org}}{\%CaCO_3} \quad (34)$$

5.4.4 Análise de fluorescência de raio-X (FRX) no sedimento bruto

A partir dos dados de contagem de elementos obtidos através da técnica de fluorescência de raio-X (XRF), obtidos para o testemunho KF-20, gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Cristiano Mansur Chiessi (EACH – Universidade de São Paulo), foram calculadas as razões elementais utilizadas. Neste trabalho foram utilizadas as razões Fe/Ca e Ti/Ca como indicadores de aporte continental.

5.5 Outros parâmetros calculados

A partir dos dados obtidos através dos métodos acima descritos foram calculados alguns outros parâmetros para auxiliar na interpretação dos indicadores de dissolução aqui estudados.

5.5.1 Indicador de aporte continental

Como das razões Fe/Ca e Ti/Ca utilizadas como indicador de aporte continental, estão disponíveis apenas para o testemunho KF-20, calculou-se a razão entre o fluxo de sedimento não-carbonático e o fluxo de sedimento carbonático com um indicador de aporte continental (IAC) (equação 35) para os três testemunhos.

$$IAC = \frac{MAR_{terrigeno}}{MAR_{CaCO_3}} \quad (35)$$

5.5.2 Indicadores de paleoprodutividade

A paleoprodutividade oceânica foi estimada através de uma série de indicadores geoquímicos e micropaleontológicos sendo eles: a diferença entre o $\delta^{13}C$ de foraminíferos bentônicos e planctônicos ($\Delta\delta^{13}C$); os índices paleoprodutividade primária (PP) e razão nutriclina RN , obtidos através dos cocolitoforídeos; e a taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos ($BFAR$).

Uma vez que em superfície os produtores primários consomem carbono inorgânico dissolvido e incorporam preferencialmente o ^{12}C , a sua atividade exerce um controle importante sobre o fracionamento do carbono entre oceano e atmosfera (PAYTAN, 2007). Dessa forma, optou-se por utilizar o $\Delta\delta^{13}C$ como um indicador de paleoprodutividade somente para os testemunhos KF-18 e KF-20, pois não existem dados de $\delta^{13}C$ em foraminíferos planctônicos para o testemunho KF-16. Para este fim utilizou-se a equação 36:

$$\Delta\delta^{13}C = \delta^{13}C_{bentônico} - \delta^{13}C_{planctônico} \quad (36)$$

Também foram utilizados alguns indicadores de produtividade baseados em cocolitoforídeos fornecidos por Juliana Pereira de Quadros (LaPAS – USP) para os três testemunhos. Com base na abundância da espécie *Florisphaera profunda* é possível estimar paleoprodutividade primária (PP), em $g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$, a partir da equação 37 (Beaufort *et al.*, 2001, Henriksson, 2000):

$$PP = 617 - [279 \cdot \log(F_{prof} + 3)] \quad (37)$$

onde PP é a paleoprodutividade primária ($g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$) e F_{prof} é o percentual de *F. profunda*.

A razão nutriclina (RN) se propõe a estabelecer uma relação entre as espécies de nanoplâncton que habitam a camada fótica superior (*E. huxleyi* e *Gephyrocapsa*) e a camada fótica inferior (*F. profunda*) (FLORES; BÁRCENA; SIERRO, 2000; BEAUFORT et al., 2001), dessa forma também sendo um indicador de produtividade (equação 38):

$$RN = \frac{E_{hux} + G'_{capP} + G_{ocn}}{E_{hux} + G'_{capP} + G_{ocn} + F_{prof}} \quad (38)$$

onde RN é a razão nutriclina, E_{hux} é o percentual de *E. huxleyi*, G'_{capP} é o percentual de *Gephyrocapsa* $< 3,5\ \mu m$, G_{ocn} o percentual de *G. oceanica* e F_{prof} refere-se ao percentual de *F. profunda*.

Os valores de RN podem variar entre 0 e 1, sendo que os mais próximos a 1 indicam uma nutriclina mais próxima à superfície e a intensificação de processos de mistura, enquanto valores próximos a 0 indicam uma nutriclina mais profunda e menos processos de mistura. Em termos de produtividade valores maiores indicam maior produtividade e valores menores indicam menor produtividade.

A taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (equações 39 e 40) também foi usada como uma ferramenta adicional para indicar paleoprodutividade, uma vez que está relacionada ao fluxo de matéria orgânica para os sedimentos. Idealmente seriam contados o número de foraminífero bentônicos normalizados pelo peso o sedimento na fração $> 63\ \mu m$. Estes dados na fração $> 63\ \mu m$ existem apenas para o testemunho KF-18 (DE ALMEIDA et al., 2015), no entanto, ele não tem uma resolução adequada para os eventos que buscamos identificar aqui. Dessa forma, esse índice foi calculado para os três testemunhos a partir do número de foraminíferos bentônicos encontrados na fração $> 150\ \mu m$ utilizados no cálculo da razão B/P. Os cálculos foram feitos a partir das seguintes fórmulas:

$$BF = \frac{N^{\circ} \text{ de foraminíferos bentônicos}(>150\mu m) \cdot N^{\circ} \text{ de fracionamentos}}{\text{peso do sedimento seco}} \quad (39)$$

$$BFAR = BF \cdot MAR_{sed} \quad (40)$$

onde BF é a abundância de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento; BFAR é a taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos e MAR_{sed} é o fluxo de sedimento total (sessão 5.2).

6) Resultados

Os resultados estão apresentados por indicador. Posteriormente a discussão será feita comparando os diferentes indicadores entre si em um mesmo testemunho e comparando os diferentes testemunhos entre si. Cada testemunho foi previamente estudado separadamente e com objetivos iniciais diferentes, de modo que cada um apresenta um conjunto de dados e resoluções diferentes, deste modo alguns indicadores são comuns a todos os testemunhos e outros não (Tabela 4).

Para o testemunho KF-16 foram realizadas análises isotópicas de carbono e oxigênio em foraminíferos bentônicos. Utilizou-se o teor de carbonato no sedimento bruto e na fração $< 63 \mu m$. A partir da curva do teor de carbonato selecionaram-se as amostras nas quais seriam realizadas análises para aferir o teor de carbonato para a fração $< 20 \mu m$. A partir do modelo de idade e dos dados de densidade, calculou-se o fluxo total de sedimentos, que foi posteriormente subdividido em fluxo carbonático e fluxo não-carbonático. Os indicadores qualitativos de dissolução calculados foram: o índice Broecker/Clark, o índice Chiu/Broecker, a razão B/P, o índice de fragmentação e as razões de espécies resistentes à dissolução (ERD e BDI).

No testemunho KF-18 foram realizadas análises isotópicas de carbono e oxigênio em foraminíferos bentônicos e planctônicos. O teor de carbonato foi medido na fração $< 63 \mu m$ e calculado para o sedimento bruto. A partir da curva do teor de carbonato, selecionaram-se as amostras nas quais seriam feitas análises de teor de carbonato da fração $< 20 \mu m$. A taxa de sedimentação e o fluxo total de sedimentos, que foi posteriormente subdividido em fluxo carbonático e não carbonático, foram obtidos a partir do modelo de idade e dos dados de densidade. Os indicadores qualitativos de dissolução calculados foram: o índice Broecker/Clark, o índice Chiu/Broecker, a razão B/P, o índice de fragmentação e as razões de espécies resistentes à dissolução (ERD e BDI). Usando os dados de isótopos de carbono bentônicos e planctônicos calculou-se um índice de paleoprodutividade.

Para o testemunho KF-20, foram realizadas análises isotópicas de carbono e oxigênio em foraminíferos bentônicos e planctônicos, assim como análises isotópicas de carbono e nitrogênio orgânicos, junto com sua porcentagem no sedimento bruto,

após a remoção do carbonato. O teor de carbonato foi inicialmente medido na fração total e posteriormente nas frações $63 < p > 20 \mu m$ e $< 20 \mu m$. Dessa forma foi estimado o teor de carbonato na fração $< 63 \mu m$. As amostras nas quais foram realizadas análises nas frações foram selecionadas a partir da curva do teor de carbonato bruto. A taxa de acumulação linear, e o fluxo total, que foi posteriormente subdividido em fluxo carbonático, não carbonático e carbono orgânico, foram obtidos a partir do modelo de idade e dos dados de densidade. Os indicadores qualitativos de dissolução calculados foram: o índice Broecker/Clark, o índice Chiu/Broecker, a razão B/P, o índice de fragmentação e as razões de espécies resistentes à dissolução (ERD e BDI). Usando os dados de isótopos de carbono bentônicos e planctônicos calculou-se um índice de paleoprodutividade.

Devido à grande quantidade de dados utilizados e, uma vez que nem todos os dados estão disponíveis para todos os testemunhos, a Tabela 4 foi elaborada com o intuito de auxiliar o entendimento de quais dados estão disponíveis para quais testemunhos. Além disso, consta na tabela quais dados foram produzidos durante esse trabalho e quais foram extraídos de trabalhos já publicados.

Tabela 4: Lista de dados utilizados com suas fontes originais por testemunho. Os dados acompanhados de asterisco (*) foram fornecidas pelas fontes citadas, no entanto, os cálculos dos parâmetros utilizados foram feitos para o presente trabalho, a partir dos dados micropaleontológicos fornecidos.

Dados/testemunhos	KF-16 Fonte	KF-18 Fonte	KF-20 Fonte
Frações de tamanho de grão	Lapas	Lapas	Produzido para esse trabalho
Fluxos de sedimento total, não carbonático, carbonático	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho
Fluxos de carbono orgânico	N/A	N/A	Produzido para esse trabalho
Razão $C_{org}/CaCO_3$	N/A	N/A	Produzido para esse trabalho
% $CaCO_3$ (bruto)	Lapas	Lapas	Lapas
% $CaCO_3$ (<63 μm)	Lapas	Lapas	N/A
% $CaCO_3$ (<20 μm)	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho
$\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ bentônico	Lapas	Lapas	(SANTOS et al., 2017a)
$\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ plancônico	N/A	Lapas	(SANTOS et al., 2017b)
$\Delta\delta^{13}C$ (paleoprodutividade)	N/A	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho
COT, $\delta^{13}C$ orgânico, NOT, $\delta^{15}N$ orgânico, COT/NOT	N/A	N/A	Dados fornecidos por Ana Luiza Albuquerque
Razões elementais a partir de dados de XRF	N/A	N/A	Dados fornecidos por Cristiano Chiessi
Índice Broecker/Clark	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho	N/A
Índice Chiu/Broecker	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho	(TOMAZELLA, 2016)
Índice de fragmentação*	Lapas	Lapas	Produzido para esse trabalho
Razão B/P*	Lapas	Lapas	Dados fornecidos por Douglas Lessa
ERD e BDI*	Lapas	Lapas	Dados fornecidos por Douglas Lessa
Razão <i>G. bulloides</i> / <i>G. ruber</i> *	Lapas	Lapas	Dados fornecidos por Douglas Lessa
CEX', PP e RN (nano)	(QUADROS, 2017)	(QUADROS, 2017)	(QUADROS, 2017)
Abundância <i>H. elegans</i> e índice HelP	Produzido para esse trabalho	(GONZALES et al., 2017)	Produzido para esse trabalho
Peso normalizado	N/A	N/A	(OH, 2017)
Indicador de aporte continental (IAC)	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho	Produzido para esse trabalho
Nº de foraminíferos bentônicos/g e BFAR*	Lapas	Lapas	Dados fornecidos por Douglas Lessa

6.1 Fácies sedimentares

Os três testemunhos utilizados, de acordo com as suas descrições, apresentam sedimentação contínua e relativamente homogênea (Figura 10). A classificação dos sedimentos foi feita com base no seu teor de carbonato (CADDAAH; KOWSMANN; VIANA, 1998), sendo eles classificados em três categorias: Marga (MG) - teor de carbonato 30 – 60%; Lama Rica em Carbonato (LR) - teor de carbonato 18 – 30%; e Lama Levemente Carbonática (LL) - teor de carbonato 5 – 18%. Observa-se que os sedimentos categorizados como marga coincidem com o início dos períodos interglaciais enquanto a lama rica em carbonato encontra-se presente mais para o final do período glacial. Já a lama levemente carbonática aparece logo após o início do período interglacial, ocorrendo ainda dentro do mesmo, porém o seu término ocorre em diferentes períodos entre os diferentes testemunhos.

Figura 10: Faciologia dos testemunhos KF-16, KF-18 e KF-20 junto com suas respectivas curvas de %CaCO₃(bruto) por profundidade (cm). LL (lama levemente carbonática), LR (lama rica em carbonato) e MG (marga) (CADDAAH; KOWSMANN; VIANA, 1998).

6.2 Modelo de idade

Os modelos de idade para os três testemunhos foram obtidos a partir do alinhamento das curvas isotópicas de foraminíferos bentônicos com as curvas padrões LR04 (LISIECKI; RAYMO, 2005; TOLEDO et al., 2016; GONZALES et al., 2017), para os testemunhos KF-16 e KF-18. Para o testemunho KF-20 (SANTOS et al., 2017b) foi feito o alinhamento utilizando as curvas isotópicas de Govin *et al.* (2014) até 143.000 anos e LR04 (LISIECKI; RAYMO, 2005) de 143 – 200 ka. Além disso, para os testemunhos KF-18 e KF-20 foram feitas datações de radiocarbono (AMS ^{14}C) em três e dez amostras, respectivamente.

Os registros de isótopos de oxigênio, plotados em função da idade, apresentam feições que são correlacionáveis à estratigrafia de $\delta^{18}\text{O}$ padrão (LR04). Seis estágios (MIS 6-1) foram reconhecidos no registro isotópico (LISIECKI; RAYMO, 2005; RAILSBACK et al., 2015) para os últimos 150 mil anos nos testemunhos analisados (Figura 11).

Figura 11: A) Curvas isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}O$) em foraminíferos bentônicos para os testemunhos KF-16, 18 e 20 junto com as curvas de referência de Lisiecki & Raymo (2005) e Govin et al. (2014) (MD95-2042). B) Abaixo encontra-se os modelos de idade (linhas tracejadas) e C) as taxas de sedimentação para os três testemunhos. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico (adaptado de QUADROS, 2017).

6.3 Fluxos de sedimentos (MAR)

Os três testemunhos aqui estudados apresentaram taxas de sedimentação e fluxos de sedimento (MAR) diferentes entre si. Dessa forma os dados nesta sessão serão apresentados para cada testemunho para uma melhor visualização.

Para o testemunho KF-16 observou-se que os fluxos de sedimento total ($MAR_{sed.}$ em $g \cdot cm^{-2} \cdot ka^{-1}$) (Figura 12d) acompanham, como esperado, a taxa de sedimentação (Figura 15e), assim como o fluxo de sedimento não carbonático (Figura 12c). O fluxo de sedimento carbonático (Figura 12b) apresenta comportamentos diferentes dos demais fluxos em função do teor de carbonato total (Figura 12a), o que pode ser observado no fluxo do MIS 6, 5b, 3 (exceto em ~40 ka) e 2. Nesses períodos o teor de carbonato imprime a sua influência sobre o fluxo de acumulação de sedimento. Nota-se que há três picos de aumento da taxa de sedimentação, um entre o MIS 5b e 5a, outro no meio do MIS 3, entre 50 e 40 ka, e, por fim, durante a transição do MIS 3 para o MIS 2.

Figura 12: A) Teor de carbonato bruto, B) fluxo de sedimento carbonático, C) fluxo de sedimento não carbonático, D) fluxo de sedimento total e E) taxa de sedimentação para o testemunho KF-16. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

No testemunho KF-18 todos os cálculos de fluxos se mostram grandemente influenciados pela taxa de sedimentação sendo que, mesmo o fluxo de carbonato se diferencia da curva de fluxo de sedimentos total em poucos momentos, como no estágio 5e e no estágio 3/2.

Da mesma forma que para o KF-16, o fluxo de sedimento total (Figura 13d) e o fluxo de sedimento não-carbonático (Figura 13c) também acompanham a variação da taxa de sedimentação (Figura 13e). Já o fluxo de sedimento carbonático (Figura 16b) apresenta comportamento diferente dos demais fluxos (Figura 13a) apenas no MIS 6, 5e e 5b e na primeira metade do MIS 3, de forma que a curva de carbonato exerce uma maior influência no teor de carbonato sobre o fluxo de acumulação de sedimento nesses períodos.

Figura 13: A) Teor de carbonato bruto, B) fluxo de sedimento carbonático, C) fluxo de sedimento não carbonático, D) fluxo de sedimento total e E) taxa de sedimentação para o testemunho KF-18. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

Observa-se para o testemunho KF-20 que o fluxo de sedimentos total (Figura 14f) tem um comportamento bastante similar ao da taxa de sedimentação (Figura 14g). O fluxo de sedimentos não-carbonáticos (Figura 14e) para o fundo novamente tem comportamento bastante similar ao da taxa de sedimentação apresentando pequenas oscilações em relação ao fluxo total de sedimento em termos de comportamento de curva, no entanto é possível observar que há uma maior variação nos valores de acumulação quando comparado ao testemunho KF-18.

O fluxo de carbono orgânico total (Figura 14c), em termos gerais, tem um comportamento semelhante ao do fluxo total de sedimento, no entanto, é possível observar que há uma oscilação maior dentro dos patamares previamente estabelecidos pela taxa de sedimentação linear. Já o fluxo de carbonato (Figura 14d) apresenta algumas distinções quando comparado aos fluxos de carbonato dos testemunhos KF-16 e KF-18, a principal delas ocorrendo entre 80 e 60 ka, onde nos outros testemunhos ocorre um aumento significativo do carbonato depositado nesse período, o que não é observado no fluxo de carbonato para o testemunho KF-20. De modo geral não ocorrem grandes variações no depósito de carbonato entre ~110 e 35 ka.

6.4 Indicadores de dissolução

6.4.1 Variação do tamanho de grão no sedimento bruto

Os três testemunhos apresentaram comportamentos semelhantes quanto à distribuição de tamanhos de grãos na fração $> 63 \mu m$, na fração $< 63 \mu m$ e na fração $> 150 \mu m$ (Figura 15). Para o testemunho KF-18 observou-se que a maior porcentagem da fração $> 63 \mu m$ ocorreu no final do MIS 6. Os maiores valores para os testemunhos KF-16 e KF-20 foram observados durante o MIS 5e e no MIS 1. De modo geral, a fração $> 150 \mu m$ teve um comportamento similar ao da fração $> 63 \mu m$. Apesar de não ser o maior valor encontrado para o testemunho KF-18, os valores observados durante o MIS 5e e 1 foram equivalentes aos encontrados para os testemunhos KF-16 e KF-20. Nota-se que o testemunho KF-18 apresenta um outro pico durante o MIS 2, esses valores observados para o testemunho KF-18 no MIS 2 e 1 podem ser influenciados pela baixa taxa de sedimentação observada nesse período. Na comparação entre os testemunhos KF-16 e KF-20 observou-se que o primeiro apresentou valores relativamente mais altos desde o MIS 5c até o MIS 2, o que pode ser devido a este testemunho estar localizado em torno de 300 m mais raso.

Figura 15: Percentual da contribuição das diferentes frações granulométricas para as amostras e os diferentes testemunhos, o KF-16 em verde, o KF-18 em azul e o KF-20 em vermelho. A) % Fração $> 150 \mu m$ B) % Fração $< 63 \mu m$ C) % Fração $> 63 \mu m$. Os gráficos B e C foram construídos utilizando duas escalas, a esquerda é referente aos testemunhos KF-16 e KF-20 e a escala em azul a direita é referente ao testemunho KF-18. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

Tanto na fração $> 63 \mu m$ quanto na fração $> 150 \mu m$ observa-se uma tendência a uma granulometria mais grossa durante os períodos interglaciais e uma redução do tamanho de grão durante os períodos glaciais. Para melhor visualizar essa relação plotaram-se gráficos de área em escala logarítmica para os três testemunhos (Figura 16, Figura 17 e Figura 18). Para os gráficos de área foi feita uma subdivisão da fração $> 63 \mu m$ em fração $> 150 \mu m$ (equação 16) e fração $150 \mu m < x < 63 \mu m$ (equação 17)

e da fração $< 63 \mu m$ em fração $63 \mu m < x > 20 \mu m$ (equação 18) e fração $< 20 \mu m$ (equação 19).

No gráfico de área das frações de tamanho de grão para o testemunho KF-16 (Figura 16) nota-se que as maiores porcentagens de sedimentos mais finos ($< 63 \mu m$) se encontram um pouco depois ao pico do MIS 5d, em 106 ka, um pouco depois ao pico do MIS 5b, em 85 ka, no início do MIS 4, em 71 ka atingindo o seu valor máximo em 57 ka. Valores altos foram encontrados ao longo de todo o MIS 4 (71 – 57 ka) e chegando ao seu valor máximo na transição do MIS 4/3. Ao longo do MIS 3 (57 – 29 ka) a porcentagem de sedimentos mais finos ($< 63 \mu m$) é similar ao encontrado em outros períodos considerados interglaciais do MIS 5e, 5c, 5a e 1 (picos em 123, 96 e 82 ka e no intervalo de 14 ka até o Recente, respectivamente). Há um novo aumento na proporção de sedimentos finos ($< 63 \mu m$) na transição do MIS 3/2 (29 ka), porém essa não atinge valores tão altos quanto nos intervalos anteriores.

Figura 16: Gráfico de área da porcentagem, em escala logarítmica, dos diferentes tamanhos de grão para o testemunho KF-16.

No gráfico de área do testemunho KF-18 (Figura 17), diferentemente do testemunho KF-16 (Figura 16), observa-se uma diminuição na fração $> 150 \mu m$ em três momentos durante o MIS 5, entre os sub-estágios 5c e 5a. Esses três momentos

ocorreram 94 ka, 89 ka e 84 ka, não sendo tão expressivos quanto os observados na figura 16. O intervalo em que se observa o maior aumento na fração fina ($< 63 \mu m$) ocorreu durante o MIS 4 (71 – 57 ka), tendo o seu ápice em 65 ka. Durante o MIS 3 os valores da fração fina ($< 63 \mu m$) voltam a ser similares aos do MIS 5, porém observa-se um aumento na representatividade da fração $150 \mu m < x > 63 \mu m$.

Figura 17: Gráfico de área da porcentagem, em escala logarítmica, dos diferentes tamanhos de grão para o testemunho KF-18.

Para o testemunho KF-20 (Figura 18), diferentemente dos testemunhos KF-16 e KF-18 (figuras 16 e 17), observamos um aumento na representatividade da fração $< 20 \mu m$ durante o intervalo entre ~ 120 e 59 ka, que engloba o MIS 5d ao MIS 4, havendo algumas pequenas oscilações que coincidem com o MIS 5c (89 ka) e o MIS 5a (84 ka). As maiores variações observadas foram nas frações $> 150 \mu m$ e $150 \mu m < x > 63 \mu m$. Os mínimos da fração $> 150 \mu m$ ocorreram em 108, 102, 89, 76, 73, 69, 66 e 62 ka, estando espalhados entre os MIS 5d, 5b e 4. Assim, como o observado para o testemunho KF-18, durante o MIS 3 (57 – 29 ka) os valores da fração fina ($< 63 \mu m$) voltam a ser similares aos do MIS 5 (130 – 71 ka), porém, observa-se um aumento na representatividade da fração $150 \mu m < x > 63 \mu m$. No entanto, nesse intervalo também são observados dois eventos de diminuição da fração $> 150 \mu m$ com aumento da fração $< 63 \mu m$, ocorridos em 48 e 39 ka. Devido a sua maior resolução para o MIS 2 (29 – 14 ka) também foi possível observar outros três intervalos de diminuição da

fração $> 150 \mu m$ com aumento da fração $< 63 \mu m$, ocorridos em 29, entre 25-23 e em 16 ka.

Figura 18: Gráfico de área da porcentagem, em escala logarítmica, dos diferentes tamanhos de grão para o testemunho KF-20.

