FELIPE RODRIGUES DOS SANTOS

Reconstrução paleoceanográfica ao longo dos últimos 3000 anos na plataforma continental sudeste do Brasil: uma abordagem *multiproxy* em testemunho de alta resolução.

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Caruso Bicego

São Paulo
2019

Universidade de São Paulo

Instituto Oceanográfico

Reconstrução paleoceanográfica ao longo dos últimos 3000 anos na plataforma continental
sudeste do Brasil: uma abordagem *multiproxy* em testemunho de alta resolução.

Felipe Rodrigues dos Santos

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de
Oceanografia, área de Oceanografia Química

Julgada em: ____/____/____.

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

À energia que me trouxe até aqui, seja ela
Deus, o acaso ou a entropia.
Aos meus pais, Luiza das Graças e Aldizio,
por continuarem acreditando que a libertação
do homem vem pela educação.

Agradecimentos

Antes de qualquer um, preciso agradecer à minha família, que entendeu a necessidade da distância, mas que caminhou junto comigo e acreditou nas minhas escolhas.

À minha querida (hehehe) orientadora, Márcia Cáruso Bícego, pela oportunidade e pela confiança que teve em mim. Aprendi muito nesses dois anos e devo muito a dedicação e zelo que teve em me ajudar a aprender, as maiores marcas que ficam são os “brainstorms” cheios de teimosia e de senões que tínhamos na sua sala, que fizeram o processo difícil de estudar paleoceanografia ser muito divertido. Muito obrigado também pela convivência e pela amizade, que foram muito além de uma orientação simplista somente para esse trabalho.

À Satie, ou esperanSatie, por toda a ajuda, todos os ensinamentos, por ter escutado paciente os desesperos e sempre ter dado uma resposta que trazia de volta a esperança. Também foi uma grande professora pra mim e causa de muito do que aprendi (também foi a causa das gorduras que ganhei, trazendo aquelas comidas que eu não conseguia resistir).

À família LabQOMe ! Ao Lourival, obrigado pelas dicas, pelas broncas e por toda a ajuda no laboratório. Obrigado Prof Rafael, Dani, Josi, Nathalia Kunrath, Lu, Basílio, Lucas, Júlio, Mari Bi, Natalia Matheus e ao agregado Felipinho por terem acompanhado esse período aí de altos e baixos, fazendo com que eu tivesse vontade de ir pro lab (nem sempre pra trabalhar). Não posso esquecer da Dóris, que sem ela fazendo minha matrícula nada disso teria nem começado.

Não posso esquecer dos meus amigos do Ceará que deixam o IOUSP com um sotaque de casa: Igor, Bia, Luanny, Jamille e principalmente a Débora, que insiste em me aguentar, me ajudar e facilitar tudo.

À professora Silvia Helena e o Professor Michel Mahiques, pelos dados disponibilizados e pelas contribuições e sugestões dadas ao longo do trabalho.

Ao pessoal da pós-graduação e do DOF, Ana Paula, Daniel, Letícia, Silvana e Éder por toda a ajuda na parte burocrática e resolução de problemas técnicos.

Ao apoio financeiro para realização da pesquisa pela Fapesp (2015 / 21834-2). E a CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

À todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

“Minha jangada vai sair pro mar
Vou trabalhar, meu bem querer
Se Deus quiser quando eu voltar do mar
Um peixe bom eu vou trazer
Meus companheiros também vão voltar
E a Deus do céu vamos agradecer”

Resumo

Uma abordagem multiproxy [n-alcanos, alquenonas, n-alcanóis, esteróis, carbono orgânico total (COT) e $\delta^{13}\text{C}$] foi utilizada em amostras de testemunho sedimentar de alta resolução para avaliar variações paleoclimáticas e paleoceanográficas na região da Plataforma Continental de Sudeste do Brasil ao longo do Holoceno Tardio. O modelo de idade, obtido através da análise de ^{14}C , demonstrou que o testemunho representa os últimos 2900 anos. A partir dos marcadores, principalmente os moleculares orgânicos, foi possível observar quatro diferentes fases ao longo do testemunho, com eventos característicos de cada fase. A primeira fase, entre a base do testemunho e 1800 anos antes do presente (AP), apresentou as concentrações mais altas de marcadores moleculares terrígenos, valores mais altos de COT e da taxa de sedimentação, além de apresentar um aumento nos valores da temperatura da superfície do mar (TSM). Com isso, essa fase foi relacionada a um regime pluviométrico mais intenso no continente adjacente provavelmente relacionado ao dipolo de temperatura entre os oceanos Atlântico nordeste e sudoeste e mudanças na intensidade da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), influenciado principalmente pela frequência de eventos El Niño Oscilação Sul (ENOS) e deslocamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) para regiões mais ao sul. A segunda fase, entre 1800 e 1600 AP, foi associado a um período de regime hidrodinâmico mais intenso, com um meandramento mais vigoroso da Corrente do Brasil (CB), dificultando a deposição de sedimentos finos na região e causando os percentuais mais altos da fração areia nesse período. A terceira fase, entre 1600 e 600 anos AP, foi caracterizada por uma mudança do aporte regional de material terrígeno proveniente de regiões mais ao sul da área de coleta do testemunho, provavelmente Rio da Prata, e transportado pela Corrente Costeira do Brasil (CCB), indicado pela presença dos marcadores moleculares e pela diminuição da TSM. A quarta fase, entre 600 anos AP e o topo do testemunho, apresentou um aumento gradual de marcadores marinhos e diminuição mais acentuada da TSM. Esse comportamento está relacionado a intensificação dos eventos de ressurgência na região entre a Ilha de São Sebastião e Cabo Frio, causada por regimes de vento NE e pela formação de meandros da CB. Os períodos correspondentes aos eventos Medieval Climate Change e Little Ice Age não apresentaram variações dos marcadores ou da TSM no testemunho analisado.

Palavras-chave: *Multiproxy*; paleoceanografia; paleoclimatologia; Plataforma Continental Sudeste do Brasil.

Abstract

A multiproxy approach [n-alkanes, alkenones, n-alkanols, sterols, total organic carbon (TOC) and $\delta^{13}\text{C}$] was used in samples of a high resolution sediment core to evaluate paleoclimatic and paleoceanographic variations in the continental shelf region of Southeastern Brazil along the Late Holocene. The age model, obtained through the ^{14}C analysis, demonstrated that the core represents the last 2900 years. Using the markers, especially the organic molecular ones, it was possible to observe four different phases along the core, with characteristic events of each phase. The first phase, between the base of the core and 1800 years before present (BP), presented the highest concentrations of terrigenous molecular markers, the highest values of TOC and sedimentation rate, in addition to an increase in the sea surface temperature (SST) values. This phase was related to a more intense pluviometric regime in the adjacent continent, probably related to the temperature dipole between the northeast and southwest Atlantic oceans and changes in the South Atlantic Convergence Zone (SACZ) intensity, mainly influenced by the frequency of El Niño-Southern Oscillation (ENSO) events and displacement of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) to more southern regions. The second phase, between 1800 and 1600 BP, was associated to a more intense hydrodynamic period, with a more vigorous meander of the Brazilian Current (BC), making the deposition of fine sediments difficult in the region and causing the highest percentages of the sand fraction in this period. The third phase, between 1600 and 600 years BP, was characterized by a change in the regional supply of terrigenous material, where it would come from regions further south from the sampling core area, probably Rio de la Plata, and transported by Brazilian Coastal Current (BCC), indicated by the presence of molecular markers and decreased of SST. The fourth phase, between 600 years AP and the top of the core, showed a gradual increase of marine markers and a more pronounced decrease of SST. These results are related to the intensification of resurgence events in the region between São Sebastião Island and Cabo Frio, caused by NE wind regimes and CB meander formation. The periods corresponding to the events Medieval Climate Change and Little Ice Age did not present variations of the markers or the SST in the analyzed core.

Keywords: Multiproxy; paleoceanography; paleoclimatology; Southeastern Brazilian Continental Shelf.

Lista de figuras

Figura 01 Esquema ilustrando as diferenças das distintas abordagens para a caracterização da MO, a especificidade de sua fonte e na proporção que estas representam.	20
Figura 02 Exemplos de alquenonas di- e tri- insaturadas.	222
Figura 03 Cromatogramas parciais mostrando diferenças nos níveis de insaturação para culturas de <i>E. huxleyi</i> cultivadas a 10 e 25°C. Adaptado de Bianchi e Canuel (2011) apud Prahl e Wakeham (1987). ...	233
Figura 04 Calibração do índice $U^{k'}_{37}$ com a média anual de TSM(Muller et al, 1998)..	244
Figura 05 Relação entre o índice $U^{k'}_{37}$ e a média anual da TSM para o Atlântico Sudoeste. A área sombreada indica o erro padrão estimado para a calibração global de Muller et al (1998).	244
Figura 06 Estrutura básica dos n-alcanos.	25
Figura 07 Processo de degradação do fitol e formação do pristano e fitano.	29
Figura 08 Estrutura molecular do n-alcanol $n-C_{18}OH$	29
Figura 09 Biossíntese de n-alcanóis a partir de ácidos graxos.	30
Figura 10 Estrutura química da clorofila <i>a</i> , formadora do fitol em sua estrutura.	31
Figura 11 Estrutura básica dos esteróis.	31
Figura 12 Mapa de localização da área de estudo. CB: Corrente do Brasil); CCB: Corrente Costeira do Brasil. Adaptada de Gyllencreutz et al. (2010) e Mantovanelli (2013).	38
Figura 13 Divisão da Plataforma Continental Sudeste Brasileira. FHS: Frente Halina Superficial; FTP Frente Térmica Profunda; PCI: Plataforma Continental Interna; PCM: Plataforma Continental Média; PCE: Plataforma Continental Externa; QPC: Quebra da Plataforma Continental; CB: Corrente do Brasil.	41
Figura 14 Imagem AVHRR da margem sudeste brasileira, mostrando a temperatura de superfície da água do mar. As cores azuis indicam águas mais frias e as de cores vermelhas indicam águas mais quentes, estas últimas associadas com a CB.	42
Figura 15 Imagens AVHRR da região Sudeste do Brasil: (a) Julho de 1993; (b) setembro de 1996; (c) julho de 1997. As águas quentes (tons vermelhos) são características da CB, e as ondulações configuram meandros (editados com o sentido de rotação).	43
Figura 16 Esquema das principais feições atmosféricas da América do Sul. ZCIT (Zona de Convergência Intertropical), ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul, JBN (Jato de Baixos Níveis), A (centros de alta pressão), B (centros de baixa pressão).	45
Figura 17 Mapa de localização da área de estudo. a- as linhas tracejadas representam posições da ITCZ (Zona de Convergência Intertropical) e a seta, o seu deslocamento; ASAS (Alta Subtropical do Atlântico Sul); CB (Corrente do Brasil); CM (Corrente das Malvinas). Adaptado de Gyllencreutz et al. (2010) apud Wanner et al., 2008.	48
Figura 18 Localização da estação de coleta dos testemunhos	49
Figura 19 Fluxograma da etapa de análises do controle de qualidade analítico	53
Figura 20 Exemplo de reação de derivatização. A - Esteróis; B - n-álcoois	54
Figura 21 Rampas de aquecimento de separação dos compostos..	55
Figura 22 Recuperação dos padrões surrogate.	60

Figura 23 Recuperação dos padrões externos.....	62
Figura 24 Taxa de sedimentação do testemunho Nap 62	64
Figura 25 Gráfico de COT versus NT (%), incluindo a equação da reta, a correlação linear entre as variáveis (r^2) e a correlação de Pearson (r)	66
Figura 26 Variação dos parâmetros sedimentares: Porcentagem de sedimentos finos (silte + argila); Carbono orgânico total (COT%); Nitrogênio total(NT%); razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}C$).....	67
Figura 27 Perfil das variações das concentrações dos n-alcanos ($\mu g\ g^{-1}$) e dos índices utilizados ao longo do testemunho.....	69
Figura 28 Perfil das variações das concentrações dos n-alcanóis e fitol ($\mu g\ g^{-1}$).....	71
Figura 29 Perfil das variações das concentrações do Σ esteróis e dos esteróis individuais ($\mu g\ g^{-1}$) ao longo do testemunho.....	73
Figura 30 Perfil das variações das concentrações do Σ alquenonas($\mu g\ g^{-1}$) ao longo do testemunho.....	74
Figura 31 Variação da temperatura da superfície do mar (TSM) ao longo do testemunho, estimada utilizando do índice UK'37, em °C.....	76
Figura 32 Variação dos scores relativos aos fatores obtidos pela PCA.....	78
Figura 33 (a) Distribuição isotópica estável de carbono para o continente sul-americano, (b) porcentagem de vegetação que utiliza a via fotossintética C3 e (c) porcentagem de vegetação que utiliza a via fotossintética C4 (POWELL E STILL, 2009).....	80
Figura 34 Comparação entre os registros de paleoprecipitação durante o período MCA e PIG: A - Cavernas de São Bernardo e São Caetano (SBE3 + SMT) (Novello et al., 2018); B - Cristal cave (JAR4 + JAR1) (Novello et al., 2018); C – Bacia de Cariaco (Haug et al., 2001); D – Laguna Pumacocha (Bird et al., 2011a); E – TSM (Este estudo); F – Alcanos pesados(Este estudo) ; G – n-alcanóis pesados(Este estudo).....	90

Lista de tabelas

Tabela 01 Fontes características de n-alcenos de origem biológica.....	26
Tabela 02 Esteróis com a sua respectiva informação geoquímica.	337
Tabela 03 Condições cromatográficas de injeção das frações F1 e F2	58
Tabela 04 Parâmetros de reprodutibilidade do método.....	62
Tabela 05 Comparação entre valores médios de concentração de hidrocarbonetos alifáticos e esteróis, obtidos pela análise de sedimento do exercício de intercomparação IAEA-417, com valores aceitáveis e obtidos por outros laboratórios	66
Tabela 06 Datação dos testemunhos (<i>Piston</i> e <i>MUC</i>).....	67
Tabela 07 Loadings dos parâmetros avaliados e respectivos fatores agrupados.....	80

Lista de abreviaturas e siglas

CB	Corrente do Brasil
CCB	Corrente Costeira do Brasil
AC	Água Costeira
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
AMO	Oscilação Multidecadal do Atlântico
ASAS	Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul
AT	Água Tropical
FHS	Frente Halina Superficial
FTP	Frente Térmica Profunda
SMAS	Sistema de Monções Sul Americano
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical
ASAS	Alta Subtropical do Atlântico Sul
JBN	Jatos de Baixo Níveis
PIG	Pequena Era do Gelo (<i>Little Ice Age</i>)
ACM	Anomalia Climática Medieval (<i>Medieval Climate Anomaly</i>)
NAO	Oscilação do Atlântico Norte (<i>North Atlantic Oscillation</i>)
TSM	Temperatura da Superfície do Mar
TAR	Razão entre os n-alcanos terrígenos e marinhos
IPC	Índice Preferencial de Carbono
SESA	Sudeste da América do Sul

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1	MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR	18
3.1.1	Transporte e diagênese da MO marinha	18
3.1.2	Caracterização da MO	19
3.2	MARCADORES MOLECULARES ORGÂNICOS	20
3.2.1	Alquenonas	22
3.2.2	Alcanos	25
3.2.3	Alcanóis	29
3.2.4	Esteróis	31
3.3	OUTROS MARCADORES.....	34
4	ÁREA DE ESTUDO.....	36
4.1	LOCALIZAÇÃO	36
4.2	GEOMORFOLOGIA E CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS	36
4.3	HIDRODINÂMICA.....	39
4.4	ASPECTOS CLIMÁTICOS	43
5	MATERIAL E MÉTODOS.....	49
5.1	AMOSTRAGEM E PRÉ-TRATAMENTO	49
5.2	MODELO DE IDADE.....	50
5.3	CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONAIS DO SEDIMENTO.....	50
5.4	DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES ORGÂNICOS MOLECULARES	51
5.4.1	Materiais e Soluções Padrão	51
5.4.2	Determinação dos n-alcanos, alquenonas, n-alcanóis e esteróis	52
5.4.3	Derivatização.....	53
5.4.4	Condições Cromatográficas e Identificação dos Compostos	54
5.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	55
5.6	CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO	56
5.6.1	Limite de detecção e quantificação	56
5.6.2	Faixa linear de trabalho.....	57
5.6.3	Repetibilidade	58
5.6.4	Recuperação.....	60
5.6.5	Intercomparação com material de referência certificado (MRC)	62
6	RESULTADOS.....	64
6.1	MODELO DE IDADE E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO	64
6.2	CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONAIS DO SEDIMENTO.....	65
6.3	MARCADORES ORGÂNICOS MOLECULARES	68
6.3.1	Alcanos	68