6.4.2 Teor de carbonato

De modo geral, as curvas do teor de carbonato (Figura 19) nas três diferentes frações apresentam o mesmo comportamento para os três testemunhos. Observa-se nas três curvas de carbonato um padrão semelhante ao de $\delta^{18}O_{\text{bentônico}}$. Os maiores valores de $\%CaCO_3$ foram observados no MIS 1 e na transição do MIS 6 para o MIS 5, sendo observado um gradiente de diminuição significativo ao longo do MIS 5e. Porém, este último não está tão pronunciado para a fração $< 20 \mu m$ do testemunho KF-16, o que pode ser um artefato da resolução amostral, já que nesta fração foram analisadas menos amostras do que nas outras frações. Os menores valores de $\%CaCO_3$ nas três curvas ocorreram no MIS 6, 5b e 4. Porém os valores observados ao longo dos MIS 5d, 5c e 5a são equivalentes aos observados ao longo do MIS 3. Há uma tendência de aumento no teor de carbonato a partir do MIS 3 em direção ao MIS 1 havendo um pico que ocorreu durante o UMG, apenas para o testemunho KF-20.

Figura 19: Curva do teor de carbonato nas frações medidas junto com a curva de $\delta^{18}O_{\text{bentônico}}$: A) $\delta^{18}O_{\text{bentônico}}$, B) $\%CaCO_3$ na fração $< 20 \mu m$, C) $\%CaCO_3$ na fração $< 63 \mu m$ e D) $\%CaCO_3$ no sedimento bruto, para os testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho). Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.4.3 Indicadores micropaleontológicos de dissolução

Os indicadores micropaleontológicos de dissolução são aqueles obtidos através de razões ou índices a partir da composição da fauna. Os indicadores aqui utilizados

são o ERD, o BDI, o razão B/P, o índice de fragmentação (IF), o CEX', o peso normalizado (SBW, MBW e ρA) e a abundância e o grau de dissolução da *H. elegans*. Contudo, optou-se por incluir nessa sessão os dados referentes ao Índice de Broecker/Clark e Índice de Chiu/Broecker que, apesar de serem obtidos a partir do teor de carbonato, historicamente foram propostos como uma simplificação ao método do índice de fragmentação.

Estes resultados estão apresentados por testemunho, com exceção da abundância e o grau de dissolução da espécie *H. elegans* que será apresentada em uma sessão à parte. Optou-se por apresentar os resultados desta forma para uma melhor visualização dos padrões observados por testemunho, porém, devido à diferente resolução amostral da abundância e o grau de dissolução da *H. elegans* estes resultados foram descritos separadamente.

6.4.3.1 Testemunho KF-16

Para o testemunho KF-16 foram utilizados seis indicadores de dissolução: índice Broecker/Clark, índice Chiu/Broecker, razão B/P, índice de fragmentação e as razões de espécies resistentes, ERD e BDI (Figura 20).

Nenhum dos indicadores apresentou o mesmo padrão entre si. Os maiores valores do índice Broecker/Clark (Figura 20a) ocorreram nos MIS 6 e 3, enquanto os menores foram encontrados nos MIS 5d, 5b e 4.

O índice Chiu/Broecker (Figura 20b) apresentou um padrão quase oposto com os menores valores no MIS 6 e 2 e os maiores valores no MIS 5b e 4.

A razão B/P (Figura 20c) apresentou picos no MIS 6, 5d, 5b e 4 com um leve aumento entre o MIS 3/2, porém os valores foram, no mínimo, 50% inferiores quando comparados com os outros picos observados. Os menores valores ocorreram nos MIS 5e, 5c, 5a e 1.

O IF (Figura 20d) mostrou uma tendência de diminuição durante o MIS 6 em direção ao MIS 5. Há uma tendência geral de aumento do índice a partir do final do MIS 5e até o seu valor máximo, observado no MIS 5a, contudo observa-se uma queda significativa no índice entre o MIS 5b e 5a. A partir do MIS 4 em direção ao MIS 1 há

uma tendência de diminuição dos valores e se observa uma aparente diminuição na amplitude dos picos/cavas ao longo dessa tendência.

Os maiores valores de ERD (Figura 20e) ocorreram no MIS 5, havendo uma grande variabilidade nos valores observados. Os picos encontram-se nos MIS 5d, 5b e no final do MIS 5a, próximo à transição para o MIS 4. O MIS 6 apresentou uma variação em amplitude do sinal maior do que a observada ao longo dos MIS 4, 3 e 2.

Ao analisar a curva do BDI (Figura 20f) observa-se um padrão bastante diferente do ERD. Os maiores valores encontrados ocorreram na transição do MIS 5a para o MIS 4, a amplitude do sinal no MIS 6 e nos MIS 4, 3 e 2 são mais próximos, os picos anteriormente, observados nos MIS 5d e 5b, no ERD não são significativos no BDI.

Todos os valores de CEX' estiveram acima de 0,8, sendo indicativos de uma boa preservação dos cocolitofoídeos. Os menores valores foram observados durante o MIS 5e, 5d e ao final do MIS 3.

Os índices de espécies resistentes à dissolução (ERD e BDI), assim como o índice de fragmentação (IF), apresentam um comportamento semelhante entre si, havendo alguns poucos pontos de discordância entre ~140-65 ka. De ~65 ka até o Recente há uma diferenciação significativa, pois o ERD aproxima-se ao comportamento do IF, enquanto o BDI tem um aumento de valor no meio desse intervalo, durante o MIS 3. Ao comparar esses três índices com a razão B/P, observa-se que seus picos não ocorrem simultaneamente, sendo nítido que o pico mais significativo da razão B/P, que ocorre entre ~70-50 ka, aparece no mesmo intervalo onde a razão BDI diminui. Há uma boa correlação visual entre a razão B/P e o índice Chiu/Broecker, no entanto, é necessário considerar a diferença de resolução desses dois índices. Já o índice de Chiu/Broecker e o índice Broecker/Clark, no geral, apresentam comportamentos opostos ao longo de todo o período.

Figura 20: Gráfico dos índices de dissolução para o testemunho KF-16: G) razão espécies resistentes a dissolução (ERD), F) razão espécies resistentes a dissolução (BDI), E) índice de fragmentação (IF), D) razão B/P, C) índice Broecker/Clark, B) índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX'), e A) índice Chiu/Broecker. Todos os indicadores de dissolução foram posicionados de tal forma que para baixo indicam dissolução menos intensa e para cima indicam dissolução mais intensa. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.4.3.2 *Testemunho KF-18*

Para o testemunho KF-18 foram utilizados seis indicadores de dissolução micropaleontológicos: índice Broecker/Clark, índice Chiu/Broecker, razão B/P, índice de fragmentação e as razões de espécies resistentes (ERD e BDI), sendo observados alguns padrões semelhantes entre alguns desses indicadores de dissolução.

Ao longo do MIS 5 inteiro e no MIS 4 foram obtidos os menores valores para o índice Broecker/Clark (Figura 21a). Os valores máximos foram observados no MIS 6 e 2, havendo um intervalo de baixa oscilação entre o MIS 5 até a transição do MIS 4/3, a partir de onde são observadas oscilações maiores até o Recente.

Já o índice Chiu/Broecker (Figura 21b) apresentou um comportamento distinto, com os menores valores sendo encontrados na transição do MIS 6/5, no MIS 5a e na primeira metade do MIS 3. Os maiores valores foram observados no MIS 6, na transição do MIS 5e/5d, nos MIS 5b, 4 e final do MIS 3 e início do MIS 2.

A razão B/P (Figura 21c) manteve-se relativamente baixa ao longo de todo o período estudado, com exceção dos picos observados durante o MIS 5b e 4.

O IF (Figura 21d) apresentou um comportamento semelhante ao da razão B/P, com as maiores variações também sendo observadas nos MIS 5b e 4. Contudo, a amplitude das variações ao longo do resto do testemunho em direção ao topo é um maior no IF em comparação com a razão B/P.

O índice ERD (Figura 21e), de forma geral, foi maior no MIS 5 em comparação com todos os outros estágios. Os valores máximos foram observados ao longo do MIS 5c e 5b. Os MIS 6, 4, 3, 2 e 1 apresentaram valores semelhantes.

O BDI (fig. 10f) apresenta um comportamento semelhante ao do ERD desde o MIS 6 até o MIS 4, porém com amplitude de variações diferentes. Por exemplo, no BDI os valores dos picos do MIS 5c/5b são da mesma ordem de grandeza dos valores observados nos picos do MIS 5a/4, enquanto para o ERD os valores dos picos do MIS 5c/5b são quase o dobro dos valores observados nos picos do MIS 5a/4. Outra diferença observada ocorre durante o MIS 3, onde é observado um aumento nos valores do BDI o qual não ocorre nos valores do ERD.

Assim como para o testemunho KF-16, todos os valores de CEX' estiveram acima de 0,8, sendo indicativos de uma boa preservação dos cocolitofoídeos. Os menores valores foram observados ao longo de todo o MIS 5, sendo encontrados valores mais altos durante o MIS 6, 4, 3, 2 e 1.

As razões de espécies resistentes à dissolução apresentam um comportamento bastante semelhante entre si, não havendo grandes diferenciações observadas entre os dois métodos. O mesmo ocorre entre o índice de fragmentação e a razão B/P, ambas apresentando suas maiores oscilações entre ~85 – 55 ka. O índice Broecker/Clark não apresentou semelhança visual com nenhuma das curvas, enquanto o índice Chiu/Broecker apresenta uma semelhança com a curva de BDI. As curvas de IF e B/P são visualmente muito parecidas, contudo nota-se que as alterações no IF iniciam-se um pouco antes das alterações no B/P. Ao incluir as curvas de ERD e BDI nesta comparação, observa-se que os picos de ERD e BDI aparecem primeiro, seguidos pelos picos de IF e por fim os de B/P. Da mesma forma, as variações em ERD terminam primeiro seguidas pelas variações de IF e por fim as de B/P. Contudo, as amplitudes observadas nessas variações indicam padrões bastante distintos.

Figura 21: Gráfico dos índices de dissolução para o testemunho KF-18: G) razão espécies resistentes a dissolução (ERD), F) razão espécies resistentes a dissolução (BDI), E) índice de fragmentação (IF), D) razão B/P, C) índice Broecker/Clark, B) índice Chiu/Broecker, e A) índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX'). Todos os indicadores de dissolução foram posicionados de tal forma que para baixo indicam dissolução menos intensa e para cima indicam dissolução mais intensa. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.4.3.3 Testemunho KF-20

Foram utilizados sete indicadores de dissolução micropaleontológicos para o testemunho KF-20 (Figura 22): índice Chiu/Broecker, razão B/P, índice de fragmentação (IF), as razões de espécies resistentes (ERD e BDI) e peso normalizado (SBW, MBW e pA), sendo observados alguns padrões semelhantes entre alguns desses indicadores de dissolução.

O índice Broecker/Clark foi calculado para esse estudo, contudo, devido à baixa quantidade de amostra disponível para análise de $\%CaCO_3$ na fração entre 63 μm e 20 μm , optou-se por desconsiderar este índice no testemunho KF-20.

O índice Chiu/Broecker (Figura 22a) apresentou os maiores valores nos MIS 5d, 5b, 5a e 4 e os menores valores na transição do MIS 6/5e no MIS 3 e 2.

A razão B/P (Figura 22e) manteve-se aproximadamente constante ao longo do MIS 5e, 5c, na transição do MIS 5b/5a e a partir do MIS 3 até o MIS 1. Os maiores valores na razão B/P foram observados no MIS 5b, final do MIS 5a e MIS 4. Foram observados três momentos em que a porcentagem de bentônicos chega a estar acima de 10%. O primeiro intervalo ocorre entre 140 e 130 ka. Já o segundo ocorre dentro do período entre 110 a 85 ka, havendo três picos nesse intervalo, porém o mais representativo ocorre entre 90 e 85 ka. O terceiro intervalo ocorre entre 80 e 60 ka sendo observadas seis oscilações significativas nesse período.

O IF (Figura 22f) apresentou seus maiores valores no MIS 5c e 5a, e os menores valores na transição do MIS 6/5 e em alguns pontos do MIS 2 e 1. Nota-se que há intervalos com uma baixa resolução amostral ao longo do testemunho, o que dificulta a interpretação desse dado.

As razões ERD e BDI (Figura 22h e Figura 22e) apresentam um padrão semelhante, diferindo apenas durante o MIS 3. De modo geral, depois do valor mínimo observado na transição do MIS 6/5e há uma tendência de aumento até o MIS 5c, seguido por uma queda brusca no MIS 5b e um novo aumento no MIS 5a. Valores mínimos são observados desde o MIS 4 até o MIS 1 para o ERD, exceto por três eventos isolados em 65, 57 e 45 ka.

O BDI segue um padrão similar ao do ERD, entretanto, a partir de ~55 ka observa-se uma oscilação entre valores altos, equivalentes aos observados no MIS 5c e 5a, e baixos, ainda que maiores que os valores mínimos encontrados.

O comportamento da curva da razão espécies resistentes à dissolução, ERD e BDI são bastante semelhantes entre 145 até ~ 57 ka. Entre ~ 57 e 20 ka os valores de BDI são mais altos, chegando a valores próximos aos níveis mais altos observados no período anterior, em comparação com a razão ERD, que se mantém próximo aos níveis mais baixos observados.

Novamente, todos os valores de CEX' (Figura 22b) estiveram acima de 0,8, sendo indicativos de uma boa preservação dos cocolitofoídeos. Os menores valores foram observados ao longo de todo o MIS 6, sendo observada uma tendência de aumento a partir do MIS 6 em direção ao MIS 4. Durante o MIS 3 há uma nova diminuição do valor do índice, seguido por uma nova tendência de aumento em direção ao MIS 1.

Ao comparar a razão ERD com a razão B/P observa-se um comportamento similar entre os dois índices entre ~145 e 85 ka, ou talvez até um pouco mais adiante em ~72 ka, porém as variações na razão ERD parecem se iniciar um pouco antes das variações observadas na razão B/P. Contudo, entre ~70 e 55 ka o padrão se inverte, sendo observada uma diminuição em ambas as razões ERD e BDI, porém essa vem acompanhada de um aumento da razão B/P.

O índice de fragmentação apresenta picos que coincidem, ora com as razões ERD, ora com a razão B/P, no entanto, devido à diferente resolução desse parâmetro em relação aos outros dois, não é possível confirmar com qual índice esse parâmetro está relacionado.

Figura 22: Gráfico dos índices de dissolução para o testemunho KF-20: H) razão espécies resistentes a dissolução (ERD), G) razão espécies resistentes a dissolução (BDI), F) índice de fragmentação (IF), E) razão B/P, D) peso normalizado (SBW), C) densidade área (pA), B) índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX'), e A) índice Chiu/Broecker. Todos os indicadores de dissolução foram posicionados de tal forma que para baixo indicam dissolução menos intensa e para cima indicam dissolução mais intensa. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

Para este testemunho houve a oportunidade de realizar a análise de peso normalizado. Para isso, calculou-se o valor médio dos três parâmetros (SBW, MBW e ρA) (Figura 22c, 22d e Figura 23) por estágio isotópico (Tabela 5). Os menores valores para todos os parâmetros foram encontrados no MIS 4, $13.07 \mu g$, $13.49 \mu g$ e $1.53 \times 10^{-4} \mu g \cdot \mu m^{-2}$ - SBW, MBW e ρA , respectivamente. No entanto, não houve concordância entre os valores máximos das médias por estágio isotópico. O MIS 1 apresentou o maior valor médio para SBW ($16.18 \mu g$), enquanto os maiores valores médios para MBW e ρA ocorreram no MIS 3 ($15.76 \mu g$ e $1.74 \times 10^{-4} \mu g \cdot \mu m^{-2}$, respectivamente).

Tabela 5: Valores médios de peso normalizado (SBW, MBW e ρA) calculados para os estágios e sub-estágios marinhos do testemunho KF-20.

Estágio Isotópico Marinho	SBW (μg)	MBW (μg)	ρA ($10^{-4} \mu g \cdot \mu m^{-2}$)
MIS 1	16.18	15.07	1.57
MIS 2	14.66	14.72	1.64
MIS 3	15.88	15.76	1.74
MIS 4	13.07	13.49	1.53
MIS 5	13.94	14.04	1.56
MIS 5a	14.32	13.99	1.51
MIS 5b	14.13	14.76	1.68
MIS 5c	13.59	13.95	1.57
MIS 5d	13.44	14.07	1.62
MIS 5e	14.01	14.01	1.56
MIS 6	14.88	14.93	1.65

O MIS 5 é subdividido em 5 sub-estágios. As médias observadas para os sub-estágios do MIS 5 para SBW e MBW, diferem um pouco em seu comportamento, porém as variações são pequenas, menos de $1 \mu g$ para o intervalo. As variações observadas para o ρA foram mais significativas. O maior valor de ρA foi observado no MIS 5a ($1.51 \times 10^{-4} \mu g \cdot \mu m^{-2}$), sendo menor que o valor médio obtido para o MIS 4. O maior valor de ρA foi observado durante o MIS 5b ($1.68 \times 10^{-4} \mu g \cdot \mu m^{-2}$), contudo, cabe a ressalva de que essa média é baseada em uma amostra única obtida dentro desse intervalo amostral.

Ao observar as médias de ρA obtidas para os estágios e sub-estágios isotópicos notou-se que os menores valores ocorrem nos estágios isotópicos relativamente mais quentes (MIS 5e, 5c, 5a e 1), enquanto os maiores valores foram encontrados para os estágios isotópicos relativamente frios (MIS 6, 5d, 5b, 3 e 2), com exceção do MIS 4.

Figura 23: Curvas de peso normalizado de *G. ruber* (white) para o testemunho KF-20: A) ρA , B) MBW e C) SBW. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.4.3.4 Abundância e o grau de dissolução do foraminífero bentônico *H. elegans*

As abundâncias de *H. elegans* apresentaram comportamentos relativamente semelhantes ao longo do período estudado nos três testemunhos (Figura 24). De modo geral, não foi observada uma relação entre a abundância e o grau de dissolução observado pelo índice Help.

Para o testemunho KF-16 os maiores valores foram observados no final do MIS 6, no MIS 5e, 5a, 3 e na transição do MIS 2/1. Com relação à preservação das carapaças de *H. elegans* verificado a partir do índice HelP observou-se que uma melhor preservação ocorreu na transição do MIS 3/2 e na transição do MIS2/1, sendo estes os únicos momentos em que há valores acima de 60% no índice. O aumento dos valores do índice HelP também foram observados durante o MIS 6/5, 5b, 5a e 3.

Os maiores valores de abundância para o testemunho KF-18 foram observados durante o MIS 6. Alguns picos menores foram observados durante o MIS 5c, 5a e no início do MIS 3. Os períodos de melhor preservação ocorreram durante o MIS 5e e MIS 1. O aumento dos valores do índice HelP também podem ser observados ao longo do MIS 5a e 3 para este testemunho.

O testemunho KF-20 apresentou comportamento um pouco mais parecido com o testemunho KF-16. Foram observados picos de abundância mais próximos ao início dos MIS 5e, 5c, 5a e 1. Outro pico é observado ao final do MIS 4 e início do MIS 3. Os melhores graus de preservação ocorreram durante o MIS 6, 5e, 5d, 5a, 4 e na transição 5a/4 e 3/2.

Figura 24: A) Curva de abundância do foraminífero bentônico *H. elegans* por grama de sedimento e B) índice HelP para os testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho). Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.5 Isótopos de oxigênio e carbono em foraminíferos bentônicos e planctônicos

Através dos isótopos de oxigênio em foraminíferos bentônicos ($\delta^{18}O_{bentônico}$) (Figura 25) foi possível delimitar os estágios isotópicos marinhos para os três testemunhos (TOLEDO et al., 2016; SANTOS et al., 2017). No entanto, observou-se que o MIS 5e para o testemunho KF-16 tem um pico menor do que o esperado. Isto pode ter algumas explicações uma delas seria que este sub-estágio pode não apresentar uma resolução amostral adequada para observar este pico. Além disso, a taxa de sedimentação neste período foi muito baixa, o que pode dificultar a visualização deste sub-estágio ou ainda significar que ele tenha sido removido do registro, apesar de não haver evidências para isso na descrição faciológica.

Os isótopos de carbono ($\delta^{13}C_{bentônico}$) (Figura 25), para o testemunho KF-16, apresentam um comportamento de curva semelhante ao da curva de $\delta^{18}O_{bentônico}$ (Figura 25). Os maiores valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ foram observados no MIS 5e, 5c, 5a e 1, sendo os menores valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ observados nos MIS 6, 5d, 5b e início do MIS 3.

Para o testemunho KF-18, a curva de $\delta^{13}C_{bentônico}$ (Figura 25) também apresentou um comportamento de curva semelhante ao da curva de $\delta^{18}O_{bentônico}$ (Figura 25). Dentre os sub-estágios considerados mais quentes do MIS 5 (5e, 5c e 5a), o MIS 5e, considerado o mais quente dos três, apresentou valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ ligeiramente mais baixos que os outros dois períodos, enquanto os MIS 3, 2 e 1 apresentam valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ comparáveis aos dos sub-estágios quentes do estágio 5. Os menores valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ foram observados durante os MIS 6, 5d, 5b e 4, períodos considerados mais frios.

A curva de $\delta^{13}C_{bentônico}$ para o testemunho KF-20 (Figura 25) tem um comportamento semelhante à do testemunho KF-18. Foram observados valores maiores durante os MIS 5e, 5c, 5a, 3 e 1, sendo os valores observados durante os MIS 5e e 3 ligeiramente inferiores aos observados durante os MIS 5c e 5a. Os menores valores ocorreram durante os MIS 6, 5d, 5b e 4, sendo observado também uma queda de valor no final do MIS 2.

Figura 25: Curva de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ em foraminíferos bentônicos para os testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho) sendo que para o KF-20 os pontos representam os dados reais enquanto a linha sólida foi obtida a partir da média móvel dos dados. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

Para os testemunhos KF-18 e KF-20 também foram feitas análises isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}O_{\text{planctônico}}$) e carbono em foraminíferos planctônicos (Figura 26). Em ambos os testemunhos o $\delta^{18}O_{\text{planctônico}}$ apresentou um comportamento semelhante ao $\delta^{18}O_{\text{bentônico}}$, porém com amplitudes de sinal em média maiores e valores máximos no MIS 6, 4 e 2, e os valores mínimos no MIS 5e e 1.

Já a curva de $\delta^{13}C_{\text{planctônico}}$ (Figura 26) para o testemunho KF-18 apresentou um comportamento distinto, havendo uma oscilação maior ao longo dos MIS 6 e 5. Ao longo do MIS 5 há uma tendência de valores mais baixos, porém, com amplitudes maiores, um padrão semelhante também foi observado na segunda metade do MIS 3 e 2. Ao final do estágio 5 há uma quebra neste padrão, em torno de ~85ka. Os valores máximos de $\delta^{13}C_{\text{planctônico}}$ foram observados justamente neste período, durante o MIS 5a. Este período foi seguido por uma queda nos valores de $\delta^{13}C_{\text{planctônico}}$ que dura até ~40ka, englobando o MIS 4 e a primeira metade do MIS 3.

Há uma boa concordância entre a curva de $\delta^{13}C_{\text{planctônico}}$ (Figura 26) dos testemunhos KF-18 e KF-20, no entanto, os valores do testemunho KF-18, em geral, são um pouco maiores que os valores encontrados para o testemunho KF-20. A curva de $\delta^{13}C_{\text{planctônico}}$ (Figura 26) apresentou valores máximos durante o MIS 5c e 5b, e os valores mínimos foram observados entre o MIS 6 e 5d. Ao longo do MIS 5 há uma tendência de aumento dos valores em direção ao MIS 5a. Observa-se uma queda abrupta na transição do MIS 5a/4, que é seguida por valores aproximadamente constantes até a transição do MIS 2/1 onde uma nova queda de valores é observada.

Figura 26: Curva de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ em foraminíferos planctônicos para os testemunhos KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho) sendo que para o KF-20 os pontos representam os dados reais enquanto a linha sólida foi obtida a partir da média móvel dos dados. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.6 Indicadores geoquímicos da matéria orgânica (KF-20)

As análises geoquímicas de matéria orgânica no sedimento foram realizadas apenas para o testemunho KF-20 (Figura 27). Foram feitas análises de COT, NOT,

$\delta^{13}C_{orgânico}$ e $\delta^{15}N$. A partir dos dados obtidos foram calculadas a razão COT/NOT e a razão $C_{org}/CaCO_3$.