6.3.2	Alcanóis	70
6.3.3	Esteróis	72
6.3.4	Alquenonas	74
6.4	TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO MAR (TSM).....	75
6.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	77
7	DISCUSSÃO.....	79
7.1	A DIVISÃO DO TESTEMUNHO EM QUATRO DIFERENTES PERÍODOS.....	79
7.1.1	Período entre a base do testemunho e 1800 anos AP	81
7.1.2	Período entre 1800 e 1600 anos AP.....	83
7.1.3	Período entre 1600 e 600 anos AP.....	84
7.1.4	Período entre 600 anos AP e o topo do testemunho	86
7.2	EVENTOS CLIMÁTICOS NOS ÚLTIMOS 2900 ANOS	87
8	CONCLUSÕES	91
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

As plataformas continentais representam apenas 7% da área total dos oceanos, no entanto, desempenham papel importante no ciclo biogeoquímico global do carbono (Ver et al., 1999). A alta disponibilidade de nutrientes derivados da drenagem continental e de ressurgências tornam as plataformas continentais responsáveis por 14-30% da produção primária total dos oceanos (Gattuso et al., 1998; Fasham, 2003). Cálculos de balanço de massa indicam que as plataformas continentais podem agir como regiões autotróficas (maior absorção de CO₂), principalmente devido à sua capacidade de exportação de carbono para o sedimento marinho (Gattuso et al., 1998; Frankignoulle e Borges 2001; Chen, 2004; Liu et al., 2010 e referências). Além disso, devido as características de produtividade e sedimentação dessas regiões, as plataformas continentais podem registrar mudanças oceanográficas e climáticas em nível global e regional.

Considerando que uma parte essencial do carbono orgânico nos oceanos está presente nos sedimentos e ~80% de todo o sedimento do planeta reside nas margens continentais (Kennett, 1982), diversos estudos sugerem que os processos biogeoquímicos que ocorrem na plataforma desempenham papel importante na preservação da matéria orgânica (MO) sedimentar (Jeng et al., 2003; Yunker et al., 2005; Tesi et al., 2007). Entender a natureza química, quantificar compostos orgânicos e avaliar suas interações com o sistema químico e biológico é muito importante para o entendimento do ciclo do carbono global. Entretanto, ainda existem dúvidas quanto ao balanço entre importação, produção, reciclagem e exportação/acumulação de MO nas margens continentais, principalmente em escala temporal (Hopkinson et al., 2001).

Na MO sedimentar estão presentes uma variedade de traçadores orgânicos que podem ser utilizados para definir a origem do material depositado e auxiliar no entendimento de processos oceanográficos e climáticos ao longo do tempo (Hedges et al., 1997; Meyers, 1997; Wakeham et al., 1997; Belicka et al., 2004; Killops e Killops, 2005). De acordo com Stein (1991), a análise isolada de um único parâmetro da MO não é conclusiva em termos de indicação de origem, sendo recomendada a análise comparativa de um número considerável de variáveis visando aumentar a robustez da interpretação. A avaliação simultânea de indicadores em nível elementar, isotópico e molecular apresenta-se como uma das ferramentas mais utilizadas e mais eficientes em estudos paleoambientais (Canuel et al., 1995; Pancost e Boot, 2004; Yunker et al., 2005; Badejo et al., 2014). A partir da definição de classes da fração lipídica do sedimento, representantes de diferentes fontes de MO, é possível identificar e avaliar a variação da contribuição relativa de aportes alóctones e autóctones em registro sedimentar, fornecendo

informações sobre os processos biogeoquímicos no passado geológico e como responderam às mudanças ambientais (Eglinton, et al., 1993; Vonk et al., 2008; Ternois et al., 2017).

Registros de alta resolução têm revelado que o clima durante o Holoceno foi relativamente instável e caracterizado por mudanças climáticas abruptas (Bond et al., 1997; Strikis et al., 2011). Esses eventos apresentaram impactos significativos na paisagem, na vegetação e no clima mundial, a partir de mudanças químicas nos oceanos, na atmosfera (Steig, 1999; Riebeek et al., 2005) e nas estruturas de plantas terrestres (Ganopolski et al., 1998; Mayle, 2000; Baker et al., 2001). Compreender os processos que impulsionaram e encontrar padrões de eventos climáticos no registro geológico podem revelar a sensibilidade, frequência e probabilidade de variações no futuro. Sendo assim, o Holoceno Tardio pode ser caracterizado como um importante período de referência, uma vez que as forçantes climáticas durante esta época são similares às do presente, podendo contribuir para um melhor entendimento do clima em escalas globais e locais (Baker e Fritz, 2015).

A Plataforma Continental Sudeste Brasileira (localizada entre o Cabo de Santa Marta e Cabo Frio) apresenta características oceanográficas, como a dinâmica de massas d'água e circulação oceânica, que resultaram no estabelecimento de duas principais zonas de sedimentação (Mahiques et al., 2004; Nagai et al., 2014). A Ilha de São Sebastião, localizada no litoral norte de São Paulo, marca o limite entre essas duas zonas, as quais são caracterizadas por diferenças nas frações orgânicas e inorgânicas dos sedimentos depositados (Mahiques et al., 1999; Mahiques et al., 2004; Mahiques et al., 2017). Esta região da plataforma apresenta sua dinâmica costeira em direção ao norte e o fluxo da Corrente do Brasil (CB) uma tendência em direção ao sul, fazendo com que a região da Ilha de São Sebastião se torne uma zona de convergência do transporte e deposição de sedimentos (Gyllencreutz et al.; 2010; Nagai et al., 2014). Essa dinâmica oceanográfica faz com que essa região forneça registros sedimentares marinhos relativamente longos, contínuos e de alta resolução, representando uma ferramenta importante para reconstruções paleoceanográficas e paleoclimáticas.

O aumento de registros paleoceanográficos e paleoclimáticos no sudeste do Brasil indicam a importância de estudos que relatem as respostas do ambiente frente às mudanças ambientais nos diferentes períodos geológicos do passado, principalmente abordando a variação temporal da contribuição de material continental e marinho, relacionando-os à eventos de climáticos e hidrodinâmicos (Mahiques et al., 2007; 2009; Nagai et al., 2009, Carreira et al., 2011; Chiessi et al., 2010; Gyllencreutz et al., 2010; Nagai et al., 2010; Pivel et al., 2013; Chiessi et al., 2014; Lessa et al., 2016; Lourenço et al.; 2016). Desta maneira, o presente trabalho

propõe utilizar uma abordagem *multiproxy* para avaliar processos oceanográficos e climáticos que atuaram na plataforma continental externa do Sudeste do Brasil, ao largo da Ilha de São Sebastião, nos últimos 2900 anos e suas implicações na origem e composição da MO sedimentar.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a variabilidade oceanográfica e climática utilizando testemunho de alta resolução na região ao largo da Ilha de São Sebastião ao longo dos últimos 2900 anos por meio de uma abordagem *multiproxy* (COT, NT, $\delta^{13}\text{C}$, n-alcanos, alquenonas, n-alcanóis e esteróis).

2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar o potencial de exportação de material continental em direção ao oceano e sua influência na produtividade da região;
- b) Relacionar as características e as fontes da MO depositada com eventos hidrodinâmicos e/ou climáticos da região;
- c) Avaliar as variações na paleotemperatura da superfície do mar (TSM);
- d) Identificar ciclos climáticos naturais e as magnitudes das suas influências na região nos últimos 2900 anos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Matéria orgânica sedimentar

A MO sedimentar é uma mistura complexa de compostos orgânicos que consistem principalmente de macromoléculas hidrofóbicas derivadas diretamente de organismos ou geradas por reações de polimerização ou condensação de moléculas menores, podendo apresentar diferentes composições químicas, múltiplas fontes e diferentes reatividades (Hedges et al., 1997; Goñi et al., 1998; Gordon e Goñi, 2003; Tesi et al., 2007).

A constituição e distribuição da MO sedimentar em ambientes marinhos é sensível às condições químicas e biológicas da coluna d'água, aos aportes de material marinho e continental, assim como às características sedimentológicas do ambiente (Barcellos, 2005).

As fontes predominantes de MO em regiões de plataforma continental incluem a produção primária fitoplanctônica marinha e estuarina, além de material terrestre transportado por rios (Hedges et al., 1997; Volkman, 2006; Tesi et al., 2007). O aporte de fontes autóctones e alóctones pode ser altamente variável, principalmente quando levado em consideração as regiões adjacentes que podem apresentar diferentes influências, como áreas com grandes bacias hidrográficas, até regiões de degelo e áreas de ressurgência (Volkman et al., 1987).

3.1.1 Transporte e diagênese da MO marinha

O transporte da MO ao longo da coluna d'água varia significativamente entre as diferentes regiões oceânicas, principalmente considerando que o acúmulo da MO em sedimentos marinhos é resultado da associação de diversos fatores, entre eles: a taxa de produtividade primária, a taxa de sedimentação, a natureza do material (detrítico ou biogênico), a profundidade da coluna d'água e o tempo de residência nela, a distância da costa, assim como o fluxo e a granulometria do sedimento (Libes, 1992; Saliot, 1994). Nesse sentido, as margens continentais, principalmente as zonas de ressurgência, apresentam as maiores taxas de acúmulo de MO nos sedimentos (Fischer et al., 2000).

Os fluxos da MO que atingem grandes profundidades dependem fortemente da granulometria e da quantidade de partículas minerais que participam da adsorção da MO, como por exemplo, carbonatos, silicatos e principalmente argilas detríticas (ilita e caulinita). Devido a sua maior superfície de contato, partículas menores de sedimento apresentam maiores percentuais de carbono orgânico (Hedges e Prahl et al., 1993). Uma vez que as partículas orgânicas são adsorvidas pelas partículas minerais ou associadas à estrutura cristalina das argilas, elas apresentam menor probabilidade de sofrer processos de degradação na coluna

d'água e apresentam uma maior velocidade de precipitação (McCave, 1984; Bianchi e Canuel, 2011).

A MO detrítica (p. ex., fração morta e/ou excretas de fito-zooplâncton) é transportada gravitacionalmente ao longo da coluna d'água, onde, desde o início do percurso, é alterada pela presença de bactérias heterotróficas e organismos detritívoros, que remineralizam parte importante dos compostos orgânicos (Harvey, 2006; Schefuß et al., 2006).

O transporte horizontal por meio das correntes é outra forma importante de deslocamento das partículas orgânicas e leva em conta seu tamanho, assim como sua forma e peso, podendo afetar o tempo de residência dessas partículas na coluna d'água. Quanto maior o tempo de residência, mais a partícula estará exposta à degradação e remineralização e menores serão o aporte da MO depositada. O transporte lateral também é responsável pela diluição do material derivado da produção primária e por formar zonas de deposição preferenciais (Mollenhauer et al., 2004).

Desde o transporte pela coluna d'água até a deposição nos sedimentos, a MO sofre atuação da diagênese, ou seja, dos mecanismos e reações físicas, biológicas e químicas que transformam os produtos orgânicos (Meyers, 1994; Hedges e Keil, 1995; Killips e Killips, 2005). Estudos sobre o destino do carbono orgânico após a sua produção indicam que a proporção de MO que escapa à decomposição e se conserva nos sedimentos marinhos depende principalmente da quantidade, qualidade, sazonalidade da produção primária (que pode limitar a produção exportada e o fluxo para o fundo do mar), profundidade da coluna d'água, taxa de sedimentação e características redox do ambiente sedimentar (Stein, 1991; Engel e Macko 1993; Hedges e Keil 1995).

A MO que se sedimenta nos ecossistemas marinhos ao longo dos anos, mesmo com a perda na diagênese de alguns de seus componentes mais lábeis, apresenta vários marcadores orgânicos mais recalcitrantes que podem indicar sua fonte (Killips e Killips, 2005; Bianchi e Canuel, 2011).

3.1.2 Caracterização da MO

O conhecimento das fontes, da reatividade e do destino da MO são fundamentais para a compreensão do papel dos sistemas aquáticos nos ciclos biogeoquímicos globais (Bianchi e Canuel, 2001; Hedges e Keil, 1995; Wakeham e Canuel, 2006). No entanto, determinar as contribuições relativas dos processos biogeoquímicos que alimentam a MO na coluna de água e nos sedimentos continua sendo um desafio, principalmente devido à grande diversidade de

fontes de MO nos sistemas aquáticos. A variabilidade temporal e espacial no aporte de MO aumenta ainda mais a complexidade em entender o comportamento dos compostos orgânicos no ambiente. Nas últimas décadas, melhorias significativas foram realizadas na capacidade de distinguir fontes de MO em sistemas aquáticos utilizando marcadores elementares, isotópicos (de compostos específicos ou de bulk) e moleculares. Essas ferramentas diferem em sua capacidade de identificar fontes específicas de MO e nas formas de representá-las em massa.

Bianchi e Canuel (2011) elaboraram um esquema comparando a proporção da quantidade de informação que pode ser obtida entre os diferentes métodos de caracterização da MO sedimentar (Figura 01). Dessa forma, a abordagem *multiproxy* utilizando marcadores elementares, isotópicos e moleculares tem sido amplamente empregada em estudos de reconstruções paleoambientais (Pancost et al, 2004; Yunker et al., 2005; Cao et al., 2017).

Figura 01 Esquema ilustrando as diferenças das distintas abordagens para a caracterização da MO, a especificidade de sua fonte e na proporção que estas representam.

Fonte: Adaptado de Bianchi e Canuel (2011).

3.2 Marcadores Moleculares Orgânicos

O termo marcador molecular orgânico pode ser definido como um composto cuja presença no ambiente, ou de seu produto de degradação, podem ser usados como *proxies* para caracterizar a origem, estado ou transformações da MO em sistemas aquáticos (Saliot e Méjanelle, 1994). Esses compostos são ubíquos nos oceanos e abastecem, de forma direta ou indiretamente, todos os processos biogeoquímicos (Summons, 1993). Os marcadores orgânicos são caracterizados por apresentarem especificidade de fonte, estabilidade molecular

e alta resistência a alterações no processo de degradação, ou seja, após a sua biossíntese e a morte dos organismos de origem, esses compostos depositam-se em uma forma reconhecível em relação a sua estrutura original (Eglinton e Calvin, 1967).

Marlowe (1984), Poynter e Eglinton (1991) e Brassell (1993) descreveram características de marcadores ideais para avaliações paleoambientais:

1. Possuir método válido de determinação quantitativa apropriado a uma variedade de matrizes sedimentares;
2. Origem biológica específica, com organismos de nicho ecológico bem definido;
3. Estrutura química estável;
4. Conhecimento da biogeoquímica e química do composto, dentro e fora dos organismos precursores;
5. Possuir mecanismos de transporte definidos, desde a sua produção até sua deposição.

Considerando o exposto, alguns compostos presentes na fração lipídica têm sido amplamente utilizados como marcadores orgânicos para a caracterização da fonte e distribuição da MO em sistemas marinhos, representando um componente significativo do fluxo de carbono através das vias tróficas (Sargent et al., 1977; Madureira e Piccinini, 1999; Pinturier-Geiss et al., 2002; Carreira et al., 2011).

Estudos têm mostrado que muitos organismos têm a capacidade de regular a biossíntese de seus constituintes lipídicos de acordo com as condições ambientais à que estão sujeitos, como por exemplo variações de temperatura, umidade ou luz, podendo resultar em compostos com características de distribuição diferentes (Meyers, 1997). As características das cadeias de carbono (tamanho, função e presença) podem ser indicativas de diferentes fontes, considerando que mudanças no aporte podem estar associadas a mudanças ambientais no oceano e/ou no continente adjacente.

Algumas classes de compostos usualmente aplicados como indicadores paleoambientais são os n-alcenos, alquenonas, n-alcenóis e esteróis, que são normalmente encontrados em ecossistemas marinhos. Variações dos níveis e distribuição desses compostos podem fornecer informações para uma avaliação paleoambiental através da reconstrução de regimes de variações climáticas e/ou hidrodinâmicas (Medeiros e Simoneit, 2008; Méjanelle e Laureillard, 2008; Belicka et al., 2009;).