A razão $C_{org}/CaCO_3$ (Figura 27a) apresentou os menores valores durante a transição do MIS 6/5 e 2/1, sendo observada uma tendência de valores crescentes até o MIS 4 e decrescentes a partir dele. Há quatro períodos em que foram observados valores mais altos dessa razão, sendo eles no MIS 5d e 5b, na transição do MIS 5a/4 e ao longo de todo o MIS 4 e em pontos isolados do MIS3, em torno de 50 ka e de 35 ka.

A razão COT/NOT (Figura 27b) apresentou valores baixos na transição do MIS 6/5, 5a/4 e durante o MIS 4. Os maiores valores foram observados no MIS 6, 5d, 5a e 1.

Já o $\delta^{15}N$ (Figura 27c) parece estar mais alinhado com as variações dos estágios e sub-estários isotópicos. Foi observado os menores valores durante um pouco antes do final do MIS 6, na transição do MIS 5a/4, mantendo-se mais baixo durante a primeira metade do MIS 4, e durante os MIS 5d, 5b e 2. Os maiores valores ocorreram durante os MIS 6, 5e, 5c, 5a, 3 e 1.

O $\delta^{13}C_{orgânico}$ (Figura 27d) apresentou valores mínimos durante o MIS 5e e 5d, MIS 4 e MIS 1, havendo uma oscilação brusca de valor durante o MIS 5a. Os valores máximos foram observados durante o MIS 3, sendo observados valores relativamente altos durante o MIS 6, 5c, 5b e 5a.

Tanto o COT quanto o NOT (Figura 27e e 27f) seguiu um padrão semelhante ao do $\delta^{13}C_{orgânico}$, sendo os maiores valores observados durante os MIS 5e, 5c, 5a, 3 e 1. Os menores valores foram observados na transição do MIS 6/5 e 2/1, também sendo observados durante o MIS 4.

Figura 27: Gráfico dos indicadores geoquímicos da matéria orgânica para o testemunho KF-20: F) teor de nitrogênio orgânico total (*NOT*); E) teor de carbono orgânico total (*COT*); D) razão isotópica de carbono orgânico ($\delta^{13}C_{org}$); C) razão isotópica de nitrogênio orgânico ($\delta^{15}N$); B) razão *COT/NOT*; e A) razão $C_{org}/CaCO_3$. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.7 Indicadores de aporte continental

As razões elementais Fe/Ca e Ti/Ca (Figura 28d e 28e), disponíveis para o testemunho KF-20, indicaram três momentos de aumento no aporte continental para a área de estudo, durante o MIS 5d, 5b e 4.

Na ausência desse indicador para os testemunhos KF-16 e KF-18 (Figura 28a, 28b e 28c) propusemos um indicador de aporte continental (IAC) calculado a partir do fluxo de sedimentos não-carbonático e do fluxo de carbonato para os três testemunhos. Seguiu-se o princípio de que o Fe e o Ti são provenientes de aporte continental, utilizando, para isso, o fluxo de sedimentos não-carbonático, enquanto o Ca é proveniente da produtividade marinha, sendo utilizado o fluxo de carbonato.

A correlação visual entre as razões Fe/Ca e Ti/Ca com o IAC foram muito boas, de modo que consideramos que o IAC seja um indicador de aporte continental confiável para os outros dois testemunhos.

Os testemunhos KF-16 e KF-18 apresentaram um comportamento semelhante ao do testemunho KF-20, com picos no MIS 5d, 5b e 4. Além disso, observou-se um pico para estes dois testemunhos no MIS 6, o qual não está tão evidente para o testemunho KF-20. O final do evento de aporte continental observado durante o MIS 4 parece ter uma defasagem entre os três testemunhos terminando primeiro para o testemunho KF-20, em torno de 60 ka, em seguida para o testemunho KF-18, em 57 ka, e por fim para o testemunho KF-16, em 53 ka. Essa defasagem não é evidenciada nos demais eventos identificados.

Figura 28: Gráfico com os indicadores de aporte continental para os três testemunhos: E) razão Fe/Ca para o testemunho KF-20; D) razão Ti/Ca para o testemunho KF-20; C) indicador de aporte continental baseado na razão entre os fluxos de sedimento carbonático e não-carbonático (IAC) para o testemunho KF-20; B) indicador de aporte continental (IAC) para o testemunho KF-18; e A) indicador de aporte continental (IAC) para o testemunho KF-16. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.8 Indicadores de paleoprodutividade

As estimativas de paleoprodutividade foram feitas a partir de diferentes indicadores conforme a disponibilidade do dado para o testemunho. Foram utilizados a razão *G. bulloides*/*G. ruber*, a estimativa de paleoprodutividade (PP) a partir de coccolithoforídeos, a razão nutriclina (RN), o $\Delta\delta^{13}C$ de foraminíferos e a razão $C_{org}/CaCO_3$. Novamente os dados serão apresentados por testemunho.

6.8.1 Testemunho KF-16

Para o testemunho KF-16 só estão disponíveis os indicadores de paleoprodutividade micropaleontológicos: PP (Figura 29e), RN (Figura 29d), a razão *G. bulloides*/*G. ruber* (Figura 29c), o BFAR (Figura 29b) e o número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento (Figura 29a). De modo geral, os indicadores concordam entre si mostrando uma maior produtividade durante o MIS 6, 5e, 5c, 1 e em alguns pontos específicos do MIS 3.

Os picos de produtividade a partir do PP ocorreram durante o MIS 6, 5c, 5b e 3 no intervalo entre 50 e 45 ka. os mínimos foram observados durante o MIS 5d, final do 5a, 4, 3 e 2. A partir do MIS 2 há uma tendência de aumento em direção ao MIS 1.

A curva de RN acompanhou a de PP indicando que os períodos de maior produtividade ocorreram quando a nutriclina estava mais rasa, e os de menor produtividade quando esta estava mais profunda.

De semelhante modo, a razão *G. bulloides*/*G. ruber* foi maior durante o MIS 6 decrescendo em direção ao MIS 5d. No MIS 5c foi observado um pico, que não chegou a ser tão expressivo quanto os picos do MIS 6. Valores mínimos foram observados durante os MIS 5b, 5a e 4. No início do MIS 3 há uma tendência de aumento que atinge valores semelhantes aos do MIS 6 no final do MIS 3. O MIS 2 e 1 voltaram a apresentar valores mínimos.

As curvas de BFAR e de número de bentônicos por grama de sedimento são semelhantes entre si. Os valores mínimos foram observados no final do MIS 6, entre o MIS 5e e 5d, e novamente no MIS 1. Os valores máximos ocorreram durante a

transição do MIS 6/5, ao longo do final do MIS 5d até a transição do MIS 5a/4 e em dois momentos durante o MIS 3. Apesar dos valores observados para o MIS 4 e 2 não serem os valores mínimos, eles apresentam diminuições relativas no padrão da curva.

Figura 29: Gráficos de indicadores de paleoprodutividade para o testemunho KF-16: E) estimativa de paleoprodutividade a partir de cocolitoforídeos (PP - $g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$); D) razão nutriclina (RN); C) razão *G. bulloides*/*G. ruber*, B) taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (BFAR) e A) número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento. Todos os indicadores de produtividade foram posicionados de tal forma que

para baixo indicam maior produtividade e para cima menor produtividade. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.8.2 Testemunho KF-18

As curvas de BFAR e de número de bentônicos por grama de sedimento são semelhantes entre si (Figura 30a e 30b). Os valores mínimos foram observados na transição do MIS 6/5, entre o MIS 5e e 5d, a transição do MIS 4/3 e ao final do MIS 3. Os valores máximos ocorreram no final do MIS 6, no meio do MIS 4 e durante o MIS2. Durante o restante do intervalo estudado as oscilações mantiveram-se dentro dos mesmos valores, entre 2 e 4, não sendo observada nenhuma tendência para a curva.

O $\Delta\delta^{13}C$ (Figura 30c) apresentou valores menores nos MIS 6, 5a, 4 e ao final do MIS 3, enquanto os maiores valores ocorreram durante os MIS 5e, 5c e 5b. Foram observadas grandes oscilações internas nesse valor em todos os intervalos de tempo. Os valores intermediários (aqui considerados entre 0,4 e -0,4) não são considerados para este indicador.

Para a razão *G. bulloides*/*G. ruber* (Figura 30d) os maiores valores ocorreram durante o MIS 5e e no final do MIS 3. Picos menores foram observados durante o início do MIS 5c e nas transições do MIS 5a/4 e 4/3. Os menores valores foram observados durante o MIS 6, 5d, 5b, 5a, 4 e 1.

As curvas de PP e RN (Figura 30e e 30f) apresentaram muitas oscilações ao longo do período estudado. Os menores valores foram observados durante o MIS 6, 5d, na transição do MIS 5b/5a, no MIS 4 e na transição do MIS 3/2. Os maiores valores foram observados durante o MIS 5e, 5c, 5b, 5a, 3 e 1.

Figura 30: Gráficos de indicadores de paleoprodutividade para o testemunho KF-18: F) estimativa de paleoprodutividade a partir de cocolitofórideos (PP - $\text{g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$); E) razão nutriclina (RN); D) razão *G. bulloides/G. ruber*; C) paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}\text{C}$; B) taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (BFAR) e A) número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento. Todos os indicadores de produtividade foram posicionados de tal forma que para baixo indicam maior produtividade e para cima menor produtividade, exceto pela paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}\text{C}$ cujos valores próximos a zero indicam baixa produtividade e valores mais distantes do zero (positivos ou negativos) indicam maior produtividade. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

6.8.3 Testemunho KF-20

Para o testemunho KF-20, além dos indicadores micropaleontológicos de produtividade, PP, RN, razão *G. bulloides*/*G. ruber* e BFAR, também foram utilizados o $\Delta\delta^{13}C$.

Os indicadores BFAR e número de bentônicos por grama de sedimento apresentaram padrões semelhantes (Figura 31a e 31b). Os menores valores foram observados durante o MIS 5e. Ao longo do restante do intervalo estudado foram observados valores relativamente altos de maior duração intercalados por eventos de valores menores de curta duração. Não foi observada uma associação entre estes eventos e os MIS.

O $\Delta\delta^{13}C$ (Figura 31c) apresentou seus maiores valores durante os MIS 5e, 5c, 5a, 3 e 1, enquanto os menores valores foram observados durante os MIS 6, 5d, 5b e 4.

A razão *G. bulloides*/*G. ruber* (Figura 31d) apresentou seus maiores valores durante a transição do MIS 6/5e e 5d/5c. Houve uma diminuição relativa dos valores durante a transição do MIS 5e/5d. A partir da metade do MIS 5c até a metade do MIS 4 são encontrados valores mínimos para esta razão. Em seguida, há um aumento relativo que culmina em um pico no final do MIS 3. Durante os MIS 2 e 1 os valores voltam a ser mínimos.

As curvas de PP e RN (Figura 31e e 31f) apresentaram muitas oscilações ao longo do período estudado. Os menores valores foram observados durante o MIS 6, 5d, na transição do MIS 5b/5a, no MIS 4 e na transição do MIS 3/2. Os maiores valores foram observados durante o MIS 5e, 5c, 5b, 5a, 3 e 1.

Figura 31: Gráficos de indicadores de paleoprodutividade para o testemunho KF-20: F) estimativa de paleoprodutividade a partir de cocolitoforídeos (PP - $g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$); E) razão nutriclina (RN); D) razão *G. bulloides*/*G. ruber*; C) paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$ sendo que os pontos representam os dados reais enquanto a linha sólida foi obtida a partir da média móvel dos dados; B) taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (BFAR) e A) número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento. Todos os indicadores de produtividade foram posicionados de tal forma que para baixo indicam maior produtividade e para cima menor produtividade, exceto pela paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$ cujos valores próximos a zero indicam baixa produtividade e valores mais distantes do zero (positivos ou negativos) indicam maior produtividade. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e se encontram identificados na parte superior do gráfico.

7) Discussão

Os oceanos exercem um papel importante como reservatório de carbono devido à relação entre as variações climáticas e o CO_2 atmosférico. Uma vez que a dissolução do carbonato está ligada à circulação dos oceanos e às variações climáticas (ARCHER; MAIER-REIMER, 1994), além de exercer controle sobre o teor de carbonato nos sedimentos, é necessário uma melhor compreensão do equilíbrio entre a produção biológica, a deposição e a preservação do carbonato. Para isso é importante determinar o grau de preservação do carbonato nos sedimentos de modo a quantificar a dissolução. O entendimento dos processos e dos padrões de preservação e de dissolução do carbonato ao longo do tempo são de extrema importância para uma melhor compreensão do ciclo global do carbono.

Sabe-se que ao longo de um ciclo glacial são observadas diversas variações climáticas e oceanográficas. Dentre aquelas que poderiam ter uma maior influência sobre os eventos de dissolução, citam-se: 1) a variação da concentração de CO_2 atmosférico, e conseqüentemente, do íon carbonato da água do mar; 2) a variação do volume de gelo nos polos, que também se reflete na variação do nível do mar; e 3) as variações nos padrões de circulação oceânica tanto em superfície, quanto em profundidade.

Diversos fatores atuam sobre a preservação carbonato, o que dificulta a sua interpretação como um índice de dissolução, uma vez que esses fatores também podem influenciar na intensidade dos processos de dissolução (RÜHLEMANN; MÜLLER; SCHNEIDER, 1999). Dentre eles temos: 1) o tempo de exposição das partículas à água do mar; 2) o grau de saturação da água do mar com relação ao carbonato; 3) a quantidade de matéria orgânica soterrada junto com o carbonato; 4) a presença ou ausência de uma camada orgânica protetora em torno do carbonato; e 5) a ação de correntes de fundo que poderiam causar a ressuspensão de material já depositado expondo-o novamente à dissolução (LE; SHACKLETON, 1992). Dentre os cinco fatores listados acima, foi possível avaliarmos os três primeiros, sendo que, futuramente, poderemos avaliar o quinto fator, a ressuspensão do sedimento através

da atividade de correntes de fundo, já que estão sendo feitos estudos de “sortable silt” em alguns desses testemunhos.

7.1 Eventos de dissolução ao longo do último ciclo glacial

Os sedimentos marinhos profundos têm como um dos seus principais componentes o carbonato. A sua distribuição ao longo do fundo do oceânico é controlada pela produção primária da superfície oceânica, o aporte de sedimento não carbonático e a própria dissolução, que pode ocorrer na coluna de água, na interface oceano/sedimento antes do carbonato ser soterrado, ou devido a alterações químicas que ocorrem na água intersticial após o carbonato ser soterrado (BARKER, 2013). Este último desempenha um papel importante na química dos carbonatos, uma vez que a taxa de produção de carbonatos é muito maior do que a taxa de soterramento.

O controle primário na distribuição de carbonatos no oceano profundo é o padrão de produção biológica na superfície do oceano. Sedimentos ricos em carbonato são encontrados em regiões altamente produtivas, enquanto áreas oligotróficas, como o caso da Bacia de Santos, estão associadas a sedimentos com menor teor de carbonato. Isso pode ser observado tanto pelo % $CaCO_3$, quanto pelos fluxos de sedimento carbonático e não-carbonático para os três testemunhos aqui estudados (Figura 12Figura 13Figura 14).

A dissolução do carbonato é primeiramente controlada pelo grau de saturação da água, estando também associada ao aumento na profundidade da coluna d'água no oceano. A uma determinada profundidade, que varia entre as bacias oceânicas e os diferentes tipos de carbonato (aragonita e calcita), o carbonato começa a sofrer dissolução. O limite superior em que a dissolução começa a ocorrer é chamado lisoclina. Abaixo deste limite é estabelecida uma zona de transição em que a dissolução se intensifica gradualmente até atingir o limite inferior, denominado profundidade de compensação de carbonato (CCD), abaixo da qual praticamente nenhum carbonato é preservado. No entanto, outros fatores podem levar à dissolução supra-lisoclinal tais como: o aumento da deposição e oxidação da matéria orgânica, mais comum em regiões de alta produtividade; e as alterações nas massas d'água de

fundo que estão em contato com o sedimento, uma vez que as massas d'água podem apresentar graus de saturação diferentes para o íon carbonato, sendo elas mais ou menos corrosivas ao carbonato (DITTERT et al., 1999; FRENZ; HENRICH, 2007).

Como apresentado anteriormente (sessão 3.5), os indicadores de dissolução apresentam sensibilidades diferentes à dissolução. Por isso, é razoável pensar que, ao longo de um testemunho, os valores calculados para esses índices sejam próximos, porém não necessariamente no mesmo momento. Também não é necessário que todos ocorram, uma vez que o evento dissolutivo pode não atingir a sensibilidade de um indicador ou exceder o limite de outro por completo.

Os diferentes indicadores de dissolução utilizados foram capazes de identificar os eventos de dissolução. Porém, as diferenças de sensibilidade à dissolução que esses indicadores apresentam causam uma diferença significativa entre eles. Podemos dividir esses *indicadores* em três categorias: os que são sensíveis aos eventos de dissolução mais intensa (tamanho de grão, % $CaCO_3$ nas diferentes frações, razão B/P e SBW); os que são sensíveis ao início dos eventos de dissolução (pA , ERD, BDI e IF); e os que apresentaram resultados inconclusivos (CEX', Índice Broecker/Clark e Índice Chiu/Broecker).

Dessa forma, para o presente estudo, consideramos como eventos de dissolução aqueles em que foram observadas variações em vários dos indicadores de dissolução concomitantemente, sendo respeitadas as diferentes sensibilidades dos mesmos. Sendo assim, um evento de dissolução deve corresponder a variações nos indicadores considerados mais sensíveis ao início da dissolução e seguido por variações nos indicadores mais resistentes à dissolução.

A porcentagem da fração grossa ($> 63 \mu m$) é um dos indicadores de dissolução. A diminuição no tamanho de grão, quando medido no sedimento bruto, está associada à dissolução progressiva do carbonato, que leva a uma fragmentação das carapaças de foraminíferos (BARKER, 2013). Uma vez que as carapaças de foraminíferos ficam mais frágeis com o aumento da dissolução, elas tendem a se fragmentar em pedaços menores (JOHNSON; LEDBETTER; BURCKLE, 1977; BERGER et al., 1982; DITTERT et al., 1999; BARKER, 2013). Dessa forma, há uma transferência de material de granulometria maior para as frações mais finas. No entanto, observou-se em alguns

estudos (PETERSON; PRELL, 1985; DITTERT et al., 1999) que, antes de haver uma variação de porcentagem da fração grossa e uma perda maior do conteúdo de carbonato, ocorre um aumento no índice de fragmentação. Deste modo, sugere-se que o uso desse indicador de dissolução seria menos efetivo durante o início do processo de dissolução e mais efetivo conforme há um aumento de intensidade da dissolução. Esse indicador também é sensível às variações na proporção de foraminíferos versus cocolitoforídeos e às condições ambientais e ecológicas das águas superficiais.

A variação observada no tamanho de grão, tanto da fração grossa ($> 63 \mu m$) quanto para a fração $> 150 \mu m$, apresentou um comportamento bastante similar ao da curva do teor de carbonato. Nos três testemunhos estudados, as variações mais expressivas de tamanho de grão ocorreram nas frações $> 150 \mu m$ e $150 < x < 63 \mu m$, ambas refletindo aumentos na fração $< 63 \mu m$ (Figura 15Figura 16Figura 17Figura 18). Com exceção do testemunho KF-20, não foram observadas variações significativas na fração $< 20 \mu m$, contudo, vale ressaltar que a resolução amostral para esta fração foi menor que para as outras três frações, podendo, dessa forma, estar subestimada.

De fato, observamos esta tendência ao comparar as variações na representatividade dos diferentes tamanhos de grão (Figura 15Figura 16Figura 17Figura 18) com o índice de fragmentação (IF) (Figura 20eFigura 21eFigura 22f). Os diferentes tamanhos de grão apresentaram boas correlações com diversos parâmetros estudados (fluxo de sedimento total, fluxo de sedimento não-carbonático, fluxo de carbono orgânico, razão $C_{org}/CaCO_3$, $\%CaCO_3$ em todas as frações, Fe/Ca , Ti/Ca , índice Broecker/Clark, índice Chiu/Broecker, IF, ERD, a fração $< 20 \mu m$ com RN, IAC, número de foraminíferos bentônicos/g), sendo também observada uma boa concordância com os estágios isotópicos marinhos.

Uma das limitações para a utilização do método de variação do tamanho de grão no sedimento bruto é que o mesmo apresenta baixa sensibilidade ao início dos eventos de dissolução (BARKER, 2013). Ao contrário, nossos dados indicam que esse método apresenta boa sensibilidade aos eventos de dissolução, sendo capaz, inclusive, de evidenciar alguns eventos de dissolução menos intensos ocorridos durante o MIS 3 e MIS 2 nos testemunhos KF-16 e KF-20, que não foram tão bem evidenciados pelos outros indicadores de dissolução (Figura 16Figura 18Figura 20Figura 22).

A diminuição da representatividade da fração grossa ($> 63 \mu m$) está, mais comumente associada à posição da lisoclina, porém, esse parâmetro também é observado em profundidades supra-lisoclinais (FRENZ; HENRICH, 2007), devido à atuação de outros processos de dissolução. Apesar desse indicador ser dependente da composição inicial da fauna, dentro de uma mesma região geográfica, as variações observadas no padrão variação do tamanho de grão no sedimento bruto devem estar associadas ao aumento da profundidade de lâmina d'água, ou seja, a dissolução do carbonato (FRENZ; HENRICH, 2007).

Os padrões de variação de tamanho de grão que observamos para os três testemunhos são bastante semelhantes, no entanto há diferenças significativas em alguns dos eventos, os quais foram melhor identificados através de outros indicadores, principalmente para o testemunho KF-18. Atribuímos estas diferenças às taxas de sedimentação e aos fluxos de sedimento total, não-carbonático e carbonáticos deste testemunho (Figura 13). Por um lado, uma taxa de sedimentação menor com fluxos menores possibilitaria uma maior dissolução do carbonato, o que levaria a uma diminuição da fração $> 63 \mu m$. Por outro lado, ao avaliarmos o *IAC* (Figura 28), que divide o fluxo de sedimento não-carbonático pelo fluxo de sedimento carbonático, notamos que os valores encontrados para o testemunho KF-18 são menores que os apresentados para os outros dois testemunhos (KF-16 e KF-20). Isto sugere que, proporcionalmente, há maior deposição de sedimentos carbonáticos em relação aos sedimentos não-carbonáticos para o testemunho KF-18.

Em termos de valores absolutos, os fluxos de sedimento carbonático para os testemunhos KF-18 e KF-20 (Figura 13Figura 14) são bastante similares durante os MIS 5 e 4, porém o fluxo de sedimentos não-carbonáticos é maior para o testemunho KF-20 em relação ao testemunho KF-18. Dessa forma, é provável que alguns dos eventos de dissolução ocorridos durante o MIS 5, principalmente, não estejam bem definidos no registro sedimentar do testemunho KF-18 devido a um maior aporte relativo de sedimento carbonático, o que poderia levar à redução na sensibilidade deste indicador.

Ao analisar o teor de carbonato nas diferentes frações de tamanho (Figura 19), esperaríamos observar um comportamento semelhante ao que ocorre com as

variações de tamanho de grão no sedimento bruto (Figura 15). Notou-se que, o $\%CaCO_3$, medido nas três frações, apresentou comportamentos bastante semelhantes entre si (Figura 19), sendo inclusive possível delimitar os estágios isotópicos marinhos a partir das curvas de $\%CaCO_3$ com uma boa precisão.