3.2.1 Alquenonas

As alquenonas são cetonas di-, tri- e tetra-insaturadas de cadeia longa (C₃₅ a C₄₀) (Figura 02). Estes compostos são produzidos por um número restrito de espécies de algas haptófitas, como os coccolitoforídeos cosmopolitas *Emiliania huxleyi* e, em baixas latitudes, a *Gephyrocapsa oceânica*, sendo particularmente abundantes na primeira espécie (Volkman et al., 1980a; Volkman et al., 1980b). Devido a capacidade de regular o nível ao qual seus lipídios são insaturados, esses organismos podem ser encontrados numa ampla faixa de temperatura em águas superficiais do oceano (2 – 29°C; Figura 3) (Volkman et al., 1980a; Marlowe et al., 1984a; Marlowe et al., 1984b; Brassell et al., 1986a; Brassell et al. 1986b; Volkman et al., 1995; Gaines et al., 2009).

Figura 02 Exemplos de alquenonas di- e tri- insaturadas.

Brassell et al. (1986a) levantaram a hipótese de que variações temporais nos níveis de insaturação de alquenonas estavam relacionadas a TSM (Figura 03). Com isso, um índice de temperatura foi desenvolvido com base no cultivo de culturas de *E. huxleyi* em laboratório. Este *proxy* é calculado a partir:

$$U^{K'}_{37} = \frac{([C37:2] - [C37:4])}{([C37:2] + [C37:3] + [C37:4])}$$

Estudos subsequentes com material do Pacífico NE e com culturas de algas confirmaram a linearidade entre $U^{K'}_{37}$ e a TSM, porém o C_{37:4}, que possui a sua distribuição limitada em altas latitudes, alterava essa linearidade em temperaturas inferiores a 15°C. Devido a esse fato, foi desenvolvido um índice simplificado que não incorporava o C_{37:4} (Prah et Wakeham, 1987):

$$U^{K'}_{37} = \frac{[C37:2]}{[C37:2] + [C37:3]}$$

onde C_{37:2} e C_{37:3} são cetonas C₃₇ com duas e três ligações duplas, respectivamente. Além dessa relação entre insaturação e temperatura, as cetonas de cadeia longa são geralmente mais estáveis do que a maioria dos lipídios insaturados, resultando em sua preservação no registro de sedimentos e refletindo de maneira precisa a TSM onde viveu o organismo precursor (Conte et al., 1992; Grimalt et al., 2000; Prah et al., 2000). Apesar das alquenonas serem produzidas por algas calcárias, elas sobrevivem em sedimentos onde o carbonato se dissolveu, como

reconhecido inicialmente por Marlowe et al. (1984a, b) e Brassell et al. (1986a). Juntas, essas propriedades (fidelidade entre TSM e os níveis de insaturação e preservação em tempo geológico) resultaram no uso difundido de alquenonas como marcadores de paleotemperatura (Eglinton e Eglinton, 2008).

Figura 03 Cromatogramas parciais mostrando diferenças nos níveis de insaturação para culturas de *E. Huxley* cultivadas a 25 e 10°C. Adaptado de Bianchi e Canuel (2011) *apud* Prahl e Wakeham (1987).

Apesar dos resultados positivos, os índices das alquenonas não são isentos de incertezas. A calibração inicial de $U^{K'}_{37}$, resultante da cultura de *E. Huxley* (Prahl e Wakeham, 1987), mostrou uma clara linearidade na escala entre 8 e 25°C. Alguns autores relataram a não linearidade da relação entre alquenonas e TSM em temperaturas inferiores a 8°C e superiores a 25°C (Rosell-Melé, 1998; Conte et al., 2001). Trabalhos posteriores estabeleceram uma calibração global usando um grande número de amostras coletadas entre 60°S e 60°N nos oceanos Atlântico, Índico e Pacífico, representando uma variação considerável na média anual de TSM (0–29°C) (Figura 04) (Müller et al., 1998):

$$TSM (^{\circ}C) = \frac{(U^{K'}_{37} - 0.044)}{0.033}$$

A equação acima mostrou uma excelente correlação entre o índice $U^{K'}_{37}$ e a TSM, com um erro padrão de + 1,5 °C (Müller et al., 1998), corroborando com os resultados referentes a relação positiva entre $U^{K'}_{37}$ e TSM em camada mista encontrada anteriormente por Prahl e Wakeham (1987).

Figura 04 Calibração do índice $U^{k'}_{37}$ com a média anual de TSM (Müller et al., 1998).

Amostras de sedimento superficial coletados no Atlântico Sul Ocidental (5°N – 50°S) apresentaram uma boa correlação entre as temperaturas calculadas através da calibração de Müller et al. (1998) e a média anual das regiões acima de 32°S (Figura 05).

Embora a maioria dos estudos assumam que os valores de $U^{k'}_{37}$ refletem as temperaturas na superfície do mar, a profundidade da produção máxima do organismo precursor pode apresentar diferenças regionais. A produção de alquenonas a partir de cocolitoforídeos geralmente mostra forte sazonalidade que pode, em alguns casos, resultar em valores sedimentares de $U^{k'}_{37}$ refletindo temperaturas sazonais (Leduc et al., 2010), no entanto, alguns autores observaram que os valores de TSM baseados em $U^{k'}_{37}$ refletiam a média anual (Benthien e Müller, 2000).

Figura 05 Relação entre o índice $U^{k'}_{37}$ e a média anual da TSM para o Atlântico Sudoeste. A área sombreada indica o erro padrão estimado para a calibração global de Müller et al. (1998).

Fonte: Benthien e Müller, 2000.

As desvantagens do uso das alquenonas como *proxies* de TSM estão relacionadas a determinação dos níveis de alquenonas em locais onde a produtividade é baixa, como nos giros subtropicais, nas regiões polares ou nos cinturões de água quente tropicais, que podem exceder o limite de calibração de $U^{K'}_{37}$ (Mix et al., 2000). Uma vez que a concentração das alquenonas pode se apresentar muito baixa e tornar a quantificação não confiável (< 10 ng/área do pico cromatográfico) (Grimalt et al., 2001). Regiões onde ocorre alta produtividade sazonal, principalmente em regiões temperadas, a TSM registrada através da $U^{K'}_{37}$ pode não demonstrar com precisão a média anual de temperatura (Ternois et al., 1998; Mix et al., 2000). Além disso, regiões de mares internos (Schulz et al., 2000), áreas muito próximas a costa (Conte et al., 1994) e lagos (Li et al., 1996; Thiel et al., 1997) também apresentaram problemas relacionados à não linearidade da equação.

Além de fatores de localidade, a relação entre a temperatura de crescimento e a proporção de alquenonas di- e tri-insaturadas é diferente para *G. oceanica* e *E. huxleyi* (Volkman et al., 1995) e exige calibrações adicionais. Estudos anteriores também observaram que uma única calibração de $U^{K'}_{37}$ com TSM pode não ser apropriada para todas as regiões de todos os oceano (Freeman e Wakeham, 1992; Volkman et al., 1995). Assim, é importante considerar esses fatores ao interpretar dados de TSM obtidos através de alquenonas em diferentes ambientes e em diferentes escalas de tempo.

3.2.2 Alcanos

Os n-alcanos são compostos orgânicos constituídos por carbono e hidrogênio, saturados em cadeia linear e por serem sintetizados por praticamente todos os organismos incluindo plantas terrestres, bactérias, micro e macroalgas, são encontrados em praticamente todos os sedimentos que contém MO (Tissot e Welte, 1978; Miles, 1994) (Figura 06). Por serem compostos ubíquos, possuem estabilidade química no ambiente e estarem presentes em sedimentos antigos e contemporâneos, os n-alcanos têm sido amplamente utilizados como *proxies* em reconstruções paleoceanográficas e paleoclimáticas, sendo extensivamente utilizados na avaliação de mudanças na contribuição de fontes de material terrestre ou marinho (Meyers, 1997; Pancost e Boot, 2004; Eglinton e Eglinton, 2008; Horikawa et al., 2010; Lourenço et al., 2016; Wu et al., 2018).

Figura 06 Estruturas básica de n-alcanos (exemplo: n-C15)

A distribuição de n-alcanos em plantas terrestres e no fitoplâncton marinho apresenta diferenças significativas. Organismos fitoplanctônicos sintetizam preferencialmente n-alcanos de baixo peso molecular, com moléculas que contenham de 15 a 21 carbonos com predominância das cadeias n-C₁₅, n-C₁₇ e n-C₁₉ (Eglinton e Eglinton, 2008). As plantas terrestres tendem a apresentar n-alcanos de cadeia longa, com uma predominância dos homólogos com número ímpar entre 23 e 35 átomos de carbono. Os n-alcanos predominantes produzidos por esses organismos são o n-C₂₇, o n-C₂₉ e o n-C₃₁ (Eglinton e Hamilton, 1967). Alguns estudos atribuíram homólogos de cadeia com número par (n-C₁₂ a n-C₂₄) a fontes bacterianas (Nishimura e Baker, 1986; Grimalt e Albaiges, 1987), enquanto a presença de macrófitas é geralmente caracterizada pela predominância de n-alcanos de comprimento médio de cadeia com homólogos ímpares e predominância no n-C₂₁, n-C₂₃ e n-C₂₅ (Cranwell, 1984; Viso et al., 1993; Ficken et al., 2000). A Tabela 01 apresenta a distribuição predominante de n-alcanos em diferentes organismos.