Para o testemunho KF-20 há dados da representatividade, ou seja, quanto representa o teor de carbonato em cada fração em relação ao total de carbonato na amostra bruta (em porcentagem), do $\%CaCO_3$ das diferentes frações: fração $< 20 \mu m$, fração $63 \mu m < p < 20 \mu m$ e fração $> 63 \mu m$ (Figura 32). Observou-se (TOMAZELLA, 2016) que durante os MIS 6, 4 e 2 houve um aumento da proporção do carbonato da fração $< 20 \mu m$ e, conseqüentemente, uma menor proporção das outras frações na amostra. Nota-se que o MIS 4 tem a menor proporção de carbonato na fração intermediária, porém valores comparáveis aos do MIS 1 e MIS 5 para a proporção do carbonato da fração $> 63 \mu m$. Uma das possíveis explicações para isso seria o aumento observado na razão B/P (Figura 22), que será melhor discutido mais adiante.

Observou-se, ainda que, em menor detalhe, ao comparar o $\%CaCO_3$ nas diferentes frações de tamanho com variação no tamanho de grão do sedimento bruto, que, em geral, ao longo dos MIS 6, 4 e 2 houve uma redução da concentração de carbonato nas frações maiores e seu subsequente aumento nas frações menores. Isto pode ser um dos indicativos de uma maior dissolução ocorrendo nestes períodos. De forma bastante generalizada, há uma concordância entre o $\%CaCO_3$ nas diferentes frações e a variação do tamanho de grão no sedimento bruto. Essa concordância corrobora a confiabilidade de ambos os indicadores de dissolução.

Figura 32 Contribuição média de cada fração granulométrica para o $CaCO_{3(total)}$ (rocha-total, linha vermelha) por estágio isotópico marinho. Fração $< 20 \mu m$ (bege), fração intermediária ($63 < f > 20 \mu m$, verde), fração $> 63 \mu m$ (azul) no testemunho KF-20 (TOMAZELLA, 2016). Faixa numerada inferior indica os estágios isotópicos marinhos (MIS); faixas verticais cinza destacam os MIS 5 e 1 (QUADROS, 2017).

Ao interpretar a razão B/P, há uma série de fatores ambientais que devem ser levados em consideração, tais como: 1) a profundidade da lâmina d'água (BERGER, 1978); 2) a disponibilidade de nutrientes (LUTZE; COULBOURN, 1984; BERGER; DIESTER-HAASS, 1988); e 3) os efeitos da dissolução seletiva (PARKER; BERGER, 1971; THUNELL, 1976b). Estes fatores não são independentes entre si, podendo ocorrer simultaneamente, dificultando a interpretação do dado (BERGER; DIESTER-HAASS, 1988).

Em muitos sedimentos marinhos a dissolução seletiva dos foraminíferos pode ter um papel importante. Os foraminíferos planctônicos juvenis devem ser os primeiros a sofrerem com a dissolução. Os demais foraminíferos planctônicos devem sofrer dissolução seguindo o ranqueamento de susceptibilidade à dissolução (Tabela 2). Por sua vez, os foraminíferos bentônicos serão os últimos afetados pela dissolução, o que levaria a um aumento na razão B/P (ZWAAN; JORISSEN; STIGTER, 1990).

A variação da razão B/P com a profundidade da lâmina d'água pode estar associada a dois fatores distintos. Os foraminíferos bentônicos são dominantes em regiões costeiras e de plataforma continental, sendo comumente usados para estimar profundidades de lâmina d'água nestas regiões e em estudos de variação do nível do mar (BERGER, 1978). Em direção ao oceano aberto, há um crescente aumento da representatividade de foraminíferos planctônicos na assembleia total de foraminíferos, passando estes a serem os dominantes. Contudo, em maiores profundidades, ao atingir a lisoclina, a dissolução seletiva passa a exercer um novo controle sobre a razão B/P, devido à dissolução dos foraminíferos planctônicos.

O aumento do fluxo de matéria orgânica também pode atuar sobre a razão B/P de duas formas distintas: aumentando a disponibilidade de alimento para os foraminíferos bentônicos ou levando a um aumento da dissolução através da oxidação da matéria orgânica (BERGER; ADELSECK; MAYER, 1976; EMERSON; BENDER, 1981; BERGER; DIESTER-HAASS, 1988). De fato, em ambas as situações a razão B/P dever ser aumentada, uma vez que ambas favorecem os foraminíferos bentônicos.

Existem ainda outros fatores que podem influenciar a variação da razão B/P. Em um estudo realizado na Austrália o aumento da razão B/P foi associado a uma mudança de domínio de massa d'água (KROON; ALEXANDER; DARLING, 1993). Os autores observaram que uma profundidade que anteriormente era dominada pela Água Subtropical Inferior passou a ser dominada pela Água Intermediária Antártica. No entanto, os autores atribuíram essa variação à velocidade de corrente e ao aumento da produtividade primária favorecendo foraminíferos planctônicos em momentos de baixos valores da razão B/P (KROON; ALEXANDER; DARLING, 1993). Outro estudo identificou a variação de massas d'água, o aporte de lama terrígena, os processos de suspensão e redeposição dos sedimentos de fundo e o aporte de matéria orgânica com fatores que influenciam a distribuição dos foraminíferos bentônicos (MACKENSEN et al., 1993). Há ainda a influência da água intersticial sobre os foraminíferos depositados no sedimento. Em diversos estudos assume-se que a água intersticial encontra-se em equilíbrio com a massa d'água acima do sedimento, porém estudos indicam que a água intersticial pode ter uma composição química muito diferente da massa d'água acima

(HALES; EMERSON, 1997; BROECKER; CLARK, 2001a), o que também influenciaria na razão B/P.

No presente estudo não foram observadas relações entre os picos da razão B/P (Figura 33) nos três testemunhos e a variação da produtividade (Figura 35) durante estes períodos. No entanto, os picos desta razão coincidiram com os picos de aporte de sedimento não-carbonático (IAC , Fe/Ca e Ti/Ca) (Figura 28), com o aumento na razão $C_{org}/CaCO_3$ (Figura 27) e com o aumento dos valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ (Figura 25).

O aumento no aporte de sedimento não-carbonático ocorrido neste período também pode ter influenciado a razão B/P (Figura 28Figura 34). Espera-se que um aumento no aporte de sedimentos não-carbonáticos favoreça a preservação dos foraminíferos planctônicos, que em geral são mais susceptíveis à dissolução que os bentônicos, uma vez que estes seriam soterrados mais rapidamente e estariam expostos por menos tempo às águas corrosivas ao carbonato. Contudo, este não foi o padrão observado.

Por outro lado, os sedimentos não-carbonáticos também podem ser carreadores de matéria orgânica que, através da sua oxidação, levaria a um aumento na dissolução do carbonato. A razão $C_{org}/CaCO_3$ (Figura 28) indica que isso pode ter ocorrido. No entanto, ao comparar com os dados de COT, não há indícios de um aumento durante os eventos de dissolução.

Os três parâmetros de SNW medidos (SBW, MBW e ρA) para o testemunho KF-20 (Figura 23) apresentaram comportamento similar ao longo da maior parte do tempo, no entanto, existem algumas diferenças significativas entre os três parâmetros durante os MIS 5a e 4. Enquanto o SBW indica um menor peso das carapaças dos foraminíferos durante o MIS 4, o ρA indica uma menor densidade das mesmas ao longo do MIS 5a e no início do MIS 4. Por sua vez, o MBW tem um comportamento misto entre os dois indicadores, porém também marca o início do MIS 4 como período de menor peso. Dessa forma, a ρA tem um padrão mais parecido com os observados para as curvas de IF, ERD e BDI (Figura 22) enquanto o SBW apresenta um comportamento mais semelhante ao da razão B/P (Figura 22) nesse intervalo de tempo.

Diversos estudos associaram a variação do SNW com a dissolução do carbonato ocorrida no fundo, estando, conseqüentemente, associada à concentração do íon carbonato da água de fundo (BROECKER; CLARK, 2001b, 2002, 2003). Já outros estudos associam essa variação com a concentração do íon carbonato da água de superfície durante a formação das carapaças (BIJMA; HÖNISCH; ZEEBE, 2002; BEER; SCHIEBEL; WILSON, 2010b, 2010a; ALDRIDGE; BEER; PURDIE, 2012). As duas situações não são excludentes, uma vez que o peso inicial das carapaças é influenciado pela concentração do íon carbonato da água em superfície e que há uma perda de peso da carapaça com a dissolução antes que ocorra a fragmentação da mesma.

Estudos mais recentes passaram a usar a ρA como parâmetro para a reconstrução da concentração íon carbonato da água de superfície em amostras em que não há indícios de dissolução (MARSHALL et al., 2013; WEINKAUF et al., 2013, 2016). Outros estudos sugerem que sejam utilizados testemunhos em profundidades diferentes, um testemunho mais raso que se saiba que não sofreu dissolução, para servir de referência de peso inicial, e outros mais profundos nos quais se quer estudar a dissolução. Dessa forma seria possível eliminar o efeito da variabilidade de peso devido às condições de superfície dos estudos de dissolução (BARKER; ELDERFIELD, 2002).

Para o presente estudo não temos como distinguir os efeitos da concentração do íon carbonato de superfície, uma vez que não há outros estudos na região que possam ser utilizados como referência. Porém, temos como distinguir os efeitos da dissolução ocorrida através da comparação com os outros indicadores de dissolução. A relação observada entre a ρA e o IF, o ERD e o BDI (Figura 22) indicam que a ρA , quando interpretada como um indicador de dissolução, pode ser mais sensível ao início da dissolução do que a variação do SBW, sendo o SBW um melhor indicador de dissolução mais intensa, uma vez que tem um comportamento mais próximo ao da razão B/P (Figura 22).

Uma possível explicação para isso é que a ρA leva em consideração tanto o peso quanto a área dos espécimes estudados. Portanto, conforme os espécimes sofrem dissolução, eles perdem material (massa), porém a sua área continua sendo a

mesma. A partir do momento em que esses espécimes sofrem fragmentação há um aumento relativo na ρA , em parte porque os organismos maiores tendem a se fragmentar primeiro e porque os que são mais resistentes à dissolução provavelmente tinham uma densidade inicial um pouco maior. No testemunho KF-20 observamos que valores mais baixos de SBW estão relacionados a áreas médias menores, porém a mesma relação não é observada entre a ρA e a área, sendo que, em muitos casos, a ρA está relacionada a amostras de áreas médias maiores e não com pesos menores. Dessa forma, parece-nos que quando ocorre um evento de dissolução mais intenso o SBW reflete melhor a dissolução que o ρA .

O índice de fragmentação de foraminíferos planctônicos é considerado um dos índices mais confiáveis em estudos de dissolução (LE; SHACKLETON, 1992; CONAN; IVANOVA; BRUMMER, 2002), sendo também utilizado como um indicador da preservação da assembleia planctônica para estudos de fauna (TOLEDO et al., 2008). No entanto, esse índice pode ser influenciado por outros fatores como quebra mecânica devido à bioturbação (THUNELL, 1976a) ou pela passagem de correntes de fundo turbulentas (EDMOND, 1974).

A partir dos dados de IF foi possível identificar o início dos eventos de dissolução, que tem uma menor intensidade, para os três testemunhos (Figura 33). No entanto, a resolução das amostras para o testemunho KF-20 foi menor do que para os testemunhos KF-16 e KF-18, de modo que estes eventos não estão tão bem marcados no testemunho KF-20.

De forma geral, o aumento do IF ocorre antes do início da variação da razão B/P (Figura 33). A variação do IF não apresentou relação com a variação das taxas de sedimentação ou dos fluxos de sedimento em nenhum dos testemunhos (Figura 34). Contudo, foi observado que o aumento nos valores do IF teve início ao mesmo tempo em que houve um aumento de aporte de sedimento não-carbonático (Figura 28), ainda que esses valores do IF tenham diminuído antes da diminuição do aporte de sedimento não-carbonático.

A dissolução do carbonato não afeta os foraminíferos planctônicos apenas como um grupo, demonstrado pela variação da razão B/P, mas também altera a composição de espécies em uma assembleia (CONAN; IVANOVA; BRUMMER, 2002). Diversos

estudos demonstraram que a dissolução seletiva de carapaças de foraminíferos planctônicos modifica a composição e diversidade de sua assembleia abaixo da lisoclina da calcita (RUDDIMAN; HEEZEN, 1967; BERGER, 1970; BERGER; EKDALE; BRYANT, 1979; CONAN; IVANOVA; BRUMMER, 2002). Dessa forma, os indicadores ERD e BDI podem ser úteis em estudos de dissolução do carbonato.

Alguns estudos sugerem que estes indicadores não são confiáveis, uma vez que eles têm uma alta dependência da composição original da fauna (CONAN; IVANOVA; BRUMMER, 2002). Contudo, outros estudos mostraram que a dissolução seletiva tem um papel importante na dissolução do carbonato e que a abundância das diferentes espécies de foraminíferos planctônicos variam em função da dissolução (THUNELL, 1976b, 1976a; THUNELL; HONJO, 1981).

Os dados de ERD e BDI para os três testemunhos (Figura 33) sugerem que há uma alteração na composição da fauna associada aos eventos de dissolução, estes coincidindo, na maior parte das vezes, com as variações de IF.

Ao comparar os três testemunhos observou-se um padrão quanto à sequência em que os indicadores de dissolução aparecem (Figura 33). O primeiro indicador a sofrer alteração foi a razão de espécies resistentes à dissolução (ERD e BDI). Observa-se, no entanto, que, apesar de ocorrerem concomitantemente, na maioria das vezes o ERD e o BDI têm sensibilidades diferentes quanto à intensidade da dissolução. Em seguida, observou-se um aumento no índice de fragmentação, que geralmente inicia-se um pouco depois do aumento do ERD e BDI. Por último, observamos o aumento na razão B/P ocorrendo próximo ao final a variação observada quanto ao aumento de ERD. Os maiores valores de IF também ocorrem concomitantemente ao aumento da razão B/P, porém diminuíram antes da razão B/P.

Figura 33: Gráfico dos índices de dissolução para os três testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho): G) razão espécies resistentes a dissolução (ERD), F) razão espécies resistentes a dissolução (BDI), E) índice de fragmentação (IF), D) razão B/P, C) índice Chiu/Broecker, B) índice Broecker/Clark, e A) índice de dissolução de cocolitoforídeos (CEX'). Todos os indicadores de dissolução foram posicionados de tal forma que para baixo indicam dissolução menos intensa e para cima indicam dissolução mais intensa. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

O uso da espécie de foraminífero bentônico de parede aragonítica *Hoeglundina elegans* como indicador de dissolução foi feito a partir de dois parâmetros: a abundância por grama de sedimento e o índice HelP (Figura 24). De modo geral, observou-se uma maior abundância desta espécie durante os períodos glaciais (MIS 6 e 3). No entanto, há picos de abundância que ocorreram próximos às transições de períodos glaciais para interglaciais (MIS 6/5 e 2/1), assim como nos sub-estágios interglaciais do MIS 5c e 5a. De modo geral, observou-se uma variabilidade entre os três testemunhos, porém há uma concordância de que as menores abundâncias ocorreram durante o MIS 5d, 5c, 4 e 2. Quanto ao índice HelP, há uma certa concordância entre os seus valores mais baixos com os valores baixos de abundância, salvo alguns pontos de exceção.

Um estudo prévio realizado para o testemunho KF-18 (GONZALES et al., 2017) ao longo de toda a sua extensão (~800 ka), sugeriu um padrão de dissolução semelhante a outros descritos para o Atlântico com base no % $CaCO_3$, cocolitoforídeos e foraminíferos planctônicos (HODELL; CHARLES; SIERRO, 2001; SIERRO et al., 2003), onde a melhor preservação ocorreu durante as terminações glaciais, de modo que as maiores taxas de dissolução ocorrem durante as transições do interglacial para o glacial (GONZALES et al., 2017). Porém, este estudo não tem uma resolução tão alta do último ciclo glacial quanto seria desejado.

Para os testemunhos KF-20 e KF-16 (Figura 24) observaram-se valores maiores do índice HelP que estão associados a valores baixos de abundância, como é o caso da transição MIS 3/2 e dos MIS 5d e 4, esses últimos apenas para o testemunho KF-20. Um dos fatores que pode estar contribuindo para essa preservação do carbonato nesses momentos são os fluxos mais altos de sedimento para o fundo oceânico, o que possivelmente diminuiria a exposição do material a águas mais corrosivas que levariam à dissolução.

Os valores de CEX' nos três testemunhos (Figura 33) estiveram sempre acima de 0,8, indicando uma boa preservação dos cocolitoforídeos. No entanto, durante a avaliação visual ao microscópio ótico, foram observadas amostras com alta dissolução e com fragmentação de cocólitos, principalmente ao longo do MIS 6, 5b e 4 (QUADROS, 2017). Devido a uma resposta similar às condições ambientais e

distribuição de nutrientes pelas espécies utilizadas para o cálculo do CEX', variações nas razões das espécies são atribuídas às suas diferentes susceptibilidades de dissolução (DITTERT et al., 1999). Porém, esse índice é falho em regiões em que há restrições de nutrientes e em temperaturas mais baixas (DITTERT et al., 1999), o que pode explicar a sua discordância com os padrões de dissolução observados na Bacia de Santos. Devido a essa inconsistência entre o indicador e as observações visuais não podemos considerar o CEX' como um indicador de dissolução confiável para a nossa área de estudos.

Os índices Broecker/Clark e Chiu/Broecker (Figura 33) não apresentaram os resultados esperados. Em ambos os casos esperava-se que os valores dos indicadores diminuíssem com o aumento da dissolução. Contudo, o índice Chiu/Broecker aumentou nos três testemunhos, coincidindo com os picos encontrados para a razão B/P (Figura 33), que ocorreram durante os períodos de dissolução mais intensos, ou com os picos de BDI. Dessa forma, esse indicador não estaria medindo um aumento de fragmentação como esperado, e sim um aumento de peso da fração $> 20 \mu m$ devido a uma mudança de composição da fauna de foraminíferos. Já o índice Broecker/Clark apresentou um padrão inconclusivo ao se comparar os resultados para os testemunhos KF-16 e KF-18 (Figura 33). Para o testemunho KF-18 os valores mais altos foram observados no MIS 6, 3 e 2, enquanto os valores mantiveram-se aproximadamente constantes desde o MIS 5e até o MIS 4. O índice Broecker/Clark no testemunho KF-16 mostrou-se sensível aos eventos de dissolução ocorridos, apresentando valores baixos em parte do MIS 6, 5d, 5b e 4; os valores máximos foram observados durante os MIS 6 e 3, sendo os valores do MIS 5e, 5c e 5a equivalentes aos do MIS 1. É possível que para o testemunho KF-16 o índice Broecker/Clark esteja marcando de forma mais evidente os eventos mais fortes e, possivelmente, dando algum indicativo de intensidade dos eventos de dissolução que os outros índices não fornecem. No entanto, esse padrão não foi observado no testemunho KF-18, por isso o índice foi considerado inconclusivo.

7.2 Indicadores de paleoprodutividade, geoquímicos e sedimentares na interpretação dos processos associados à preservação e dissolução do carbonato

Uma vez identificados os eventos de dissolução, cabe avaliar quais processos estariam atuando sobre eles. A preservação do carbonato no sedimento é dependente de três fatores: 1) diluição por sedimento não-carbonático; 2) variações na produtividade planctônica de organismos calcários; e 3) dissolução das carapaças calcárias durante ou após a deposição (DAMUTH, 1975; VOLAT; PASTOUR; VERGNAUD-GRAZZINI, 1980; HUANG; WANG; ZHAO, 1999). A influência de desses fatores será discutida a seguir.

7.2.1 Diluição do carbonato por sedimentos não carbonáticos

A diluição do carbonato por sedimento não-carbonático se dá de duas formas: através de um maior aporte de material terrígeno (continental) ou a partir da sílica biogênica. No entanto, no presente trabalho não foi feita distinção entre essas duas fontes, portanto estas serão tratadas em conjunto.

A remobilização de sedimento previamente depositados na plataforma é conhecido por ser maior durante os períodos glaciais, em comparação com os interglaciais. Isso se deve ao aumento de área da plataforma continental exposta, devido à diminuição do nível do mar, que permite que os sedimentos alcancem as bacias mais profundas (DAMUTH; KUMAR, 1975). Dessa forma haveria uma maior diluição do carbonato por estes sedimentos durante os períodos glaciais, que poderia mascarar a produção real de carbonato.

Um estudo realizado com dados do Atlântico Norte e do Pacífico Equatorial (Waelbroeck et al., 2002) utilizou o $\delta^{18}O_{\text{bentônico}}$ para reconstruir a variação do nível do mar. Foi observado que os períodos glaciais, MIS 2, 4 e 6, com valores mais positivos de $\delta^{18}O_{\text{bentônico}}$, têm níveis do mar mais baixos (~130, 90 e 130 m, respectivamente). Do mesmo modo, no presente trabalho assumimos que valores mais positivos de $\delta^{18}O_{\text{bentônico}}$ (Figura 25) representam níveis do mar baixo.

Para avaliar o efeito da diluição do carbonato pelo aporte de sedimentos não-carbonáticos utilizou-se o cálculo do fluxo de sedimentos ($MAR_{sed.}$, $MAR_{terrigeno}$, MAR_{CaCO_3} e MAR_{Corg}). Para isso, primeiramente, foram calculadas as taxas de sedimentação para os três testemunhos.

A taxa de sedimentação do testemunho KF-16 (Figura 12) indica um menor aporte de sedimentos nos estágios isotópicos interglaciais, MIS 5e e 1, onde o nível do mar está mais alto. As maiores taxas de sedimentação ocorreram ao longo dos intervalos glaciais, MIS 6, 3 e 2, porém a maior taxa de sedimentação ocorreu no estágio 5b. Observa-se que houve uma grande variação na taxa de sedimentação ao longo do testemunho.

Para o testemunho KF-18 a taxa de sedimentação (Figura 13) indica um maior aporte de sedimentos, a partir de ~110ka até ~40ka, coincidindo com os MIS 5c a 3 e a diminuição do nível do mar. A maior taxa de sedimentação observada ocorreu durante o MIS 5a, sendo observadas também taxas relativamente altas nos MIS 5c, 5b e 4. Não foram observadas, neste testemunho, variações de taxa de sedimentação ao longo do estágio 2, outro período de nível do mar baixo. Isso pode ser em função de uma baixa representatividade desse estágio no testemunho, seja por retrabalhamento do material ou por não haver se depositado devido a outros fatores. Todavia, não há evidências de descontinuidade no registro litológico (Figura 10). Os menores valores foram observados nos MIS 5e, 2 e 1. O MIS 6 também apresentou uma taxa de sedimentação relativamente baixa. A maior variação ocorreu ao longo do MIS 3, partindo de uma taxa relativamente alta no seu início e terminando com uma taxa baixa.

As maiores taxas de sedimentação para o testemunho KF-20 (Figura 14) ocorreram ao longo do MIS 4 e na transição do MIS 3/2, sendo as menores taxas observadas no MIS 5e e 1. Novamente os máximos e mínimos encontrados podem ser associados aos períodos glaciais e interglaciais, assim como a variação do nível do mar.

Os cálculos de fluxo, para os três testemunhos, contaram com uma calibração entre a densidade gama e a densidade do sedimento seco. Para isso, utilizou-se a densidade média dos grãos e a densidade da água intersticial apresentadas por Auffret et al. (2002). Contudo, estes valores podem variar em função da composição química

do sedimento, assim como em função da sua porosidade. Sabemos que pode haver uma grande variação entre esses parâmetros de uma região para outra, dependendo da composição da rocha fonte dos sedimentos, grau de compactação dos sedimentos, entre outros fatores. Contudo, observou-se uma relação linear entre a densidade gama e a densidade do sedimento seco calculada por Auffret et al. (2002). Dessa forma, ainda que as densidades específicas dos três testemunhos usados nesse estudo sejam diferentes da observada por Auffret et al. (2002) a relação linear parece estar preservada, ainda que os valores absolutos possam apresentar variações. Dessa forma, é possível utilizar a densidade seca obtida a partir da densidade gama, porém, o ideal seria que houvessem pontos de controle ao longo dos testemunhos de forma a possibilitar eventuais correções que sejam necessárias para o cálculo da densidade seca.

O teor de carbonato nos sedimentos marinhos é dependente de diversos fatores, como a sua taxa de produção em superfície, quanto desse carbonato vai chegar até o sedimento, o aporte de sedimento não-carbonático para o fundo oceânico e a sua preservação no sedimento recém depositado. Dessa forma, apesar do carbonato em si ser sensível à dissolução, o $\%CaCO_3$ não é um bom indicador de dissolução (DITTELT et al., 1999), uma vez que o seu teor nos sedimentos está sujeito a interferência de uma série de fatores que não apenas a dissolução.

O fluxo de sedimentos, mais especificamente, nesse caso, o fluxo de sedimentos carbonáticos (MAR_{CaCO_3}), pode auxiliar em estudos de dissolução, uma vez que é possível separar o efeito do fluxo de sedimento não-carbonático ($MAR_{terrigeno}$) do fluxo de sedimentos carbonáticos. Porém, observamos que, de forma geral, os fluxos de sedimentos ($MAR_{sed.}$) nos três testemunhos foram bastante dependentes das taxas de sedimentação calculadas. Isso pode apresentar algumas complicações, uma vez que as taxas de sedimentação são calculadas através de uma interpolação linear entre dois pontos, porém, na natureza, essa variação dificilmente ocorreria de forma linear. Além disso, o número de pontos de amarração entre o modelo de idade e o espaçamento das amostras também pode levar a algumas imprecisões, fornecendo valores médios para períodos nos quais ocorreram flutuações grandes nas taxas de sedimentação.

Ao comparar os dados de $\delta^{18}O_{bentônico}$ (Figura 25), considerando maiores valores como indicativos de nível de mar baixo, com os outros parâmetros aqui estudados observou-se uma correlação positiva entre esse dado, o fluxo total de sedimentos (Figura 34) e a porcentagem de sedimentos que compõem a fração $< 63 \mu m$ (Figura 15). De igual modo foi observada uma correlação negativa entre o $\delta^{18}O_{bentônico}$, o teor de carbonato bruto e a fração $> 150 \mu m$ (Figura 15).

Ao comparar as taxas de sedimentação e os fluxos entre os três testemunhos (Figura 34), observou-se que há um padrão de taxa de sedimentação semelhante entre os testemunhos KF-18 e KF-20 desde 140 ka até ~35 ka. A partir de 35 ka até o topo do testemunho KF-20 taxa de sedimentação similar à do testemunho KF-16. De uma forma geral, os fluxos acompanham a curva de taxa de sedimentação, o que é de se esperar em regiões ou períodos de baixa deposição do carbonato (DITTELT et al., 1999).

A razão entre o fluxo de sedimentos não-carbonáticos e o fluxo de carbonato (*IAC*) (Figura 28) apresentou o mesmo comportamento das curvas de Fe/Ca e Ti/Ca , usualmente aplicados como indicadores de aporte de sedimentos não-carbonáticos. Com a concordância desses três parâmetros para o testemunho KF-20 podemos sugerir que a razão desses fluxos para o testemunho KF-16 e 18 também será um bom indicador de aporte de sedimentos não-carbonáticos para os mesmos. Os três testemunhos apresentaram um bom alinhamento entre diversos parâmetros, sendo que o indicador de aporte de sedimentos não-carbonáticos (*IAC*) apresentou uma forte similaridade entre os três testemunhos, assim como com os indicadores de Fe/Ca e Ti/Ca do testemunho KF-20. Uma vez que os três testemunhos apresentam taxas de sedimentação e fluxos de sedimento bastante distintos entre si, a concordância da razão entre o fluxo de não-carbonático e o fluxo de carbonato é indicativo de que os três testemunhos estão sujeitos aos mesmos processos deposicionais ao longo do período estudado, o que permite a comparação dos resultados entre os três testemunhos.

De fato, observamos que para os três testemunhos as curvas do *IAC* (Figura 28) concordam entre si, havendo picos de aporte de sedimento não-carbonático durante o MIS 6, 5d, 5b e 4. Até pequenas alterações, como o pico duplo observado durante o

MIS 5d/5c e o vale na transição entre o MIS 5a/4, que ocorreram nas razões Fe/Ca e Ti/Ca do testemunho KF-20 puderam ser observadas no *IAC*.

Ao comparar os indicadores de aporte de sedimentos não-carbonáticos (Figura 28) para os três testemunhos, nota-se que seus picos coincidem com os da razão B/P (Figura 33). A razão B/P em oceano aberto normalmente é controlada pela dissolução de foraminíferos planctônicos e uma melhor preservação dos foraminíferos bentônicos, ou através de um aumento da população de foraminíferos bentônicos devido a melhores condições para o seu desenvolvimento. Dessa forma, uma vez que os testemunhos estudados encontram-se na mesma bacia e estiveram sujeitos aos mesmos processos oceanográficos e sedimentares, as variações ocorridas ao longo do testemunho, não só da razão B/P como de outros indicadores de dissolução, sugerem que mudanças ocorridas na massa de água de fundo podem ter sido responsáveis pelos padrões observados nestes parâmetros.

Uma hipótese para, com base nos dados de *IAC* e $\delta^{13}C_{bentônico}$, tentar explicar o acúmulo de sedimentos não-carbonáticos durante MIS 6, 5d, 5b e 4 seria a de que o sedimento já depositado tenha sido retrabalhado pelas correntes de fundo devido à mudança de domínio das massas d'água, e teriam se acumulado nessa região em função de uma mudança na morfologia de fundo que não permitiu que as correntes continuassem os transportando para norte. No momento não há respaldo científico para essa hipótese, sendo necessária a realização de estudos na Bacia de Campos, bacia essa imediatamente a norte da Bacia de Santos, para verificar se os mesmos padrões de acúmulo de sedimento não-carbonático observados durante os períodos dos eventos de dissolução na Bacia de Santos estão presentes na Bacia de Campos.

Figura 34: Gráfico dos fluxos de sedimento para os três testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho): A) fluxo de sedimento carbonático; B) fluxo de sedimento não-carbonático; C) fluxo de sedimento total e D) taxa de sedimentação. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

7.2.2 Variações de paleoprodutividade no registro do carbonato no sedimento

Há muito já se sabe que a paleoprodutividade tem efeitos sobre o registro de carbonato no sedimento (ARRHENIUS, 1952), porém a sua relação com a preservação do carbonato é ambígua. Por um lado, um aumento da produtividade implicaria em uma maior extração de carbonato da água do mar, o que diminui o seu grau de saturação podendo torná-la subsaturada. Outro fator a ser considerado é que, com o aumento da produtividade, há um aumento na produção de matéria orgânica, a qual, ao ser depositada, pode sofrer oxidação levando novamente a uma subsaturação, dessa vez na água de fundo, que poderia causar a dissolução do carbonato. Assim, áreas de menor produtividade apresentariam carapaças melhor preservadas (BERGER, 1977). Há ainda a questão dos diferentes padrões de produtividade observados durante os períodos glaciais e interglaciais. Para o Pacífico observou-se que há um aumento de produtividade durante os períodos glaciais (BROECKER; TUREKIAN; HEEZEN, 1958; HAYS; OPDYKE; BURCKLE, 1969; JOHNSON; KNOLL, 1974), enquanto para o Atlântico haveria uma diminuição de produtividade nestes períodos (WISEMAN, 1954; RUDDIMAN; MCINTYRE, 1976).

Para avaliar a importância da paleoprodutividade sobre a preservação e dissolução do carbonato, foram utilizados diversos indicadores de paleoprodutividade. Os indicadores PP e RN, obtidos a partir de cocolitoforídeos (QUADROS, 2017), a razão *G. bulloides*/*G. ruber* (TOLEDO et al., 2008; LESSA et al., 2017) e o índice BFAR para foraminíferos bentônicos (DE ALMEIDA et al., 2015), todos baseados na composição da flora e fauna. Além desses, também foi utilizado o $\Delta\delta^{13}C$, considerado um indicador geoquímico de paleoprodutividade.

Os índices de paleoprodutividade baseados em cocolitoforídeos (Figura 29, Figura 30 e Figura 31) indicaram que, ao final dos MIS 5d, 5b e 4, houve uma maior estratificação da camada superior da coluna d'água. Isto pode ter limitado a produtividade primária nesses períodos, sendo observados valores de PP e RN mais baixos (QUADROS, 2017). Durante o MIS 3 foram observados valores relativamente mais altos de PP e RN, indicando um aumento de produtividade neste período. No MIS

2 foi observada, novamente, a redução dos valores de PP e RN, indicando uma maior estratificação da coluna d'água com menor produtividade (QUADROS, 2017).

Em um estudo na Bacia de Campos foi encontrada uma forte correlação positiva entre PP e RN e o aporte continental e uma correlação negativa com %CaCO₃ (COSTA et al., 2016). Considerou-se que o maior aporte continental observado na Bacia de Campos teria aumentado a turbidez, desfavorecendo o desenvolvimento de *Florisphaera profunda*, e servido como fonte de nutrientes para espécies indicadoras de maior produtividade. No entanto, esse padrão não foi observado para a região estudada da Bacia de Santos. Atribuiu-se essa diferença de produtividade entre as duas bacias ao fato de apresentarem características geográficas e oceanográficas diferentes (QUADROS, 2017).

A razão entre as espécies *G. bulloides*/*G. ruber* é comumente utilizada como indicador de paleoprodutividade. Isso se deve à abundância de *G. bulloides* ser maior durante períodos de alta produtividade fitoplanctônica, assim como em condições de ressurgência, enquanto *G. ruber* tem preferência por ambientes de água quente e oligotróficos. Ao trabalhar com este tipo de razão é necessário levar em consideração o grau de susceptibilidade das espécies à dissolução (BERGER, 1970), nesse caso ambas as espécies são consideradas susceptíveis à dissolução, ainda que a sensibilidade de *G. ruber* seja um pouco maior que a de *G. bulloides* (SAUTTER; THUNELL, 1991).

Dentre os fatores que podem afetar esta razão destacam-se a variação de temperatura, uma vez que *G. ruber* está associada a águas mais quentes, e o aumento na produtividade primária, influenciando a abundância relativa de *G. bulloides*. Além disso, variações no padrão de circulação também poderiam levar a alterações na abundância relativa destas espécies. *G. ruber* é uma espécie simbiótica, portanto desenvolve-se melhor em regiões com baixa turbidez e que favoreça a atividade fotossintética dos simbiontes, enquanto a *G. bulloides* não tem associação com simbiontes, de modo que acaba sendo favorecida em ambientes com maior produtividade primária, portanto maior disponibilidade de alimentos (ORTIZ et al., 1995; ABRANTES et al., 2002; MEGGERS et al., 2002, TOLEDO et al., 2007). Uma vez que *G. bulloides* apresenta uma associação clara com ambientes de alta produtividade,

razão *G. bulloides*/*G. ruber* pode ser utilizada como indicativo de períodos de alta produtividade (TOLEDO, 2007).

De forma geral, a razão *G. bulloides*/*G. ruber* apresentou maiores valores no final do MIS 6, 5e, 5c e no final do MIS 3 (Figura 29Figura 30Figura 31) para os três testemunhos. Entre o final do MIS 5c, MIS 5b, 5a, 4, 2 e 1 foram observados valores relativamente mais baixos dessa razão. Estas variações corroboram com as alterações observadas através dos índices PP e RN para cocolitoforídeos. Apesar de estas variações estarem relacionadas à paleoprodutividade, elas também podem estar refletindo variações oceanográficas. Toledo et al. (2007) observaram que durante períodos mais quentes havia menor razão *G. bulloides*/*G. ruber*, enquanto os períodos de entradas de águas frias e ricas em nutrientes apresentaram razão *G. bulloides*/*G. ruber* maior. Esse padrão não foi observado no presente estudo. A partir dos dados de temperatura da superfície do oceano (SST – *Sea Surface Temperature*) (SANTOS et al., 2017) para o testemunho KF-20, observou-se que os períodos com maiores valores de SST ocorreram durante o MIS 5e, 5c, início do 5a, 4 e, a partir da metade do MIS 3, há uma tendência de aumento de temperatura até o MIS 1.

Por estar associada a regiões de alta produtividade *G. bulloides* apresenta abundância relativa maior em regiões de ressurgência. Em um estudo comparando as duas últimas transições glacial/interglacial (LESSA et al., 2017) observou-se um aumento dessa razão durante os MIS 5e e 5c para o testemunho KF-20, também se notou maior diferença de paleotemperaturas obtidas a partir da técnica de análogos modernos (MAT - *Modern Analog Technique*) para as profundidades de 10 m e 100 m. Esse conjunto de informações levou à interpretação de que durante o MIS 5e e 5c teria havido uma ressurgência nesta região, possibilitando o aumento em abundância relativa de *G. bulloides*, apesar das condições de temperatura em superfície permanecerem mais altas, contrariando a relação entre maiores temperaturas e a abundância de *G. ruber* para essa região específica. Contudo, essa alteração não foi observada para a última terminação glacial (TOLEDO et al., 2008; LESSA et al., 2017).

Outro indicador micropaleontológico de produtividade utilizado foi o BFAR. Uma vez que os foraminíferos bentônicos alimentam-se a partir da matéria orgânica que chega ao fundo, o aumento da taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos no

sedimento seria indicativo de um maior aporte de matéria orgânica para o sedimento, implicando, conseqüentemente, em uma maior produtividade em superfície (SCHMIEDL; MACKENSEN, 1997; GUICHARD et al., 1999; OHKUSHI et al., 2000; ZHANG et al., 2007; NAGAI et al., 2010; DIESTER-HAASS et al., 2011).

De forma geral, foram observados maiores valores de BFAR para os três testemunhos (Figura 35) durante os MIS 6, 5c, 5b, 5a, 4 e 2 e os menores valores durante os MIS 5e, 5d e 3. Isso está de acordo, de forma ampla, com o entendimento de que o fluxo de matéria orgânica para o sedimento foi maior durante os períodos glaciais do que durante os interglaciais, como observado em um estudo prévio para o testemunho KF-18 (DE ALMEIDA, 2015). A partir desses dados inferiu-se que a produtividade em superfície deve ter sido maior durante o final do MIS 6 e com uma intensidade menor durante os MIS 3 e 2 (DE ALMEIDA, 2015).

A curva de BFAR apresentou comportamento semelhante ao de número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento; também foi observada uma boa semelhança com as curvas de PP, RN e razão *G. bulloides*/*G. ruber* (Figura 35).

Já o $\Delta\delta^{13}C$ apresentou um comportamento semelhante a esses outros indicadores para o testemunho KF-18. No entanto, para o testemunho KF-20 a maior semelhança foi com a curva da razão $C_{org}/CaCO_3$ (Figura 27), apesar de que durante o MIS 6 e 5 há uma concordância entre a curva de $\Delta\delta^{13}C$ com a razão *G. bulloides*/*G. ruber* e a partir do MIS 4 até o MIS 1 essa concordância passa a ser maior com os dados de PP e RN (Figura 31).

Dentre os possíveis mecanismos que podem influenciar a produtividade na Bacia de Santos, foi proposto o aporte de nutrientes oriundos da pluma do Rio da Prata (DE ALMEIDA et al., 2015). Nas condições atuais a pluma do Rio da Prata estende-se sobre a plataforma continental, sendo a variabilidade da pluma controlada pelo regime de ventos ao longo da costa (PIOLA et al., 2005). No entanto, postulou-se que durante períodos glaciais, com a diminuição do nível do mar e uma porção da plataforma continental submersa mais estreita, esta pluma poderia adentrar a Bacia de Santos (PIVEL et al., 2013). Há evidências sedimentológicas da contribuição da pluma do Rio da Prata para a Bacia de Santos desde o Oligoceno (COBBOLD et al., 2001). A entrada dessa pluma na plataforma continental é considerada um dos mecanismos de

enriquecimento de nutrientes na zona fótica (GAETA; BRANDINI, 2006), levando a uma maior produtividade em superfície e ao aumento do fluxo de matéria orgânica para o sedimento (PIVEL et al., 2013).

Outro mecanismo que poderia influenciar no aumento da produtividade seria a ressurgência a partir dos meandramentos da CB (DE ALMEIDA et al., 2015; QUADROS, 2017), principal mecanismo responsável pela entrada de ACAS na plataforma continental durante o inverno (CAMPOS et al., 2000). Combinado entre os meandramentos da BC e o transporte de Ekman que ocorre ao longo da costa, principalmente durante o verão, seriam mecanismos físicos capazes de romper a barreira gerada pela termoclina, de modo a permitir a presença da ACAS (massa de água mais rica em nutrientes que a AT) em camadas mais superficiais da coluna d'água, o que teria o efeito de aumentar a produtividade (GAETA; BRANDINI, 2006). Durante os períodos glaciais, com o nível do mar mais baixo, estes processos teriam ocorrido mais próximos à área de estudo, o que explicaria um possível aumento do fluxo de matéria orgânica para o fundo oceânico.

É provável que uma combinação destes mecanismos tenha contribuído para o aumento da produtividade primária responsável por fornecer matéria orgânica para o sedimento na região estudada. Contudo, qualquer matéria orgânica que chegue ao fundo oceânico pode influenciar o ecossistema bentônico, no entanto apenas a matéria orgânica produzida nas águas de superfície é indicativa da real paleoprodutividade da região (GUICHARD et al., 1999; DE ALMEIDA et al., 2015).

Em diversas regiões oceânicas a disponibilidade de nutrientes é um fator limitante para a produtividade primária, de tal forma que a reconstrução de paleonutrientes pode auxiliar em estudos de paleoprodutividade (COLLING, 2001). Alguns estudos consideraram que disponibilidade de nutrientes em superfície seja um potencial fator de controle secundário sobre foraminíferos (BARKER; ELDERFIELD 2002; SPERO et al. 1997), afetando especificamente a formação de suas carapaças. Outro estudo levantou a hipótese de os nutrientes influenciarem de forma mais direta os foraminíferos planctônicos com simbioses (BEER; SCHIEBEL; WILSON, 2010a), uma vez que limitariam a atividade fotossintética dos simbioses. A disponibilidade de

alimento também é um fator ecológico importante para os foraminíferos planctônicos e que pode estar indiretamente relacionado à distribuição de nutrientes.

Dentre os indicadores utilizados para o estudo de nutrientes, encontra-se o $\delta^{15}N$ da matéria orgânica (ALTABET; FRANCOIS, 1994; FARRELL et al., 1995). De forma simplificada, em uma situação em que há alta disponibilidade de nutrientes, com relação à capacidade de assimilação pelo fitoplâncton, ocorre uma incorporação preferencial do ^{14}N , fazendo com que a matéria orgânica tenha valores menores de $\delta^{15}N$. Quando é necessário um melhor aproveitamento dos nutrientes disponíveis por parte do fitoplâncton, esta passa a utilizar mais ^{14}N , aumentando o $\delta^{15}N$ da matéria orgânica. Porém, ao utilizar este indicador é necessário levar em consideração que a relação entre utilização de nutrientes e produtividade não é uma relação direta, além do que variações da razão isotópica do reservatório oceânico podem ter ocorrido ao longo do tempo (PAYTAN, 2007).

Considerando apenas o efeito do reservatório de nutrientes (sua disponibilidade para a assimilação do fitoplâncton) observamos que no testemunho KF-20 (Figura 27) os menores valores de $\delta^{15}N$ ocorreram um pouco antes do final do MIS 6, na transição do MIS 5a/4, mantendo-se mais baixo durante a primeira metade do MIS 4, e durante os MIS 5d, 5b e 2. Estes períodos coincidem com uma menor produtividade e maior estratificação da coluna d'água de acordo com o observado pelos índices PP e RN (QUADROS, 2017). Eles também estão de acordo com os valores mínimos de $\Delta\delta^{13}C$ (Figura 31).

Com base nos indicadores de produtividade, foi possível inferir que durante os eventos de dissolução do MIS 5d, 5b e 4, observados na Bacia de Santos, a produtividade foi relativamente baixa, comparada a outros períodos em que não há evidências de dissolução. Dessa forma, não parece que a produtividade tenha sido um dos fatores causadores dos eventos de dissolução, apesar de não ser possível afirmar que não houve influência, ainda que em menor grau, da produtividade na preservação ou dissolução do carbonato.

Figura 35: Gráficos dos indicadores de paleoprodutividade para os três testemunhos KF-16 (verde), KF-18 (azul) e KF-20 (vermelho): F) estimativa de paleoprodutividade a partir de cocolitoforídeos (PP - $g\ C\ m^{-2}\ ano^{-1}$); E) razão nutriclina (RN); D) razão *G. bulloides*/*G. ruber*; C) paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$; B) taxa de acumulação de foraminíferos bentônicos (BFAR); e A) número de foraminíferos bentônicos por grama de sedimento. Todos os indicadores de produtividade foram posicionados de tal forma que para baixo indicam maior produtividade e para cima menor produtividade, exceto pela paleoprodutividade a partir de $\Delta\delta^{13}C$ cujos valores próximos a zero indicam baixa produtividade e valores mais distantes do zero (positivos ou negativos) indicam maior produtividade. Os estágios isotópicos marinhos (MIS) estão delimitados pelas faixas coloridas e encontram-se identificados na parte superior do gráfico.

7.3 Variações oceanográficas relacionados aos eventos de dissolução

Existem três processos que poderiam levar a um aumento de dissolução do carbonato no fundo: 1) uma lisoclina mais rasa; 2) a entrada de uma massa de água mais corrosiva; e 3) um aumento da oxidação da matéria orgânica que libera CO_2 para a massa d'água de fundo, deixando o ambiente mais corrosivo ao carbonato. Além dos efeitos causados pelos processos acima listados, também ocorrem variações na preservação/dissolução do carbonato em função de possíveis variações de tendências globais.

Em maior ou menor grau, todos os sedimentos pelágicos são afetados pela dissolução supra-lisoclina, contudo o registro deixado no sedimento nessas condições é fraco quando comparado à dissolução do carbonato abaixo da lisoclina (FRENZ; HENRICH, 2007). A lisoclina da calcita atualmente está associada à profundidade de transição entre a APAN e a AAF (BERGER, 1968). Porém, durante o UGM observou-se que a lisoclina esteve em torno de 1000m mais rasa para o Atlântico Sul (DITTERT et al., 1999; FRENZ; HENRICH, 2007).

A dissolução supra-lisoclina, ocorrida onde as águas ainda são supersaturadas com relação ao íon carbonato, é atribuída, principalmente, à oxidação da matéria orgânica que, por sua vez, aumenta a concentração de pCO_2 na água de fundo levando à dissolução do carbonato (EMERSON; BENDER, 1981; ARCHER; MAIER-REIMER, 1994; FRENZ; HENRICH, 2007). Esse tipo de dissolução foi mais observado em regiões de alta produtividade primária (ANDREA N.A. VOLBERS et al., 2002; VOLBERS; HENRICH, 2002; FRENZ et al., 2005).

Outro fator que influencia a dissolução do carbonato é o grau de saturação do carbonato na água intersticial (SIGMAN; BOYLE, 2000). Alguns estudos indicaram que o aumento da produtividade primária, e consequentemente do aporte de matéria orgânica para o fundo oceânico, em conjunto com uma lisoclina mais rasa, poderiam levar a um aumento da dissolução do carbonato (THUNELL, 1976a). Foi considerado que um dos fatores que leva a uma lisoclina mais rasa é justamente o aumento na produtividade, como pode ser observado em regiões mais costeiras e áreas de

ressurgência (BERGER, 1970), o que levaria a uma dissolução em profundidades de lâmina d'água mais rasas.

No entanto, não há evidências de que a lisoclina da calcita tenha atingido profundidades tão rasas quanto as dos testemunhos aqui estudados durante o último ciclo glacial. Um estudo prévio com o testemunho KF-18 (GONZALES et al., 2017) indicou que, durante os períodos glaciais dos últimos ~800 mil anos, a lisoclina da aragonita, mais rasa que a lisoclina da calcita, pode ter ficado mais rasa a ponto dos testemunhos aqui estudados se encontrarem dentro da mesma. Isso poderia ser a razão da baixa abundância do foraminífero bentônico *Hoeglundina elegans* observada durante os MIS 5d, 5b, 4 e 2 (Figura 24), acompanhada por baixos graus de preservação durante os mesmos períodos.