A predominância de n-alcanos naturais com cadeias carbônicas de número ímpar deriva da sua biossíntese a partir dos ácidos graxos, que apresentam predominantemente cadeias carbônicas de número par, através de uma descarboxilação enzimática (Killops e Killops, 2005; Eglinton e Eglinton, 2008).

Tabela 01 Fontes características de n-alcanos de origem biológica

Composto	Fonte	Referência
n-C ₂₁ , n-C ₂₃ e n-C ₂₅	Macrófitas aquáticas	Ficken et al. (2000)
n-C ₂₇ e n-C ₂₆	Bactéria Fotossintética	Crawell et al. (1982)
n-C ₁₇ a n-C ₂₀	Bactéria não fotossintética	Han e Calvin (1970)
n-C ₁₇ e n-C ₂₅		
n-C ₂₉	Fungos	Yen (1975)
n-C ₁₇	Algas verdes e azuis	Blumer et al. (1971)
n-C ₁₇	Alga	Gelpi et al. (1970)
n-C ₁₅	Alga Marrom	Youngblood e Blumer (1973)
n-C ₁₇	Alga Vermelha	Youngblood et al. (1971)
n-C ₁₇ , n-C ₁₈ e n-C ₂₄	Zooplâncton	Crawell et al. (1987)
n-C ₂₇ , n-C ₂₉ e n-C ₃₁	Plantas superiores	Eglinton e Hamilton (1967)
Pristano	Processamento de zooplâncton	Blumer et al. (1964)
	de clorofila <i>a</i>	Meyers (2003)
Fitano	Erosão de rochas sedimentares	Risatti et al. (1984)
	Bactérias metanogênicas	

Razões de diagnóstico entre n-alcanos selecionados podem ser aplicadas para avaliar as variações na contribuição terrestre e marinha para MO sedimentar e as possíveis diferenças regionais de entrada de material terrígeno, assim como estimar sobre períodos de diferente regime climático. Neste trabalho foram utilizadas as razões: *Terrestrial/Aquatic Ratio* (TAR),

Índice Preferencial de Carbono (IPC₂₅₋₃₃), Índice Alcano (IA) e Tamanho Médio de Cadeia (TMC₂₇₋₃₃).

Bourbonniere e Meyers (1996) desenvolveram o índice TAR que utiliza a razão entre a soma de compostos sintetizados predominantemente por organismos terrestres e marinhos:

$$\text{TAR} = \frac{n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31}}{n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19}}$$

Valores de TAR >1,0 indicam uma maior contribuição de n-alcanos terrestres, enquanto que valores de TAR < 1,0 refletem a predominância de n-alcanos de origem marinha (Bourbonniere e Meyers, 1996; Meyers, 1997; Bianchi e Canuel, 2011). Contudo, ao avaliar a predominância da contribuição marinha e terrígena utilizando o índice TAR, cuidados na interpretação dos dados devem ser tomados, considerando a degradação preferencial dos n-alcanos de cadeia curta em relação aos de cadeia longa (Cranwell et al., 1987; Meyers, 2003).

Considerando que plantas superiores sintetizam predominantemente n-alcanos de cadeia longa e ímpar, a razão IPC₂₅₋₃₃, calculada como a relação entre n-alcanos de cadeias longas ímpares e pares no intervalo entre C₂₄ a C₃₄, pode ser utilizado como um *proxy* para avaliar maiores contribuições de plantas terrígenas para a MO d sedimento marinho (Bray e evans, 1961; Clark e Blumer, 1967; Ternois et al., 2001; Meyers et al., 1997; Bouloubassi et al., 2001; Xing et al., 2011). O IPC é calculado da seguinte forma:

$$\text{IPC}_{25-33} = 0,5 \left(\frac{n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33}}{n\text{-C}_{24} + n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32}} + \frac{n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33}}{n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32} + n\text{-C}_{34}} \right)$$

As características das moléculas produzidas pela vegetação terrestre nos sedimentos podem estar diretamente relacionadas com as condições climáticas, como temperatura e humidade, que controlam a erosão e o transporte desses marcadores para o ambiente marinho (Eglinton e Eglinton, 2008). Em resposta a períodos de estresse hídrico, as plantas terrestres passam a produzir n-alcanos com cadeias carbônicas maiores para promover uma cobertura de cera mais eficiente e evitar a perda de água (Rullkötter, 2006; Sachse et al., 2006). Com isso, as distribuições de n-alcanos apresentam um padrão de aumento do tamanho da cadeia em regiões próximas ao equador (menor latitude) (Gagosian et al., 1987), podendo também ser influenciada pela umidade da região (Hinrichs et al., 1998). A partir disso, pode-se assumir que períodos de diminuição do índice TMC₂₅₋₃₃ podem indicar períodos de regime pluviométrico mais intenso. Poynter (1989) definiu um índice de Tamanho Médio de Cadeia (TMC₂₇₋₃₃) para descrever as variações de comprimento de cadeia de n-alcanos:

$$\text{TMC}_{27-33} = \frac{27[n\text{-C}_{27}] + 29[n\text{-C}_{29}] + 31[n\text{-C}_{31}] + 33[n\text{-C}_{33}]}{n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33}}$$

Horikawa et al. (2010) observaram que esta adaptação fisiológica das plantas sob estresse hídrico também faz com que ocorra uma diferença entre a distribuição dos homólogos n-C₃₁ e n-C₂₉. Plantas terrestres sob um regime climático mais seco exibem o máximo da distribuição de n-alcanos no n-C₃₁, enquanto as de clima mais úmido possuem máximo no n-C₂₉. Há ainda uma distinção entre os n-alcanos de origem terrígena introduzidos por plantas vasculares (C₃) e aqueles produzidos por gramíneas (C₄) (Cranwell, 1973, 1984; Zhang et al., 2006; Rommerskirchen et al., 2006; Badewien et al., 2015). Enquanto as primeiras tendem a produzir maiores quantidades de n-C₂₇ e n-C₂₉, as gramíneas produzem mais n-C₃₁ e n-C₃₃ (Zech et al., 2009; Damsté et al., 2011). No entanto, de acordo com Bush et al. (2013), tanto as gramíneas quanto as angiospermas lenhosas produzem n-C₂₉ e n-C₃₁ em abundância em relação a outros comprimentos de cadeia, e as proporções desses dois compostos são altamente variáveis e superpostas entre esses grupos. Portanto, n-C₂₉ e n-C₃₁ devem ser utilizados com cautela como indicador regional de MO terrestre. Segundo os autores, essa distribuição pode ser um reflexo mais relacionado às influências climáticas locais, como aridez, em detrimento do tipo de planta (Rommerskirchen et al., 2006). Apesar de não haver estudos relacionados a distribuição entre os homólogos n-C₂₉ e n-C₃₁ nos diferentes tipos de vegetação brasileira, o índice alceno (IA) foi utilizado para avaliar variações na assinatura desses compostos e estimar a fonte regional de material terrígeno.

$$IA = \frac{n-C_{31}}{n-C_{31} + n-C_{29}}$$

Considerando o apresentado acima, uma MO proveniente de plantas de clima mais seco e/ou do tipo C₄ exibem o máximo da distribuição de n-alcanos no C₃₁ e possuem valores de IA > 0,5. Plantas de clima mais úmido e/ou do tipo C₃ possuem máximo no C₂₉ e seu valor de IA < 0,5 (Zhang et al., op. cit.; Rommerskirchen et al., op. cit.; Horikawa et al., 2010).

Além dos n-alcanos, os alcanos isoprenóides são outra classe de compostos utilizada em estudos paleoceanográficos. Os alcanos isoprenóides regulares são hidrocarbonetos saturados de cadeia ramificada acíclica, com estrutura molecular comum e derivados do isopreno (C₅H₈), um alceno ramificado com cinco átomos de carbono, que constitui um dos blocos de construção de cadeias carbônicas comuns da natureza (Bianchi e Canuel, 2011).

O pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e o fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) são isoprenóides produzidos a partir da degradação do fitol (C₂₀H₄₀O; Figura 07), um álcool abundante na natureza e constituinte da clorofila *a*. A formação de cada um dos compostos está associada a condições oxidantes (pristano) ou redutoras (fitano), sendo o pristano geralmente encontrado em concentrações superiores ao fitano no meio marinho

(Cripps, 1989). Assim, as relações pristano/fitano podem indicar condições óxicas ou anóxicas do meio em que ocorreu a formação desses compostos. Entretanto, o pristano e fitano podem ter outras fontes além das clorofilas (Haven et al., 1987). Estas incluem fontes metanogênicas ou halofílicas de lipídios para fitano e fontes derivadas do zooplâncton para o pristano (Goossens et al., 1984).

Figura 07 Processos de degradação do fitol e formação do pristano e fitano.

Fonte: Killops e Killops (2005)

3.2.3 Alcanóis

Os n-alcanóis lineares ou n-alcanóis graxos possuem estruturas saturadas de carbono e hidrogênio dispostos em uma cadeia linear com um grupo funcional hidroxila (-OH) geralmente em posição terminal (Figura 08).

Figura 08 Estrutura molecular do n-alcanol n-C₁₈OH

Em contraste aos alcanos, os n-alcanóis encontrados em amostras de sedimento marinho apresentam predomínio de cadeias de carbono com número par, geralmente na faixa entre n-C₁₄OH e n-C₃₄OH, refletindo sua biossíntese a partir dos ácidos graxos através de redução enzimática (Figura 09; Volkman et al., 1987; Killops e Killops, 2005). Esses compostos também possuem praticamente as mesmas funções dos ácidos graxos nos organismos (produção e acúmulo energético para o funcionamento metabólico). No entanto, os n-alcanóis são encontrados em menores concentrações quando comparados aos ácidos graxos.

Figura 09 Biossíntese de álcoois a partir de ácidos graxos.
(n=ímpar)

Fonte: Lourenço (2007) apud Killops e Killops (2005)

Comparado aos n-alcanos, há uma maior escassez quanto à estudos sobre comportamento e distribuição de n-alcanóis nos sistemas aquáticos (Parrish, 1988). No entanto, esses compostos representam uma ferramenta eficaz na caracterização da MO em ecossistemas aquáticos e em reconstruções paleoceanográficas, devido principalmente à sua especificidade e seu padrão de modificação diagenética semelhante aos esteróis e taxas de degradação igualmente baixas (Fernandes et al., 1999; Carreira et al., 2011; Tahir e Simoneit, 2015; Lourenço et al., 2016).

Avaliando o tamanho de cadeia dos n-alcanóis pode-se obter um indicativo sobre a origem da MO para o sedimento (Mudge e Norris, 1997; Volkman, 2006). n-Alcanóis saturados de cadeia carbônica curta e par ($\leq n\text{-C}_{20}\text{OH}$) são característicos de organismos planctônicos (fitoplâncton, zooplâncton e bactérias) (Volkman, 2006). A origem bacteriana ou de algas pode ser inferido pela predominância do n-C₁₆OH nos sedimentos (Muri et al., 2004), enquanto a predominância de n-C₁₈OH pode ser atribuído ao zooplâncton (Robinson et al., 1984; Fernandes et al., 1999). Os n-alcanóis saturados de cadeia carbônica longa e par ($\geq n\text{-C}_{24}\text{OH}$) são derivados principalmente de ceras epicuticulares de plantas terrestres que sintetizam cadeias carbônicas entre n-C₂₄OH e n-C₃₀OH (Fernandes et al., 1999; Jeng e Huh, 2004; Volkman, 2006).

O fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno-1-ol) é um diterpenóide acíclico oxigenado e está presente como uma cadeia lateral na molécula da clorofila *a* (Figura 10), também podendo ser encontrado em menores concentrações nas clorofilas *b*, *d* bacterioclorofila e outros organismos autotróficos (Volkman, 1986; Rontani e Volkman, 2003). Por ser produzido por

diversas classes de organismos autotróficos o fitol é um composto abundante no ambiente marinho (Rontani e Volkman, 2003). No entanto, é uma molécula relativamente lábil e presente tanto em plantas superiores quanto em organismos unicelulares do fitoplâncton, assim, sua presença deve ser avaliada com cautela, pois pode representar uma biomassa recentemente produzida por organismos aquáticos ou terrestres (Wakeham et al., 2002; Rontani e Volkman, 2003; Marchand et al., 2005).

Figura 10 Estrutura química da clorofila *a*, formadora do fitol em sua estrutura.
Fonte: Chikaraishi et al. (2009)

3.2.4 Esteróis

Os esteróis são compostos hidrofóbicos derivados de triterpenos tetracíclicos (Figura 11) e constituintes essenciais das membranas celulares de organismos eucariontes, controlando sua rigidez e permeabilidade (Killops e Killops, 2005; Volkman, 2006). Pequenas variações em suas estruturas como: posição de duplas ligações, alquilações na cadeia cíclica e/ou lateral e estereoquímica são responsáveis pela formação de diferentes tipos de esteróis (Meyers e Ishiwatari, 1993).

Figura 11 Estrutura básica dos esteróis

Os esteróis são comumente utilizados na geoquímica orgânica devido a sua estabilidade química em ambientes sedimentares (Saliot et al., 1991; Colombo et al., 1997) e sua distribuição diferenciada entre os diferentes gêneros de organismos marinhos e terrestres (Volkman et al.,

1998). Associados à sua diversidade estrutural, os esteróis e os seus respectivos derivados provaram ser importantes marcadores que podem ser utilizados tanto para estimar contribuições terrígenas ou marinhas, como *proxies* digenéticos (Volkman, 1986; Canuel e Zimmerman, 1999).

Os esteróis em ambientes marinhos encontram-se predominantemente entre a faixa de cadeias de carbono C27 a C30, mas também podem ser encontrados em um intervalo entre C26 e C31 (Peters et al., 2005). De acordo com o número de carbonos, os esteróis podem ser agrupados para inferir sobre sua origem: no fitoplâncton há o predomínio de compostos com C28; no zooplâncton, compostos com C27; nas plantas superiores, os compostos mais abundantes são aqueles de cadeia C29 (Killops et al., 2005). Assim, as fontes autóctones (fito e zooplâncton) produziriam cadeias com C27 e C28 e as alóctones (plantas superiores) com C29 (Volkman et al., 2006).

O colesterol é comum a muitas espécies de fitoplânctons e zooplânctons marinhos e pode ser interpretado como um integrador da biota total da superfície do mar (Schouten et al., 1998; Tabela 02). Tradicionalmente os esteróis estigmasterol, campesterol e o sitosterol são considerados marcadores de fontes terrígenas, porém, diversos autores demonstraram que esses compostos podem ser produzidos também por organismos marinhos, como as diatomáceas, cianobactérias e algas prymnesofíceas (Volkman, 1986; 2008; Tabela 02). Com isso, essa forma de avaliação baseando as fontes pelo número de carbonos do esterol deve ser avaliada com cautela.

A configuração C-24 pode promover um grau de especificidade de fonte. Esteróis C29 derivados de plantas superiores geralmente possuem configuração 24 β -alkyl (24 β -ethyl em β -sitosterol e estigmasterol), enquanto diversas algas (incluindo clorofíceas e dinoflagelados) biossintetizam esteróis com configuração 24 α -Alkyl (Goad et al., 1974; Volkman 1986). Infelizmente, os pares epiméricos C-24 não são separados pelas técnicas de cromatografia em fase gasosa rotineiramente empregadas na análise de esteróis (Maxwell et al. 1980) e a ausência de informações sobre a configuração dificulta a determinação da origem precisa de alguns esteróis em sedimentos (Volkman, 1986; Killops e Killops, 2005).

Associado a entrada de esteróis insaturados chamados “parentais” (p. ex., colesterol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol e sitosterol), ocorre uma pequena contribuição de moléculas não insaturadas, chamadas usualmente de estanóis (p. ex., colestanol, brassicastanol, campestanol, estigmastanol e sitostanol), de modo que nos sedimentos marinhos ocorre a presença de alguns esteróis em pares, ou seja, o esterol “parental” e o isômero saturado

(Volkman, 2005). Os estanois podem ser formados nos sedimentos marinhos como resultado da redução bacteriana de esteróis, ou ainda, pela hidrogenação bacteriana de moléculas “parentais”, sendo que a taxa destas reações aumenta com a diminuição do potencial redox do ambiente (Nishimura e Koyama, 1977; Rontani et al., 2014).