Por outro lado, a oxidação da matéria orgânica nos sedimentos também pode levar à dissolução do carbonato, o que levaria a um posicionamento equivocado da profundidade da lisoclina se baseada apenas na dissolução do carbonato (VOLBERS; HENRICH, 2002). A mesma ressalva precisa ser feita ao interpretar dados de $\delta^{13}C_{bentônico}$ obtido a partir de espécies com habito de vida infaunal, uma vez que a diminuição de $\delta^{13}C$ nestas espécies pode ser em função da oxidação da matéria orgânica.

No Golfo do México a matéria orgânica chega tanto por aporte continental quanto pela produtividade em superfície. Conforme ocorre a oxidação da matéria orgânica há um aumento na corrosividade da água para o carbonato, o que pode ser observado através de eventos de dissolução. Uma vez que os eventos de dissolução são observados em todas as profundidades de lâmina d'água é improvável que ela seja atribuída à dissolução pela massa de água de fundo. No entanto, ela pode ser induzida por uma lisoclina mais rasa em conjunto com a decomposição da matéria orgânica, sendo que pode haver um maior aporte de matéria orgânica durante os períodos glaciais quando o nível do mar está mais baixo (THUNELL, 1976a).

Contudo, no presente estudo, não foram observadas evidências de que houve um aumento significativo do aporte de matéria orgânica para o fundo oceânico. Pelo contrário, tanto os dados de paleoprodutividade, para os três testemunhos (Figura 35), quanto os dados geoquímicos para o testemunho KF-20 (Figura 26Figura 27) indicaram

uma diminuição da produtividade durante os eventos de dissolução dos MIS 4, 5d e 5b. No entanto, esses eventos coincidiram com o aumento do aporte de sedimento não-carbonático para os três testemunhos (Figura 28), que poderia estar trazendo matéria orgânica de outra região. Ainda assim, a assinatura isotópica do carbono orgânico e a razão COT/NOT para o testemunho KF-20 (Figura 26Figura 27) são indicativos de uma matéria orgânica marinha, e não de origem continental. Dessa forma, resta-nos explorar um último fator que poderia influenciar na dissolução do carbonato: a mudança de proveniência de massas d'água (norte ou sul).

Neste estudo estamos considerando proveniência de massa d'água (norte ou sul) com base nos dados de $\delta^{13}C$ em foraminíferos bentônicos, conforme os trabalhos de Boyle e Keigwin, 1987; Duplessy et al, 1988; Scrnthein et al., 1994 e Waelbroeck et al., 2011. Porém, estudos mais recentes (Howe et al., 2017, 2018), através de dados de ϵNd , sugerem não ter ocorrido mudança na proporção das massas d'água de diferentes origens entre o Heinrich 1 (HS1) e o último máximo glacial, apesar da pronunciada excursão para valores menores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ durante o HS1. Estes autores sugerem que os valores mais negativos do $\delta^{13}C_{bentônico}$ nos últimos 25 mil anos no Atlântico Sul teriam sido causados pela acumulação de matéria orgânica oxidada, ao invés de uma menor intensidade da AMOC.

Deste modo, como não existem dados de ϵNd para as idades mais antigas que 25 mil anos na área de estudo, optou-se por seguir, no presente estudo, a interpretação clássica de origem de massas d'água com base em $\delta^{13}C_{bentônico}$, embora estejamos cientes de que algum grau de incerteza pode estar presente.

A circulação profunda do Atlântico Sul foi diferente durante os períodos glaciais do Quaternário tardio, em comparação com o presente (DUPLESSY et al., 1988a). Através de dados de $\delta^{13}C$ em foraminíferos bentônicos inferiu-se que as águas profundas de origem sul foram um fator importante na circulação global durante o Último Máximo Glacial (UMG) (CURRY, 1988; CURRY et al., 1988; DUPLESSY et al., 1988a; OPPO; HOROWITZ, 2000; CURRY; OPPO, 2005). Essas águas profundas de origem sul (Antártica) estavam sobrepostas pelo análogo glacial da APAN, a Água Glacial Intermediária do Atlântico Norte, que chegava a uma latitude de 28°S e profundidade de até 1500 m (OPPO; HOROWITZ, 2000). Essa alteração no padrão de

circulação alterou o padrão de deposição do carbonato, uma vez que aumentou a cobertura da água de origem sul, mais corrosiva ao carbonato, sobre o assoalho oceânico (DITBERT; HENRICH, 2000; HODELL; CHARLES; SIERRO, 2001).

No presente estudo observamos, através de dados de $\delta^{13}C_{bentônico}$ (Figura 25) para os três testemunhos, que houve uma diminuição nos valores deste parâmetro durante os eventos de dissolução do MIS 5d, 5b e 4. Existem duas possíveis explicações para esta observação: 1) um aumento de produtividade primária durante estes períodos, ou 2) a entrada de uma massa d'água de origem sul, que seria mais corrosiva ao carbonato.

Uma vez que foi descartada a possibilidade da diminuição no valor de $\delta^{13}C_{bentônico}$ ser oriundo de uma maior oxidação da matéria orgânica proveniente de um aumento de produtividade regional durante estes períodos, resta-nos considerar que durante os eventos de dissolução ocorreu uma alteração no padrão de circulação das massas d'água profundas.

Diversos estudos se propuseram a reconstruir a profundidade da lisoclina durante o último máximo glacial (CURRY; LOHMANN, 1986; VAN KREVELD et al., 1995; SIGMAN; MCCORKLE; MARTIN, 1998; FRENZ; HENRICH, 2007). Ao comparar registros de dissolução do carbonato do Holoceno com dados do UGM observou-se que, durante o UGM, houve uma redução na produção de APAN, dando oportunidade para que ocorresse a expansão da massa d'água de origem sul, mais corrosiva ao carbonato (DUPLESSY et al., 1988b; OPPO; HOROWITZ, 2000). Esse processo resultou em um registro sedimentar com sinais de dissolução do carbonato semelhantes aos observados durante o Holoceno em profundidades abaixo da lisoclina (FRENZ; HENRICH, 2007).

Alguns estudos que observaram variações de $\delta^{13}C_{bentônico}$ e Ca/Cd atribuíram estas mudanças a variações do domínio de massas d'água sob a região estudada, variando entre a APAN e a AAF (CURRY et al., 1988; DUPLESSY et al., 1988b; DITBERT et al., 1999; OPPO; HOROWITZ, 2000; CURRY; OPPO, 2005). Esta interpretação foi corroborada por dados de dissolução do carbonato, os quais também refletiram alterações e estão associados à redistribuição do sistema carbonato.

De forma semelhante, foi observado nos três testemunhos do presente estudo um aumento do IF (Figura 33), que parece estar associado ao momento de transição entre valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ mais altos para valores mais baixos (Figura 25). Também se observou uma boa correlação visual com a diminuição de tamanho de grão associado a fração $> 150 \mu m$ (Figura 15Figura 16Figura 17Figura 18) e os indicadores de dissolução de espécies resistentes (ERD e BDI) (Figura 33). Considerando que os valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ estejam associados a uma mudança de massas d'água, esta seria a fase de mistura entre as mesmas.

Observou-se, ainda, um aumento nos valores da razão B/P (Figura 33) ao mesmo tempo em que foram observados os valores mínimos de $\delta^{13}C_{bentônico}$ (Figura 25). Sugere-se que houve a entrada de uma massa d'água de origem sul, mais corrosiva ao carbonato, que teria causado uma dissolução seletiva, favorecendo a preservação dos foraminíferos bentônicos, isso é corroborado pelo aumento na razão $C_{org}/CaCO_3$ (Figura 28). Dessa forma, o mecanismo mais provável de estar atuando para o aumento da razão B/P seria a entrada de uma massa d'água de origem sul, mais corrosiva ao carbonato.

Böhm et al., (2015), baseado em valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$, do testemunho KF-20, propôs que a AMOC esteve intensificada, em seu modo quente, durante os MIS 5 e 3, exceto pelo MIS 5b. Dessa forma, a atividade de convecção das águas profundas no Atlântico Norte seria completa e a APAN alcançaria as grandes profundidades do Atlântico Sul. Durante os MIS 6, 5d, 5b, 4 e 2 a AMOC estaria enfraquecida, ou no seu modo frio, não havendo a formação da APAN no norte ou sua formação ocorrendo em menor intensidade de modo que essa massa d'água não alcançasse as maiores profundidades do Atlântico Sul.

Os indicadores de dissolução (Figura 33) corroboram o padrão acima descrito. Dessa forma, consideramos que durante os eventos de dissolução do MIS 4, 5b e 5d (em menor grau) a Bacia de Santos esteve sob a influência de massas de água de origem sul devido ao enfraquecimento da AMOC.

8) Conclusão

Através desse estudo foi possível identificar três eventos de dissolução ocorridos durante os MIS 5d, 5b e 4 na Bacia de Santos (Figura 33). Estes eventos ocorreram simultaneamente nos três testemunhos, indicando que não foram eventos pontuais, mas sim eventos de maior escala, que afetaram a Bacia de Santos. Observou-se ainda, que estes três eventos coincidem com a entrada de uma massa d'água de origem sul (mais corrosiva ao carbonato) na região, indicado a partir da variação de $\delta^{13}C_{bentônico}$. Atualmente esta região está sob a influência de uma massa de água de origem norte, APAN (menos corrosiva ao carbonato).

Os diferentes indicadores de dissolução utilizados possibilitaram a identificação dos eventos de dissolução, porém, com diferenças de sensibilidade entre si. Esses indicadores foram divididos em três categorias: os que são sensíveis aos picos dos eventos de dissolução (tamanho de grão, $\%CaCO_3$ nas diferentes frações, razão B/P e SBW); os que são sensíveis ao início dos eventos de dissolução (ρA , ERD, BDI e IF); e os que apresentaram resultados inconclusivos (CEX', índice Broecker/Clark e índice Chiu/Broecker).

Foi possível observar um padrão quanto à sequência em que alguns dos indicadores de dissolução sofrem alterações. O primeiro indicador a sofrer alteração foi a razão de espécies resistentes à dissolução (ERD e BDI). Em seguida, observou-se um aumento no índice de fragmentação (IF), normalmente iniciando-se um pouco depois do aumento do ERD e BDI. Por último, observamos o aumento na razão B/P, sendo que essa iniciou-se próxima ao final da alteração observada quanto ao aumento de ERD. O aumento do IF também ocorreu concomitantemente ao aumento da razão B/P, porém terminou antes que o aumento da razão B/P.

O aumento no aporte de sedimentos não-carbonáticos, para os três testemunhos, durante os eventos de dissolução também foi observado, e pode ser um indicador importante com relação aos processos de dissolução, uma vez que esses sedimentos podem servir como carreadores para a matéria orgânica. Esse aumento no aporte de sedimentos não-carbonáticos coincide com o aumento relativo do C_{org} em relação ao $CaCO_3$, observado para o testemunho KF-20 através da razão $C_{org}/CaCO_3$.

Contudo, não foi possível, através dos métodos empregados nesse trabalho, determinar a origem desse sedimento não-carbonático, nem seus mecanismos de transporte até a região de estudo.

Os indicadores de paleoprodutividade de superfície (PP, RN e razão *G. bulloides*/*G. ruber*) não indicam um aumento de produtividade primária durante os eventos de dissolução, enquanto os indicadores de paleoprodutividade de águas de fundo (BFAR e $\Delta\delta^{13}C$) sugerem um aumento da matéria orgânica que chega ao fundo, representada pelo aumento da acumulação e oxidação da matéria orgânica no fundo oceânico, durante os eventos de dissolução registrados.

Desta forma, com base nos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que:

- 1) Os testemunhos utilizados para o presente estudo sempre estiveram acima da profundidade da lisoclina, mesmo com uma lisoclina mais rasa para o Atlântico Sul durante o último máximo glacial. Além disso, observou-se uma pior preservação do carbonato períodos de domínio de uma massa d'água de origem sul, sendo observada uma melhora na preservação do carbonato na região sob a APAN. Dessa forma, descartamos a hipótese de que os eventos de dissolução observados na Bacia de Santos ao longo do último ciclo glacial ocorreram em função de uma lisoclina mais rasa.
- 2) Há ainda dois outros processos que poderiam levar a um aumento na dissolução: a entrada de uma massa de água de origem sul, mais corrosiva ao carbonato, ou o aumento do fluxo de matéria orgânica para o sedimento e sua subsequente oxidação. Observou-se que os eventos de dissolução mais intensos (MIS 5d, 5b e 4) estiveram associados a uma entrada de massa de água de origem sul enquanto o mais moderado (MIS 3) pode estar associado a um aumento de produtividade primária.
- 3) Dos processos que podem levar a uma maior dissolução/preservação do carbonato (produtividade, aporte continental, grau de saturação do íon carbonato na água de fundo, mudança de massa de água) para a Bacia de Santos, podemos inferir que o que teve a maior contribuição ao longo do último ciclo glacial foi a entrada de uma massa d'água de sul mais corrosiva ao carbonato,

conforme foi indicado pela maioria dos índices de dissolução estudados em conjunto com o $\delta^{13}C_{bentônico}$. Essa entrada de massa d'água de origem sul não foi observada para o UGM, no entanto, nesse período foram encontrados valores de $\delta^{13}C_{bentônico}$ similares aos observados durante o MIS 5d, 5b e 4. Diferentemente do observado nesses três períodos, os índices de dissolução não apresentaram alterações significativas durante o UMG, o que nos leva a crer que outros processos atuaram durante esse período para causar a redução observada de $\delta^{13}C_{bentônico}$.

- 4) Os eventos de dissolução aqui observados na Bacia de Santos durante os MIS 5d, 5b e 4 são pouco estudados e os processos que levaram a essa dissolução são pouco conhecidos. Se nossa hipótese de que esses eventos foram causados pela entrada de uma massa d'água de sul durante esses períodos estiver correta, isso implica em uma diminuição da intensidade da AMOC que permitiria uma maior intensidade de águas de origem sul.

9) Referências bibliográficas

- ALBUQUERQUE, A. L. S.; BELÉM, A. L.; ZULUAGA, F. J. B.; CORDEIRO, L. G. M.; MENDOZA, U.; KNOPPERS, B. A.; GURGEL, M. H. C.; MEYERS, P. A.; CAPILLA, R. Particle Fluxes and Bulk Geochemical Characterization of the Cabo Frio Upwelling System in Southeastern Brazil: Sediment Trap Experiments between Spring 2010 and Summer 2012. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 2, p. 601–620, jun. 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0001-37652014000200601&lng=en&tlng=en>.
- ALDRIDGE, D.; BEER, C. J.; PURDIE, D. A. Calcification in the planktonic foraminifera *Globigerina bulloides* linked to phosphate concentrations in surface waters of the North Atlantic Ocean. **Biogeosciences**, v. 9, n. 5, p. 1725–1739, 2012.
- ANDERSEN, K. K.; AZUMA, N.; BARNOLA, J.-M.; BIGLER, M.; BISCAYE, P.; CAILLON, N.; CHAPPELLAZ, J.; CLAUSEN, H. B.; DAHL-JENSEN, D.; FISCHER, H.; FLÜCKIGER, J.; FRITZSCHE, D.; FUJII, Y.; GOTO-AZUMA, K.; GRØNVOLD, K.; GUNDESTRUP, N. S.; HANSSON, M.; HUBER, C.; HVIDBERG, C. S.; JOHNSEN, S. J.; JONSELL, U.; JOUZEL, J.; KIPFSTUHL, S.; LANDAIS, A.; LEUENBERGER, M.; LORRAIN, R.; MASSON-DELMOTTE, V.; MILLER, H.; MOTOYAMA, H.; NARITA, H.; POPP, T.; RASMUSSEN, S. O.; RAYNAUD, D.; ROTHLISBERGER, R.; RUTH, U.; SAMYN, D.; SCHWANDER, J.; SHOJI, H.; SIGGARD-ANDERSEN, M.-L.; STEFFENSEN, J. P.; STOCKER, T.; SVEINBJÖRNSDÓTTIR, A. E.; SVENSSON, A.; TAKATA, M.; TISON, J.-L.; THORSTEINSSON, T.; WATANABE, O.; WILHELMS, F.; WHITE, J. W. C. High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. **Nature**, v. 431, p. 147–151, 2004.
- ANDERSON, D. M.; LEE, K. E. **PALEOCEANOGRAPHY | Paleocceanography An Overview** Elsevier, , 2013. . (Nota t?cnica).
- ANDREA N.A. VOLBERS, R. H.; VOLBERS, A. N. A.; HENRICH, R.; ANDREA N.A. VOLBERS, R. H.; VOLBERS, A. N. A.; HENRICH, R. Late Quaternary variations in calcium carbonate preservation of deep-sea sediments in the northern Cape Basin: Results from a multiproxy approach. **Marine Geology**, v. 180, n. 1–4, p. 203–220, 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Ruediger_Henrich/publication/37926880_Present_water_mass_calcium_carbonate_corrosiveness_in_the_eastern_South_Atlantic_inferred_from_ultrastructural_breakdown_of_Globigerina_bulloides_in_surface_sediments/links/5450f76>. Acesso em: 20 set. 2017.
- ARCHER, D.; KHESHGI, H.; AROON; MAIER-REIMER, E. Multiple timescales for neutralization of fossil fuel CO₂. **Geophysical Research Letters**, v. 24, n. 4, p. 405–408, 1997.
- ARCHER, D.; MAIER-REIMER, E. Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO₂ concentration. **Nature**, v. 367, p. 260–263, 20 jan. 1994.

Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/367260a0>>.

ARRHENIUS, G. Sediment cores from the east Pacific: Swedish Deep-Sea Expedition 1947-1948. **Reports**, v. 5, n. 1, p. 227p, 1952.

AUFFRET, G.; ZARAGOSI, S.; DENNIELOU, B.; CORTIJO, E.; ROOIJ, V.; D., G.; F., P.; C., E.; F., S.; M. Terrigenous oxes at the Celtic margin during the last glacial cycle. **Marine Geology**, v. 3121, p. 1–30, 2002.

BARBANTE, C.; BARNOLA, J.-M.; BECAGLI, S.; BEER, J.; BIGLER, M.; BOUTRON, C.; BLUNIER, T.; CASTELLANO, E.; CATTANI, O.; CHAPPELLAZ, J.; DAHL-JENSEN, D.; DEBRET, M.; DELMONTE, B.; DICK, D.; FALOURD, S.; FARIA, S.; FEDERER, U.; FISCHER, H.; FREITAG, J.; FRENZEL, A.; FRITZSCHE, D.; FUNDEL, F.; GABRIELLI, P.; GASPARI, V.; GERSONDE, R.; GRAF, W.; GRIGORIEV, D.; HAMANN, I.; HANSSON, M.; HOFFMANN, G.; HUTTERLI, M. A.; HUYBRECHTS, P.; ISAKSSON, E.; JOHNSEN, S.; JOUZEL, J.; KACZMARSKA, M.; KARLIN, T.; KAUFMANN, P.; KIPFSTUHL, S.; KOHNO, M.; LAMBERT, F.; LAMBRECHT, A. A.; LAMBRECHT, A. A.; LANDAIS, A.; LAWER, G.; LEUENBERGER, M.; LITTOT, G.; LOULERGUE, L.; LÜTHI, D.; MAGGI, V.; MARINO, F.; MASSON-DELMOTTE, V.; MEYER, H.; MILLER, H.; MULVANEY, R.; NARCISI, B.; OERLEMANS, J.; OERTER, H.; PARRENIN, F.; PETIT, J.-R.; RAISBECK, G.; RAYNAUD, D.; RÖTHLISBERGER, R.; RUTH, U.; RYBAK, O.; SEVERI, M.; SCHMITT, J.; SCHWANDER, J.; SIEGENTHALER, U.; SIGGAARD-ANDERSEN, M.-L.; SPAHNI, R.; STEFFENSEN, J. P.; STENNI, B.; STOCKER, T. F.; TISON, J.-L.; TRAVERSI, R.; UDISTI, R.; VALERO-DELGADO, F.; VAN DEN BROEKE, M. R.; VAN DE WAL, R. S. W.; WAGENBACH, D.; WEGNER, A.; WEILER, K.; WILHELMS, F.; WINTHER, J.-G.; WOLFF, E.; EPICA, C. M. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. **Nature**, v. 444, n. 7116, p. 195–198, 2006. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nature05301>>.

BARKER, S. **PALEOCEANOGRAPHY, PHYSICAL AND CHEMICAL PROXIES | Dissolution of Deep-Sea Carbonates** Elsevier B.V., , 2013. . (Nota técnica).

BARKER, S.; DIZ, P.; VAUTRAVERS, M. J.; PIKE, J.; KNORR, G.; HALL, I. R.; BROECKER, W. S. Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation. **Nature**, v. 457, n. 7233, p. 1097–1102, 26 fev. 2009. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nature07770>>.

BARKER, S.; ELDERFIELD, H. Foraminiferal Calcification Response to Glacial-Interglacial Changes in Atmospheric CO₂. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 833–836, 2 ago. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1072815>>.

BARKER, S.; KIEFER, T.; ELDERFIELD, H. Temporal changes in North Atlantic circulation constrained by planktonic foraminiferal shell weights. **Paleoceanography**, v. 19, n. 3, p. n/a-n/a, set. 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2004PA001004>>.

BAUMANN, K. H.; CEPEK, M.; KINKEL, H. Coccolithophores as Indicators of Ocean

- Water Masses, Surface-Water Temperature, and Paleoproductivity - Examples from the South Atlantic. In: FISCHER, G.; WEFER, G. (Ed.). **Use of Proxies in Paleooceanography Examples from the South Atlantic**. 1st. ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999. p. 117–144.
- BEAUFORT, L.; DE GARIDEL-THORON, T.; MIX, A. C.; PISIAS, N. G. ENSO-like forcing on oceanic primary production during the late pleistocene. **Science**, v. 293, n. 5539, p. 2440–2444, 2001.
- BEER, C. J.; SCHIEBEL, R.; WILSON, P. A. Technical note: On methodologies for determining the size-normalised weight of planktic foraminifera. **Biogeosciences**, v. 7, n. 7, p. 2193–2198, 2010a. Disponível em: <www.biogeosciences.net/7/2193/2010/>. Acesso em: 26 maio. 2017.
- BEER, C. J.; SCHIEBEL, R.; WILSON, P. A. Testing planktic foraminiferal shell weight as a surface water [CO₃²⁻] proxy using plankton net samples. **Geology**, v. 38, n. 2, p. 103–106, 2010b.
- BELEM, A. L.; CASTELAO, R. M.; ALBUQUERQUE, A. L. Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. **Geophysical Research Letters**, v. 40, n. 7, p. 1362–1366, 2013.
- BEREITER, B.; LUTHI, D.; SIEGRIST, M.; SCHUPBACH, S.; STOCKER, T. F.; FISCHER, H. Mode change of millennial CO₂ variability during the last glacial cycle associated with a bipolar marine carbon seesaw. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 25, p. 9755–9760, 2012. Disponível em: <<http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1204069109>>.
- BERGER, W. .; DIESTER-HAASS, L. Paleoproductivity: The benthic/planktonic ratio in foraminifera as a productivity index. **Marine Geology**, v. 81, n. 1–4, p. 15–25, jun. 1988. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002532278890014X>>.
- BERGER, W. H. Planktonic Foraminifera: selective solution and paleoclimatic interpretation. **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**, v. 15, n. 1, p. 31–43, 1 fev. 1968. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011747168900272>>. Acesso em: 20 set. 2017.
- BERGER, W. H. Planktonic Foraminifera: Selective solution and the lysocline. **Marine Geology**, v. 8, n. 2, p. 111–138, fev. 1970. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025322770900010>>. Acesso em: 4 mar. 2016.
- BERGER, W. H. Deep-sea carbonate and the deglaciation preservation spike in pteropods and foraminifera. **Nature**, v. 269, n. 5626, p. 301–304, 22 set. 1977. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/269301a0>>.
- BERGER, W. H. Paleobathymetric analysis. In: RW, F.; J, B. (Ed.). **The Encyclopedia of Sedimentology**. [s.l.] Dowdon, Hutchinson, Ross, Stroudsburg, Penn, 1978. p. 524–528.

- BERGER, W. H.; ADELSECK, C. G.; MAYER, L. A. Distribution of carbonate in surface sediments of the Pacific Ocean. **Journal of Geophysical Research**, v. 81, n. 15, p. 2617–2627, 20 maio 1976. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/JC081i015p02617>>.
- BERGER, W. H.; BONNEAU, M. M.--C.; PARKER, F. L.; PLATEAU, L. Foraminifera on the deep-sea floor: lysocline and dissolution rate. **Oceanologic ACTA**, v. 5, n. 2, p. 249–258, 1982. Disponível em: <<http://archimer.ifremer.fr/doc/00120/23161/21006.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2017.
- BERGER, W. H.; EKDALE, A. A.; BRYANT, P. P. Selective preservation of burrows in deep-sea carbonates. **Marine Geology**, v. 32, n. 3–4, p. 205–230, 1 jul. 1979. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025322779900653>>. Acesso em: 20 set. 2017.
- BIJMA, J.; HÖNISCH, B.; ZEEBE, R. E. Impact of the ocean carbonate chemistry on living foraminiferal shell weight: Comment on “Carbonate ion concentration in glacial-age deep waters of the Caribbean Sea” by W. S. Broecker and E. Clark. **Geochemistry Geophysics Geosystems**, v. 3, n. 11, p. 1064, 2002. Disponível em: <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2002/2002GC000388.shtml>>.
- BOECKEL, B.; BAUMANN, K. H. Distribution of coccoliths in surface sediments of the south-eastern South Atlantic Ocean: Ecology, preservation and carbonate contribution. **Marine Micropaleontology**, v. 51, n. 3–4, p. 301–320, 2004.
- BOLLMANN, E. Al. World Ocean Review. **Physical Review E**, v. 67, p. 232, 2010.
- BOSTOCK, H. C.; HAYWARD, B. W.; NEIL, H. L.; CURRIE, K. I.; DUNBAR, G. B. Deep-water carbonate concentrations in the southwest Pacific. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 58, n. 1, p. 72–85, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2010.11.010>>.
- BROECKER, W.; CLARK, E. An evaluation of Lohmann's foraminifera weight dissolution index. **Paleoceanography**, v. 16, n. 5, p. 531–534, 2001a.
- BROECKER, W.; CLARK, E. An evaluation of Lohmann's foraminifera weight dissolution index. **Paleoceanography**, v. 16, n. 5, p. 531–534, out. 2001b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2000PA000600>>. Acesso em: 26 maio. 2017.
- BROECKER, W. S. Ocean chemistry during glacial time. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n. 10, p. 1689–1705, out. 1982. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703782901107>>. Acesso em: 24 fev. 2016.
- BROECKER, W. S. **Carbonate Compensation: Glacial to Interglacial Transitions**. [s.l.: s.n.].
- BROECKER, W. S. The Oceanic CaCO₃ Cycle. In: **Treatise on Geochemistry**. [s.l.]

- Elsevier, 2003. 6p. 529–549.
- BROECKER, W. S.; CLARK, E. CaCO_3 size distribution: A paleocarbonate ion proxy? **Paleoceanography**, v. 14, n. 5, p. 596–604, 1999.
- BROECKER, W. S.; CLARK, E. Carbonate ion concentration in glacial-age deep waters of the Caribbean Sea. **Geochemistry Geophysics Geosystems**, v. 3, n. 3, p. 2001GC000231, 2002.
- BROECKER, W. S.; CLARK, E. Glacial-age deep sea carbonate ion concentrations. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 4, n. 6, p. 1–8, 2003.
- BROECKER, W. S.; MAIER-REIMER, E. The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 6, n. 3, p. 315–320, 1992.
- BROECKER, W. S.; PENG, T.-H. The role of CaCO_3 compensation in the glacial to interglacial atmospheric CO_2 change. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 1, n. 1, p. 15–29, mar. 1987. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/GB001i001p00015>>.
- BROECKER, W. S.; PENG, T. H. **Tracers in the Sea**. Palisades, NY: Lamont-Doherty Geological Observatory, 1982.
- BROECKER, W. S.; TUREKIAN, K. K.; HEEZEN, B. C. **The relation of deep sea sedimentation rates to variations in climate** **American Journal of Science**, 1958. Disponível em: <<http://www.ajsonline.org/cgi/doi/10.2475/ajs.256.7.503>>.
- BRUMMER, G. J. A.; VAN EIJDEN, A. J. M. “Blue-ocean” paleoproductivity estimates from pelagic carbonate mass accumulation rates. **Marine Micropaleontology**, v. 19, n. 1–2, p. 99–117, 1992.
- CADDAH, L. .; KOWSMANN, R. O.; VIANA, A. . Slope sedimentary facies associated with Pleistocene and Holocene sea-level changes, Campos Basin, Southeast Brazilian Margin. **Sedimentary Geology**, v. 115, p. 159–174, 1998.
- CAMPOS, E. J. D.; PIOLA, A. R.; MILLER, J. L. Water mass distribution on the shelf and shelf-break upwelling in the Southeast Brazilian Bight. **Proceedings of The 10th Symposium on Global Change Studies 10-15 January 1999**, v. 298, n. 0704, p. 446–449, 1999.
- CAMPOS, E. J. D.; VELHOTE, D.; DA SILVEIRA, I. C. A. Shelf break upwelling driven by Brazil current cyclonic meanders. **Geophysical Research Letters**, v. 27, n. 6, p. 751–754, 2000.
- CAMPOS, P. C.; MÖLLER, O. O.; PIOLA, A. R.; PALMA, E. D. Seasonal variability and coastal upwelling near Cape Santa Marta (Brazil). **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 118, n. 3, p. 1420–1433, 2013.
- CHANEY, R. C.; SLONIM, S.; SLONIM, S. S. Determination of Calcium Carbonate Content in Soils. In: DEMARS, K. R.; CHANEY, R. C. (Ed.). **Geotechnical Properties, Behavior, and Performance of Calcareous Soils**. 100 Barr Harbor

- Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1982. p. 3-3-13.
- CHIU, T.-C.; BROECKER, W. S. Toward better paleocarbonate ion reconstructions: New insights regarding the CaCO_3 size index. **Paleoceanography**, v. 23, n. 2, p. n/a-n/a, jun. 2008a. Disponível em: <[http://www.earth.sinica.edu.tw/papers/ChiuTC/Chiu and Broecker 2008.pdf](http://www.earth.sinica.edu.tw/papers/ChiuTC/Chiu_and_Broecker_2008.pdf)>. Acesso em: 26 maio. 2017.
- CHIU, T. C.; BROECKER, W. S. Toward better paleocarbonate ion reconstructions: New insights regarding the CaCO_3 size index. **Paleoceanography**, v. 23, n. 2, p. 1-7, 2008b.
- CLARK, P. U.; PISIAS, N. G.; STOCKER, T. F.; WEAVER, A. J. The role of the thermohaline circulation in abrupt climate change. **Nature**, v. 415, n. 6874, p. 863-869, 2002.
- CONAN, S. M.-H.; IVANOVA, E. .; BRUMMER, G.-J. . Quantifying carbonate dissolution and calibration of foraminiferal dissolution indices in the Somali Basin. **Marine Geology**, v. 182, n. 3, p. 325-349, 20 abr. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322701002389>>. Acesso em: 26 maio. 2017.
- CONTI, L. A.; FURTADO, V. V. Geomorfologia da plataforma continental do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n. 2, p. 305-312, 2006. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs-2.2.4/index.php/rbg/article/viewArticle/10917>>.
- CORLISS, B. H.; HONJO, S. Dissolution of deep-sea benthonic foraminifera. **Micropaleontology**, v. 27, n. 4, p. 356-378, 1981.
- COSTA, K. B.; CABARCOS, E.; SANTAROSA, A. C. A.; BATTAGLIN, B. B. F.; TOLEDO, F. A. L. A multiproxy approach to the climate and marine productivity variations along MIS 5 in SE Brazil: A comparison between major components of calcareous nannofossil assemblages and geochemical records. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 449, p. 275-288, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.02.032>>.
- CURRY, W. B. Changes in the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ of deep water ΣCO_2 between the last glaciation and the Holocene. **Paleoceanography**, v. 3, n. 3, p. 317-341, 1988.
- CURRY, W. B.; DUPLESSY, J. C.; LABEYRIE, L. D.; SHACKLETON, N. J. Changes in the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ of deep water ΣCO_2 between the Last Glaciation and the Holocene. **Paleoceanography**, v. 3, n. 3, p. 317-341, 1 jun. 1988. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/PA003i003p00317>>. Acesso em: 19 out. 2017.
- CURRY, W. B.; LOHMANN, G. P. Late Quaternary carbonate sedimentation at the Sierra Leone Rise (eastern equatorial Atlantic Ocean). **Marine Geology**, v. 70, n. 3-4, p. 223-250, 1986. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025322786900046>>.

- CURRY, W. B.; OPPO, D. W. Glacial water mass geometry and the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ of ΣCO_2 in the western Atlantic Ocean. **Paleoceanography**, v. 20, n. 1, p. n/a-n/a, mar. 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2004PA001021>>. Acesso em: 19 out. 2017.
- DAMUTH, J. E. Quaternary climate change as revealed by calcium carbonate fluctuations in western Equatorial Atlantic sediments. **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**, v. 22, n. 11, p. 725–743, nov. 1975. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0011747175900789>>.
- DAMUTH, J. E.; KUMAR, N. Amazon cone: morphology, sediments, age and growth pattern. **Geological Society of America Bulletin**, v. 86, p. 863–878, 1975.
- DANSGAARD, W.; CLAUSEN, H. B.; GUNDERTRUP, N.; HAMMER, C. U.; JOHNSON, S. F.; KRISTINSDOTTIR, P. M.; REEH, N. A New Greenland Deep Ice Core. **Science**, v. 218, n. 4579, p. 1273–1277, 1982.
- DE ALMEIDA, F. K.; DE MELLO, R. M.; COSTA, K. B.; TOLEDO, F. A. L. The response of deep-water benthic foraminiferal assemblages to changes in paleoproductivity during the Pleistocene (last 769.2 kyr), western South Atlantic Ocean. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 440, p. 201–212, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.09.005>>.
- DE MOEL, H.; GANSSSEN, G. M.; PEETERS, F. J. C.; JUNG, S. J. a.; BRUMMER, G. J. a.; KROON, D.; ZEEBE, R. E. Planktic foraminiferal shell thinning in the Arabian Sea due to anthropogenic ocean acidification? **Biogeosciences Discussions**, v. 6, n. 1, p. 1811–1835, 2009.
- DICKSON, A. G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 28, n. 6, p. 609–623, jun. 1981. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0198014981901217>>. Acesso em: 25 fev. 2016.
- DITBERT, N.; BAUMANN, K. .; BICKERT, T.; HENRICH, R.; HUBER, R.; KINKEL, H.; MEGGERS, H. Carbonate Dissolution in the Deep-Sea: Methods, Quantification and Paleoceanographic Application. In: FISCHER, G.; WEFER, G. (Ed.). **Use of Proxies in Paleoceanography Examples from the South Atlantic**. 1st. ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999. p. 255–284.
- DITBERT, N.; HENRICH, R. Carbonate dissolution in the South Atlantic Ocean: evidence from ultrastructure breakdown in *Globigerina bulloides*. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 47, n. 4, p. 603–620, abr. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063799000692>>. Acesso em: 4 mar. 2016.
- DUARTE, C. S. L.; VIANA, A. R. Santos Drift System: stratigraphic organization and implications for late Cenozoic palaeocirculation in the Santos Basin, SW Atlantic

- Ocean. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 276, n. 1, p. 171–198, 2007. Disponível em: <<http://sp.lyellcollection.org/lookup/doi/10.1144/GSL.SP.2007.276.01.09>>.
- DUPLESSY, J. C.; SHACKLETON, N. J.; FAIRBANKS, R. G.; LABEYRIE, L.; OPPO, D.; KALLEL, N. Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. **Paleoceanography**, v. 3, n. 3, p. 343–360, 1 jun. 1988a. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/PA003i003p00343>>. Acesso em: 19 out. 2017.
- DUPLESSY, J. C.; SHACKLETON, N. J.; FAIRBANKS, R. G.; LABEYRIE, L.; OPPO, D.; LABEYRIE, L.; OPPO, D.; KALLEL, N. Abstract . The degree of similarity of the ^{13}C an oxygenated ^{13}C rich Intermediate Water 3 Lamont Doherty Geological Observatory , climatic cycles (a few 105 years), variations in $\delta^{13}\text{C}$ is more homogenous in those basins locations , deepwater a • ^{13}C ch. **Paleoceanography**, v. 3, n. 3, p. 343–360, 1988b. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/230890942_Duplessy_J._C._et_al._Deepwater_source_variations_during_the_last_climatic_cycle_and_their_impact_on_the_global_deepwater_circulation._Paleoceanography_3_343-360>.
- EASTERLING, D. R. Climate Extremes: Observations, Modeling, and Impacts. **Science**, v. 289, n. 5487, p. 2068–2074, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.289.5487.2068>>.
- EDMOND, J. M. On the dissolution of carbonate and silicate in the deep ocean. **Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts**, v. 21, n. 6, p. 455–480, 1974.
- ELSIG, J.; SCHMITT, J.; LEUENBERGER, D.; SCHNEIDER, R.; EYER, M.; LEUENBERGER, M.; JOOS, F.; FISCHER, H.; STOCKER, T. F. Stable isotope constraints on Holocene carbon cycle changes from an Antarctic ice core. **Nature**, v. 461, n. 7263, p. 507–510, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature08393>>.
- EMERSON, S.; BENDER, M. Carbon fluxes at the sediment- water interface of the deep-sea: calcium carbonate preservation. **Journal of Marine Research**, v. 39, n. 1, p. 139–162, 1981.
- EMERSON, S.; HEDGES, J. **Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle**. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. v. 335
- FARRELL, J. W.; PRELL, W. L. Climatic change and CaCO_3 preservation: An 800,000 year bathymetric Reconstruction from the central equatorial Pacific Ocean. **Paleoceanography**, v. 4, n. 4, p. 447–466, 1989.
- FLORES, J.-A.; BÁRCENA, M. .; SIERRO, F. . Ocean-surface and wind dynamics in the Atlantic Ocean off Northwest Africa during the last 140,000 years. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 161, n. 3–4, p. 459–478, set. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031018200000997>>.
- FRENZ, M.; BAUMANN, K. H.; BOECKEL, B.; HOPNER, R.; HENRICH, R.

- Quantification of Foraminifer and Coccolith Carbonate in South Atlantic Surface Sediments by Means of Carbonate Grain-Size Distributions. **Journal of Sedimentary Research**, v. 75, n. 3, p. 464–475, 2005. Disponível em: <<http://jsedres.sepmonline.org/cgi/doi/10.2110/jsr.2005.036>>.
- FRENZ, M.; HENRICH, R. Carbonate dissolution revealed by silt grain-size distribution: comparison of Holocene and Last Glacial Maximum sediments from the pelagic South Atlantic. **Sedimentology**, v. 54, n. 2, p. 391–404, 1 abr. 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-3091.2006.00841.x>>. Acesso em: 30 maio. 2017.
- GAETA, S. A.; BRANDINI, F. P. Produção primária do fitoplâncton na região entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS). In: ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B.; MADUREIRA, L. S. (Ed.). **O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região sudeste-sul do Brasil, São Paulo, SP, Brasil**. [s.l.] EDUSP, 2006. p. 219–264.
- GERHARDT, S.; GROTH, H.; RUEHLEMANN, C.; HENRICH, R.; RÜHLEMANN, C.; HENRICH, R. Aragonite preservation in late Quaternary sediment cores on the Brazilian Continental Slope: implications for intermediate water circulation. **International Journal of Earth Sciences**, v. 88, n. 4, p. 607–618, 2000. Disponível em: <[internal-pdf://116.75.109.230/2000-Gerhardt-Aragonite preservation in late Q.pdf](#)>.
- GONZALES, M. V.; DE ALMEIDA, F. K.; COSTA, K. B.; SANTAROSA, A. C. A.; CAMILLO, E.; DE QUADROS, J. P.; TOLEDO, F. A. L. HELP INDEX: HOEGLUNDINA ELEGANS PRESERVATION INDEX FOR MARINE SEDIMENTS IN THE WESTERN SOUTH ATLANTIC. **The Journal of Foraminiferal Research**, v. 47, n. 1, p. 56–69, 7 jan. 2017. Disponível em: <<https://pubs.geoscienceworld.org/jfr/article/47/1/56-69/520135>>.
- GOVIN, A.; CHIESSI, C. M.; ZABEL, M.; SAWAKUCHI, A. O.; HESLOP, D.; HÖRNER, T.; ZHANG, Y.; MULITZA, S. Terrigenous input off northern South America driven by changes in Amazonian climate and the North Brazil Current retroflexion during the last 250 ka. **Climate of the Past**, v. 10, n. 2, p. 843–862, 28 abr. 2014. Disponível em: <<http://www.clim-past.net/10/843/2014/>>.
- GRÖGER, M.; HENRICH, R.; BICKERT, T. Variability of silt grain size and planktonic foraminiferal preservation in Plio/Pleistocene sediments from the western equatorial Atlantic and Caribbean. **Marine Geology**, v. 201, n. 4, p. 307–320, 2003.
- HAIN, M. P.; SIGMAN, D. M.; HAUG, G. H. 8.18 The Biological Pump in the Past. In: **Treatise on Geochemistry: Second Edition**. [s.l.: s.n.]8p. 485–517.
- HALES, B.; EMERSON, S. Calcite dissolution in sediments of the Ceara Rise: In situ measurements of porewater O₂, pH, and CO_{2(aq)}. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 3, p. 501–514, 1997.
- HAUCK, J. Processes in the Southern Ocean carbon cycle: Dissolution of carbonate

- sediments and inter-annual variability of carbon fluxes at Bremen. v. 2, 2012.
- HAY, W. W. Calcareous Nannofossils from Cores Recovered on Leg 4. In: **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 4**. [s.l.] U.S. Government Printing Office, 1970. p. 455–501.
- HAYS, J. D.; OPDYKE, N. D.; BURCKLE, L. H. Pliocene-Pleistocene Sediments of the Equatorial Pacific: Their Paleomagnetic, Biostratigraphic, and Climatic Records. **Geological Society of America Bulletin**, v. 80, p. 1481–1514, 1969.
- HECHT, a. D. An ecologic model for test size variation in Recent planktonic foraminifera; applications to the fossil record. **The Journal of Foraminiferal Research**, v. 6, n. 4, p. 295–311, 1976.
- HEINRICH, H. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. **Quaternary Research**, v. 29, n. 2, p. 142–152, 1988.
- HEMMING, N. G.; HÖNISCH, B. Chapter Seventeen Boron Isotopes in Marine Carbonate Sediments and the pH of the Ocean. **Developments in Marine Geology**, v. 1, n. 07, p. 717–734, 2007.
- HODELL, D. A.; CHARLES, C. D.; SIERRO, F. J. Late Pleistocene evolution of the ocean's carbonate system. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 192, n. 2, p. 109–124, 2001.
- HÖNISCH, B.; ALLEN, K. A. PALEOCEANOGRAPHY, PHYSICAL AND CHEMICAL PROXIES: Carbon Cycle Proxies ($\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{organic}}$, Shell Weights, B/Ca, U/Ca, Zn/Ca, Ba/Ca). **Encyclopedia of Quaternary Science**, n. 1992, p. 849–858, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444536433002880>>.
- HONISCH, B.; RIDGWELL, A.; SCHMIDT, D. N.; THOMAS, E.; GIBBS, S. J.; SLUIJS, A.; ZEEBE, R.; KUMP, L.; MARTINDALE, R. C.; GREENE, S. E.; KIESSLING, W.; RIES, J.; ZACHOS, J. C.; ROYER, D. L.; BARKER, S.; MARCHITTO, T. M.; MOYER, R.; PELEJERO, C.; ZIVERI, P.; FOSTER, G. L.; WILLIAMS, B.; HÖNISCH, B.; RIDGWELL, A.; SCHMIDT, D. N.; THOMAS, E.; GIBBS, S. J.; SLUIJS, A.; ZEEBE, R.; KUMP, L.; MARTINDALE, R. C.; GREENE, S. E.; KIESSLING, W.; RIES, J.; ZACHOS, J. C.; ROYER, D. L.; BARKER, S.; JR., T. M. M.; MOYER, R.; PELEJERO, C.; ZIVERI, P.; FOSTER, G. L.; WILLIAMS, B. The Geological Record of Ocean Acidification. **Science**, v. 335, n. 2012, p. 1058–1063, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1208277>%5Cn<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1208277>>.
- HONJO, S. Coccoliths: Production, transportation and sedimentation. **Marine Micropaleontology**, v. 1, n. C, p. 65–79, 1976.
- HUANG, C. Y.; WANG, C. C.; ZHAO, M. High-resolution Carbonate Stratigraphy of IMAGES core MD972151 from South China Sea. **Tao**, v. 10, n. 1, p. 225 – 238, 1999.

- IMBRIE, J.; BOYLE, E. A.; CLEMENS, S. C.; DUFFY, A.; HOWARD, W. R.; KUKLA, G.; KUTZBACH, J.; MARTINSON, D. G.; MCINTYRE, A.; MIX, A. C.; MOLFINO, B.; MORLEY, J. J.; PETERSON, L. C.; PISIAS, N. G.; PRELL, W. L.; RAYMO, M. E.; SHACKLETON, N. J.; TOGGWEILER, J. R. On the Structure and Origin of Major Glaciation Cycles 1. Linear Responses to Milankovitch Forcing. **Paleoceanography**, v. 7, n. 6, p. 701–738, 1 dez. 1992. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/92PA02253>>. Acesso em: 27 dez. 2017.
- JOHNSON, D. A.; KNOLL, A. H. Radiolaria as Paleoclimatic Indicators: Pleistocene Climatic Fluctuations in the Equatorial Pacific Ocean. **Quaternary Research**, v. 4, p. 206–216, 1974.
- JOHNSON, D. A.; LEDBETTER, M.; BURCKLE, L. H. Influence of Abyssal Circulation on Sedimentary Accumulations in Space and Time. **Developments in Sedimentology**, v. 23, n. 3734, p. 1–33, 1977. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007045710870548X>>.
- KROON, D.; ALEXANDER, I.; DARLING, K. 14 . PLANKTONIC AND BENTHIC FORAMINIFERAL ABUNDANCES AND THEIR RATIOS (P/B) AS EXPRESSIONS OF MIDDLE-LATE QUATERNARY CHANGES IN WATERMASS DISTRIBUTION AND FLOW INTENSITY ON THE NORTHEASTERN AUSTRALIAN MARGIN 1. v. 133, p. 181–188, 1993.
- KUCERA, M. Chapter Six Planktonic Foraminifera as Tracers of Past Oceanic Environments. In: **Developments in Marine Geology**. [s.l: s.n.]1p. 213–262.
- LE, J.; SHACKLETON, N. J. Carbonate Dissolution Fluctuations in the Western Equatorial Pacific During the Late Quaternary. **Paleoceanography**, v. 7, n. 1, p. 21–42, fev. 1992. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/91PA02854>>. Acesso em: 26 maio. 2017.
- LESSA, D. V. O.; SANTOS, T. P.; VENANCIO, I. M.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Offshore expansion of the Brazilian coastal upwelling zones during Marine Isotope Stage 5. **Global and Planetary Change**, v. 158, n. September, p. 13–20, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2017.09.006>>.
- LIBES, S. M. Acids and Bases: Ocean Carbonate System. **An introduccion to the marine biogeochemistry**, p. 1–17, 1992.
- LISIECKI, L. E.; RAYMO, M. E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic δ 18O records. **Paleoceanography**, v. 20, n. 1, p. 1–17, 2005.
- LOHMANN, G. P. A model for variation in the chemistry of planktonic foraminifera due to secondary calcification and selective dissolution. **Paleoceanography**, v. 10, n. 3, p. 445–457, 1 jun. 1995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/95PA00059>>. Acesso em: 27 dez. 2017.
- LUTZE, G.; COULBOURN, W. Recent benthic foraminifera from the continental margin of northwest Africa: Community structure and distribution. **Marine Micropaleontology**, v. 8, n. 5, p. 361–401, 1984. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0377839884900021>>.

- MACKENSEN, A.; FÜTTERER, D. K.; GROBE, H.; SCHMIEDL, G. Benthic foraminiferal assemblages from the eastern South Atlantic Polar Front region between 35° and 57°S: Distribution, ecology and fossilization potential. **Marine Micropaleontology**, v. 22, n. 1–2, p. 33–69, 1993.
- MAHIQUES, M. M. de; SILVEIRA, I. C. A. da; MELLO E SOUSA, S. H. de; RODRIGUES, M. Post-LGM sedimentation on the outer shelf-upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil. **Marine Geology**, v. 181, n. 4, p. 387–400, 2002.
- MAHIQUES, M. M.; FUKUMOTO, M. M.; SILVEIRA, I. C. A.; FIGUEIRA, R. C. L.; BÍCEGO, M. C.; LOURENÇO, R. A.; MELLO-E-SOUSA, S. H. Sedimentary changes on the Southeastern Brazilian upper slope during the last 35,000 years. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 79, n. 1, p. 171–181, 2007.
- MARGARI, V.; SKINNER, L.; TZEDAKIS, P.; GANOPOLSKI, a; VAUTRAVERS, M.; SHACKLETON, N. The nature of millennial-scale climate variability during the past two glacial periods. **Nature Geoscience**, v. 3, n. 2, p. 127–131, 2010. Disponível em: <<http://discovery.ucl.ac.uk/125824/>>.
- MARSHALL, B. J.; THUNELL, R. C.; HENEHAN, M. J.; ASTOR, Y.; WEJNERT, K. E. Planktonic foraminiferal area density as a proxy for carbonate ion concentration: A calibration study using the Cariaco Basin ocean time series. **Paleoceanography**, v. 28, n. 2, p. 363–376, jun. 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/palo.20034>>.
- MICHAELOVITCH DE MAHIQUES, M.; JENS JÖRG HANEUTH, T.; HANAE NAGAI, R.; CARUSO BÍCEGO, M.; CESAR LOPES FIGUEIRA, R.; HELENA MELLO SOUSA, S.; BURONE, L.; FRANCO-FRAGUAS, P.; TANIGUCHI, S.; BARBOSA SALAROLI, A.; PEREIRA DIAS, G.; MENEZES PRATES, D.; EUGENIA FERNANDES FREITAS, M.; DE MAHIQUES, M. M.; JENS JÖRG HANEUTH, T.; HANAE NAGAI, R.; CARUSO BÍCEGO, M.; CESAR LOPES FIGUEIRA, R.; HELENA MELLO SOUSA, S.; BURONE, L.; FRANCO-FRAGUAS, P.; TANIGUCHI, S.; BARBOSA SALAROLI, A.; PEREIRA DIAS, G.; MENEZES PRATES, D.; EUGENIA FERNANDES FREITAS, M.; MICHAELOVITCH DE MAHIQUES, M.; JENS JÖRG HANEUTH, T.; HANAE NAGAI, R.; CARUSO BÍCEGO, M.; CESAR LOPES FIGUEIRA, R.; HELENA MELLO SOUSA, S.; BURONE, L.; FRANCO-FRAGUAS, P.; TANIGUCHI, S.; BARBOSA SALAROLI, A.; PEREIRA DIAS, G.; MENEZES PRATES, D.; EUGENIA FERNANDES FREITAS, M. Inorganic and organic geochemical fingerprinting of sediment sources and ocean circulation on a complex continental margin (São Paulo Bight, Brazil). **Ocean Science**, v. 13, n. 2, p. 209–222, 2017.
- MILLERO, F. J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 4, p. 661–677, 1995.
- MILLERO, F. J. Physico-Chemical Controls on Seawater. **Treatise on Geochemistry: Second Edition**, v. 8, n. i, p. 1–18, 2013.
- MITCHELL, M. J.; JENSEN, O. E.; CLIFFE, K. a.; MAROTO-VALER, M. M. A model of

- carbon dioxide dissolution and mineral carbonation kinetics. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 466, n. 2117, p. 1265–1290, 2010. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.2009.0349>>.
- MOROZOV, E. G.; DEMIDOV, A. N.; TARAKANOV, R. Y.; ZENK, W. **Abyssal Channels in the Atlantic Ocean: Water structure and Flows**. London: Springer Science & Business Media, 2010.
- NAIK, S. S.; GODAD, S. P.; NAIDU, P. D.; RAMASWAMY, V. A comparison of Globigerinoides ruber calcification between upwelling and non-upwelling regions in the Arabian Sea. **Journal of Earth System Science**, v. 122, n. 4, p. 1153–1159, 2013.
- NIGAM, R. Addressing environmental issues through foraminifera—case studies from the Arabian Sea. **Journal of the Palaeontological Society of India**, v. 50, n. December, p. 25–36, 2005. Disponível em: <<http://drs.nio.org/drs/handle/2264/422>>.
- OH, P. J. **Comparação entre métodos para a determinação do peso normalizado pelo tamanho das testas do foraminífero planctônico Globigerinoides ruber**. 2017. Universidade de São Paulo - USP, 2017.
- OPPO, D. W.; HOROWITZ, M. Glacial deep water geometry: South Atlantic benthic foraminiferal Cd/Ca and $\delta^{13}\text{C}$ evidence. **Paleoceanography**, v. 15, n. 2, p. 147–160, 2000.
- ORR, J. C.; FABRY, V. J.; AUMONT, O.; BOPP, L.; FEELY, R. A.; DONEY, S. C.; GNANADESIKAN, A.; GRUBER, N.; ISHIDA, A.; JOOS, F.; KEY, R. M.; LINDSAY, K.; MAIER-REIMER, E.; MATEAR, R.; MONFRAY, P.; MOUCHET, A.; NAJJAR, R. G.; PLATTNER, G.-K.; RODGERS, K. B.; SABINE, C. L.; SARMIENTO, J. L.; SCHLITZER, R.; SLATER, R. D.; TOTTERDELL, I. J.; WEIRIG, M.-F.; YAMANAKA, Y.; YOOL, A. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. **Nature**, v. 437, n. 7059, p. 681–6, 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16193043>>.
- PAILLARD, D.; LABEYRIE, L.; YIOU, P. **Macintosh program performs time-series analysis** Eos Transactions AGU 77 (39), , 1996. .
- PARKER, F. L.; BERGER, W. H. Faunal and solution patterns of planktonic foraminifera in surface sediments of the South Pacific. **Deep Sea Research**, v. 18, n. 1, p. 73–107, 1971.
- PAYTAN, A. **Ocean Paleoproductivity [lecture notes]. Refresher Course on Marine Geology and Geophysics**, 2007. .
- PEREIRA, M. J.; FEIJÓ, F. J. **Bacia de Santos** Boletim de Geociências da Petrobrás, 1994. .
- PETERSON, L. C.; PRELL, W. L. Carbonate Preservation and Rates of Climatic

- Change: An 800 kyr Record from the Indian Ocean. In: **The Carbon Cycle and Atmospheric CO: Natural Variations Archean to Present**. [s.l: s.n.]32p. 251–269.
- PETERSON, R. G.; STRAMMA, L. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. **Progress in Oceanography**, v. 26, n. 1, p. 1–73, 1991.
- PETIT, R. J.; RAYNAUD, D.; BASILE, I.; CHAPPELLAZ, J.; RITZ, C.; DELMOTTE, M.; LEGRAND, M.; LORIUS, C.; PE, L. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. **Nature**, v. 399, p. 429–413, 1999.
- PIOLA, A. R.; MATANO, R. P.; PALMA, E. D.; MÖLLER, O. O.; CAMPOS, E. J. D. The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. **Geophysical Research Letters**, v. 32, n. 1, p. 1–4, 2005.
- PIVEL, M. A. G.; SANTAROSA, A. C. A.; TOLEDO, F. A. L.; COSTA, K. B. The Holocene onset in the southwestern South Atlantic. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 374, p. 164–172, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.01.014>>.
- QUADROS, J. P. de. **Nanoplâncton calcário e a dinâmica oceanográfica no oeste do Atlântico Sul nos últimos 200.000 anos**. 2017. Universidade de São Paulo - USP, 2017.
- RAILSBACK, L. B.; GIBBARD, P. L.; HEAD, M. J.; RIAVO, N.; VOARINTSOA, G.; TOUCANNE, S. An optimized scheme of lettered marine isotope substages for the last 1.0 million years , and the climatostratigraphic nature of isotope stages and substages. **Quaternary Science Reviews**, v. 111, p. 94–106, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.01.012>>.
- RAVEN, J.; CALDERA, K.; ELDERFIELD, H.; HOEGH-GULDBERG, O.; LISS, P.; RIEBESELL, U.; SHEPHERD, J.; TURLEY, C.; WATSON, A.; HEAP, R.; BANES, R.; QUINN, R. Ocean acidification due to increasing. In: **The Royal Society**. [s.l: s.n.]p. 60.
- REID, J. L. On the total geostrophic circulation of the South Atlantic Ocean: Flow patterns, tracers and transports. **Progress in Oceanography**, v. 23, p. 149–244, 1989.
- RIDGWELL, A.; SCHMIDT, D. N. Past constraints on the vulnerability of marine calcifiers to massive carbon dioxide release. **Nature Geoscience**, v. 3, n. 3, p. 196–200, 2010. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo755>>.
- RIDGWELL, A.; ZEEBE, R. E. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 234, n. 3–4, p. 299–315, 2005.
- RIEBESELL, U.; FABRY, V. J.; HANSSON, L.; GATTUSO, J.-P. Guide to Best Practices in Ocean Acidification Research and Data Reporting. In: Report of

- international research workshop on best practices for ocean acidification research, (19-21 November 2008 in Kiel, Germany). **Anais...** (19-21 November 2008 in Kiel, Germany): 2010. Disponível em: <<http://epic.awi.de/Publications/Eng2009b.pdf%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Guide+to+best+practices+for+ocean+acidification+research+and+data+reporting#0>>.
- RODRIGUES, R. R.; ROTHSTEIN, L. M.; WIMBUSH, M. Seasonal Variability of the South Equatorial Current Bifurcation in the Atlantic Ocean : **Journal of Physical Oceanography**, v. 37, p. 16–30, 2007.
- RUDDIMAN, W. .; MCINTYRE, A. Northeast Atlantic paleoclimatic changes over the last 600,000 years. **Geological Society of America Mem.**, v. 145, p. 111–146, 1976.
- RUDDIMAN, W. F.; HEEZEN, B. C. Differential solution of Planktonic Foraminifera. **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**, v. 14, n. 6, p. 801–808, dez. 1967. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011747167800160>>. Acesso em: 4 mar. 2016.
- RUDDIMAN, W. F.; THOMSON, J. S. The case for human causes of increased atmospheric CH₄ over the last 5000 years. **Quaternary Science Reviews**, v. 20, n. 18, p. 1769–1777, 2001.
- RUDDIMAN, W. F.; VAVRUS, S. J.; KUTZBACH, J. E. A test of the overdue-glaciation hypothesis. **Quaternary Science Reviews**, v. 24, n. 1–2, p. 1–10, 2005.
- RÜHLEMANN, C.; MÜLLER, P. J.; SCHNEIDER, R. R. Organic Carbon and Carbonate as Paleoproductivity Proxies: Examples from High and Low Productivity Areas of the Tropical Atlantic. In: **Use of Proxies in Paleoceanography**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. p. 315–344.
- SANTOS, T. P.; LESSA, D. O.; VENANCIO, I. M.; CHIESSI, C. M.; MULITZA, S.; KUHNERT, H.; ALBUQUERQUE, A. L. S. The Impact of the AMOC Resumption in the Western South Atlantic Thermocline at the Onset of the Last Interglacial. **Geophysical Research Letters**, v. 44, n. 22, p. 11,547–11,554, 2017a.
- SANTOS, T. P.; LESSA, D. O.; VENANCIO, I. M.; CHIESSI, C. M.; MULITZA, S.; KUHNERT, H.; GOVIN, A.; MACHADO, T.; COSTA, K. B.; TOLEDO, F.; DIAS, B. B.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Prolonged warming of the Brazil Current precedes deglaciations. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 463, n. February, p. 1–12, 2017b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2017.01.014>>.
- SANYAL, A.; HEMMING, N. G.; HANSON, G. N.; BROECKER, W. S. **Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera** *Nature*, 1995. .
- SCHMIDT, D. N.; RENAUD, S.; BOLLMANN, J. Response of planktic foraminiferal size to late Quaternary climate change. **Paleoceanography**, v. 18, n. 2, p. n/a–n/a,

- jun. 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2002PA000831>>.
- SCHMIDT, D. N.; RENAUD, S.; BOLLMANN, J.; SCHIEBEL, R.; THIERSTEIN, H. R. Size distribution of Holocene planktic foraminifer assemblages: biogeography, ecology and adaptation. **Marine Micropaleontology**, v. 50, n. 3–4, p. 319–338, fev. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0377839803000987>>.
- SEN GUPTA, B. K.; MACHAIN-CASTILLO, M. L. Benthic foraminifera in oxygen-poor habitats. **Marine Micropaleontology**, v. 20, n. 3–4, p. 183–201, 1993.
- SIEGENTHALER, U.; STOCKER, T. F.; MONNIN, E.; LÜTHI, D.; SCHWANDER, J.; STAUFFER, B.; RAYNAUD, D.; BARNOLA, J.-M.; FISCHER, H.; MASSON-DELMOTTE, V.; JOUZEL, J. Stable carbon cycle – Climate relationship during the late Pleistocene. **Science**, v. 310, p. 1313–1317, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/310/5752/1313.full.pdf>>.
- SIERRO, F. J.; FLORES, J. A.; FRANCÉS, G.; VAZQUEZ, A.; UTRILLA, R.; ZAMARREÑO, I.; ERLÉNKEUSER, H.; BARCENA, M. A. Orbitally-controlled oscillations in planktic communities and cyclic changes in western Mediterranean hydrography during the Messinian. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 190, p. 289–316, 2003.
- SIGMAN, D. M.; BOYLE, E. A. Glacial/Interglacial Variations In Atmospheric Carbon Dioxide. **Nature**, v. 407, n. 6806, p. 859–869, 2000. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v407/n6806/pdf/407859a0.pdf>>.
- SIGMAN, D. M.; HAIN, M. P.; HAUG, G. H. The polar ocean and glacial cycles in atmospheric CO₂ concentration. **Nature**, v. 466, n. 7302, p. 47–55, 2010.
- SIGMAN, D. M.; MCCORKLE, D. C.; MARTIN, W. R. The calcite lysocline as a constraint on glacial/interglacial low-latitude production changes. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 12, n. 3, p. 409–427, 1998. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/98GB01184>>.
- SILVEIRA, I. C. A. da; SCHMIDT, A. C. K.; CAMPOS, E. J. D.; GODOI, S. S. de; IKEDA, Y. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 48, n. 2, p. 171–183, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-77392000000200008&lng=pt&tlng=pt>.
- SKINNER, L. Facing future climate change: is the past relevant? **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 366, n. 1885, p. 4627–4645, 2008. Disponível em: <<http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.2008.0228>>.
- SKINNER, L. C. Glacial – interglacial atmospheric CO₂ change: a possible “standing volume” effect on deep-ocean carbon sequestration. **Climate of the Past Discussions**, v. 5, n. 3, p. 1259–1296, 2009.
- SLITER, W. V.; BE, W. H.; BERGER, H. (eds). Dissolution of deep-sea carbonates.

- Cushman Found. Foram. Res. Spec. Publ.**, v. 13, p. 159 pp., 1975.
- STANTON, N.; PONTE-NETO, C.; BIJANI, R.; MASINI, E.; FONTES, S.; FLEXOR, J. M. A geophysical view of the Southeastern Brazilian margin at Santos Basin: Insights into rifting evolution. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 55, p. 141–154, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2014.07.003>>.
- STRAMMA, L.; ENGLAND, M. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, n. C9, p. 20863–20883, 1999.
- STUUT, J. B. W.; PRINS, M. A.; FRED JANSEN, J. H. Fast reconnaissance of carbonate dissolution based on the size distribution of calcareous ooze on Walvis Ridge, SE Atlantic Ocean. **Marine Geology**, v. 190, n. 3–4, p. 581–589, 2002.
- SUNDQUIST, E. T.; ACKERMAN, K. V. The Geologic History of the Carbon Cycle. In: **Treatise on Geochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 361–398.
- SUNDQUIST, E. T. T.; ACKERMAN, K. V. The Geologic History of the Carbon Cycle. In: **Treatise on Geochemistry**. 2. ed. [s.l.] Published by Elsevier Inc., 2003. 8p. 425–472.
- THUNELL, R. C. Calcium carbonate dissolution history in late quaternary deep-sea sediments, Western Gulf of Mexico. **Quaternary Research**, v. 6, n. 2, p. 281–297, 1976a.
- THUNELL, R. C. Optimum index of calcium carbonate dissolution in deep-sea sediments. **Geology**, v. 4, p. 525–528, 1976b.
- THUNELL, R. C.; HONJO, S. Calcite dissolution and the modification of planktonic foraminiferal assemblages. **Marine Micropaleontology**, v. 6, n. 2, p. 169–182, 1981.
- TOGGWEILER, J. R.; MURNANE, R.; CARSON, S.; GNANADESIKAN, A.; SARMIENTO, J. L. Representation of the carbon cycle in box models and GCMs: 1. Solubility pump. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 17, n. 1, p. 26: 1-11, mar. 2003a. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2001GB001841>>.
- TOGGWEILER, J. R.; MURNANE, R.; CARSON, S.; GNANADESIKAN, A.; SARMIENTO, J. L. Representation of the carbon cycle in box models and GCMs: 2. Organic pump. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 17, n. 1, p. 27: 1-13, mar. 2003b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2001GB001841>>.
- TOLEDO, F. A. L.; COSTA, K. B.; PIVEL, M. A. G.; CAMPOS, E. J. D. Tracing past circulation changes in the western South Atlantic based on planktonic foraminifera. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 11, n. 3, p. 169–178, 2008. Disponível em: <http://www.sbpbrasil.org/revista/edicoes/11_3/Toledo.pdf>.
- TOLEDO, F. A. L.; QUADROS, J. P.; CAMILLO, E.; CLÁUDIA, A.; SANTAROSA, A.; FLORES, J.; COSTA, K. B. Marine Micropaleontology Plankton biochronology for

- the last 772 , 000 years from the western South Atlantic Ocean. **Marine Micropaleontology**, v. 127, p. 50–62, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marmicro.2016.07.002>>.
- TOMAZELLA, M. O. **Avaliação dos fatores que controlam as variações do teor de carbonato ao longo dos últimos 140 mil anos em um testemunho marinho profundo da Bacia de Santos**. 2016. Universidade de São Paulo – USP, 2016.
- VAN KREVELD, S. A.; GANSSEN, G. M.; VAN HINTE, J. E.; MELKERT, M. M.; TROELSTRA, S. R.; VAN DER BORG2, K.; DE JONG2, A. A METHOD FOR QUANTIFYING DEEP-SEA CARBONATE DISSOLUTION USING ¹⁴C DATING. (G. T. Cook, D. D. Harkness, B. F. Miller, E. M. Scoot, Eds.) In: Proceedings of the 15th International ¹⁴C Conference, **Anais...**1995. Disponível em: <<https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/viewFile/1707/1711>>. Acesso em: 26 maio. 2017.
- VENANCIO, I. M.; BELEM, A. L.; DOS SANTOS, T. H. R.; ZUCCHI, M. do R.; AZEVEDO, A. E. G.; CAPILLA, R.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Influence of continental shelf processes in the water mass balance and productivity from stable isotope data on the Southeastern Brazilian coast. **Journal of Marine Systems**, v. 139, n. November, p. 241–247, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.06.009>>.
- VOLAT, J.-L.; PASTOURET, L.; VERGNAUD-GRAZZINI, C. Dissolution and carbonate fluctuation in Pleistocene deep-sea cores: a review. **Marine Geology**, v. 34, p. 1–28, 1980.
- VOLAT, J. L.; PASTOUR, L.; VERGNAUD-GRAZZINI, C. Dissolution and carbonate fluctuations in Pleistocene deep-sea cores: A review. **Marine Geology**, v. 34, n. 1–2, p. 1–28, 1980.
- VOLBERS, A. N. A.; HENRICH, R. Present water mass calcium carbonate corrosiveness in the eastern South Atlantic inferred from ultrastructural breakdown of *Globigerina bulloides* in surface sediments. **Marine Geology**, v. 186, n. 3–4, p. 471–486, 2002.
- VOLBERS, A. N. A.; HENRICH, R. Calcium carbonate corrosiveness in the South Atlantic during the Last Glacial Maximum as inferred from changes in the preservation of *Globigerina bulloides*: A proxy to determine deep-water circulation patterns? **Marine Geology**, v. 204, n. 1–2, p. 43–57, 2004.
- WAELEBROECK, C.; LABEYRIE, L.; MICHEL, E.; DUPLESSY, J. C.; MCMANUS, J. F.; LAMBECK, K.; BALBON, E.; LABRACHERIE, M. Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. **Quaternary Science Reviews**, v. 21, n. 1–3, p. 295–305, 2002.
- WEINKAUF, M. F. G. G.; KUNZE, J. G.; WANIEK, J. J.; KUČERA, M. Seasonal variation in shell calcification of planktonic foraminifera in the ne atlantic reveals species-specific response to temperature, productivity, and optimum growth conditions. **PLoS ONE**, v. 11, n. 2, p. 1–33, 9 fev. 2016. Disponível em:

- <<http://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0148363>>.
- WEINKAUF, M. F. G.; MOLLER, T.; KOCH, M. C.; KU??ERA, M. Calcification intensity in planktonic Foraminifera reflects ambient conditions irrespective of environmental stress. **Biogeosciences**, v. 10, n. 10, p. 6639–6655, 2013.
- WISEMAN, J. D. H. The determination and significance of past temperature changes in the upper layer of the Equatorial Atlantic Ocean. In: Proceedings of the Royal Society of London, **Anais...Series A, Mathematical and Physical Sciences**, 1954.
- WU, G.; BERGER, W. H. Planktonic foraminifera: Differential dissolution and the Quaternary stable isotope Record in the west equatorial Pacific. **Paleoceanography**, v. 4, n. 2, p. 181–198, 1 abr. 1989. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/PA004i002p00181>>. Acesso em: 5 out. 2017.
- ZAHN, R.; WINN, K.; SARNTHEIN, M. Benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ and accumulation rates of organic carbon: *Uvigerina Peregrina* group and Cibicidoides Wuellerstorfi. **Paleoceanography**, v. 1, n. 1, p. 27–42, 1 mar. 1986. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/PA001i001p00027>>. Acesso em: 19 out. 2017.
- ZEEBE, R. E. Where are you heading Earth? **Nature Geoscience**, v. 4, n. 7, p. 416–417, 30 jun. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ngeo1196>>.
- ZEEBE, R. E. History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 40, n. 1, p. 141–165, 30 maio 2012. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-earth-042711-105521>>.
- ZEEBE, R. E.; MARCHITTO, T. M. Glacial cycles: Atmosphere and ocean chemistry. **Nature Geoscience**, v. 3, n. 6, p. 386–387, jun. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ngeo882>>.
- ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. A. Chapter 1 Equilibrium. In: HALPERN, D. (Ed.). **CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes: Equilibrium, Kinetics, Isotopes**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2001. Elsevier Op. 1–84.
- ZEEBE, R. E.; ZACHOS, J. C.; CALDEIRA, K.; TYRRELL, T. Carbon Emissions and Acidification. **Science**, v. 321, n. 5885, p. 51–52, 4 jul. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1159124>>.
- ZEEBE, R. E.; ZACHOS, J. C.; DICKENS, G. R. Carbon dioxide forcing alone insufficient to explain Palaeocene–Eocene Thermal Maximum warming. **Nature Geoscience**, v. 2, n. 8, p. 576–580, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ngeo578>>.
- ZWAAN, G. J. Van Der; JORISSEN, F. J.; STIGTER, H. C. De. The depth dependency of planktonic / benthic foraminiferal ratios : Constraints and applications. v. 95, p. 1–16, 1990.