O esterol saturado colestanol pode representar um produto de redução bacteriana de colesterol, podendo também ser encontrado em dinoflagelados e diatomáceas, porém, em menores proporções (Volkman et al., 1998). O sitostanol pode ser produzido por algas haptófitas, mas é usualmente relacionado com produto de degradação sitosterol (Volkman, 1986; 1990).

Embora exista ocorrência de esteróis específicos para determinados organismos, a maioria deles são biossintetizados por mais de um organismo. Portanto, caracterizações da origem da MO, autóctone ou alóctone, com base apenas na avaliação de esteróis individuais deve ser feita com cautela e deve ser complementada com informações de outros marcadores moleculares (p. ex., n-alcanos ou n-alcanóis lineares), principalmente quando ocorrem diversas fontes possíveis.

Algumas fontes de esteróis, bem como seus nomes populares e da IUPAC, abreviações comumente utilizadas ($x\Delta^y$) e fórmula estrutural podem ser vistos na Tabela 02.

Tabela 02 Esteróis com a sua respectiva informação geoquímica.

Nome Comum	Nomenclatura IUPAC	$x\Delta^y$	Estrutura	Informação Ambiental	Referência
C27					
Colesterol	Colest-5-en-3 β -ol	27 Δ^5		Zooplâncton, fauna bentônica e fitoplâncton (diatomáceas); Também é encontrado em animais e plantas	Volkman (1986);
Colestanol	5 α -colestan-3 β -ol	27 Δ^0		Dinoflagelados; algas haptófitas e vermelhas; redução bacteriana de colesterol.	Volkman et al. (1990) e Mansour et al. (1999)
C28					
Brassicasterol	24-metilcolest-5,22-dien-3 β -ol	28 $\Delta^{5,22}$		Diatomáceas, dinoflagelados e microalgas (haptófitas e criptófitas).	Schefuß (2004), Volkman (1986), Volkman (1981)
Campesterol	24-metilcolest-5-en-3 β -ol	28 Δ^5		Plantas superiores, diatomáceas e algas verdes.	Jaffé (1995); Yunker et al. (1995)
C29					
Estigmasterol	24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol	29 $\Delta^{5,22}$		Plantas superiores e fitoplâncton.	Gaskell (1976), Volkman (1986);

Fonte: Yoshinaga (2008); Arias (2015).

3.3 Outros marcadores

As concentrações de carbono orgânico total (COT) fornecem um importante parâmetro da MO, uma vez que aproximadamente 50% da maioria da MO é composta de carbono (Bianchi e Canuael, 2011). Quando valores de COT são combinados com informações elementares adicionais, como no caso da razão C/N, informações básicas sobre fonte podem ser inferidas (Meyers, 1997). A ampla faixa de valores C/N entre diferentes fontes de MO na biosfera indica esta razão como marcador inicial para determinação de informações sobre fonte.

Diferenças nos valores da razão C/N para plantas vasculares e organismos marinhos são em grande parte devido a diferenças nas contribuições de componentes estruturais. Uma grande fração da MO nas plantas vasculares é composta por material rico em carbono, como celulose e lignina (Aspinall, 1970). Em contraste, as algas tendem a ser apresentar mais proteínas e menos carboidratos devido à ausência desses componentes estruturais e maiores contribuições (relativas à biomassa) de proteínas e ácidos nucleicos (Bianchi e Canuael, 2011).

As incertezas associadas ao uso da razão C/N como marcador de fonte de MO podem derivar de processos de decomposição e remineralização. A remineralização seletiva de nitrogênio, devido a sua limitação nos sistemas marinhos, pode resultar em valores artificialmente altos de C/N, enquanto processos de decomposição podem reduzir os valores da razão (Tenore et al., 1982; Rice e Hanson, 1984).

Além disso, como o nitrogênio residual é composto por suas frações inorgânicas e orgânicas, o nitrogênio usado na C/N é definido como nitrogênio total (NT). Na maioria dos casos, o nitrogênio inorgânico é uma fração relativamente pequena do NT associado a MO particulada e sedimentar. No entanto, em partículas e sedimentos com baixas contribuições de COT (por exemplo, <0,3%), a importância relativa do nitrogênio inorgânico residual pode ser significativa, resultando em possíveis diagnósticos de fontes de MO equivocados, considerando que o nitrogênio não seria predominantemente orgânico (Meyers, 2003).

Os isótopos estáveis fornecem informações complementares à razão C/N e são frequentemente usados para identificar fontes de MO em sistemas aquáticos (Killops e Killops, 2005; Bianchi e Canuel, 2011;).

O princípio fundamental em torno da aplicação de isótopos estáveis em ecossistemas naturais está baseado em variações na abundância relativa de isótopos mais leves relativos a processos bioquímicos em vez de nucleares (Fry, 2006; Sharp, 2007). Os produtos de reação na natureza são geralmente enriquecidos no isótopo mais leve devido a sua cinética de reação mais rápida. Esse processo de discriminação isotópica é chamado de fracionamento isotópico (Bianchi e Canuel, 2011).

O estudo de isótopos estáveis de carbono tornou-se parte essencial da geoquímica marinha e tem contribuído para o entendimento de mudanças relacionadas a processos biogeoquímicos no ambiente marinho. Considerando que o carbono é uma mistura de dois isótopos estáveis, ^{12}C e ^{13}C com abundâncias relativas de 98,894% e 1,106% respectivamente, as razões isotópicas de carbono são usualmente utilizadas para distinguir fontes marinhas e terrígenas de MO, além de ser capaz de sugerir aportes de diferentes tipos de plantas terrestres (C_3 , C_4 e CAM) e funcionar como indicador de paleoprodutividade (Goñi et al., 1998; Cloern et al., 2002; Meyers, 1997, 2003).

As diferenças nos valores das razões isotópicas entre organismos marinhos e terrestres ou entre diferentes plantas terrestres são causadas pela discriminação no caminho fotossintético envolvido. A maioria das plantas, incluindo o fitoplâncton, incorpora o carbono na sua biomassa utilizando a forma Calvin (C_3). O fracionamento isotópico entre carbono fotossintético ($\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$) e CO_2 atmosférico ($\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$) em plantas terrestres C_3 é aproximadamente entre -32‰ e -20‰ (O'Leary, 1988; Bianchi e Canuel, 2011 e referências). O fracionamento é o mesmo para os organismos marinhos, mas a biomassa fotossintética é enriquecida, uma vez que o CO_2 dissolvido ou o HCO_3^- é utilizado para a fixação de carbono ($\delta^{13}\text{C} = \sim 0\text{‰}$) (Bianchi e Canuel, 2011). Como consequência, a MO marinha apresenta valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -25‰ e -20‰ (Fry e Sherr, 1984).

Outras plantas usam o caminho Hatch-Slack (C_4 - gramíneas), onde o fracionamento é consideravelmente menor ($\sim 2.2\text{‰}$) tornando as plantas C_4 mais enriquecidas em ^{13}C ($\delta = \sim -8$ a -18‰). Há ainda plantas que utilizam o CAM (*Crassulacean Acid Metabolism*) como caminho fotossintético, que funciona como uma “mistura” entre os caminhos C_3 e C_4 , produzindo variações no $\delta^{13}\text{C}$ que dependem da dinâmica de crescimento das plantas (Hayes, 1993).

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 Localização

A área de estudo compreende um trecho da plataforma continental sudeste brasileira, conhecido como Embaiamento São Paulo, que se estende do Cabo de Santa Marta (SC) ($28^{\circ} 30'S$; $49^{\circ} W$) até Cabo Frio (RJ) ($23^{\circ} 00'S$; $42^{\circ} W$). Nesta área, a quebra de plataforma está localizada entre as isóbatas de 120 e 180 metros e apresenta variação latitudinal de largura. A plataforma continental possui uma largura média de 130 km na faixa do Embaiamento São Paulo (Zembruski, 1979). Na parte mais setentrional e meridional da região, a plataforma é mais estreita (aproximadamente 73 km de largura da costa de Cabo Frio), atingindo a largura máxima de 231 km a $25^{\circ}S$. A plataforma apresenta declividade entre 1: 600 a 1: 1300, se diferenciando em três desníveis, sendo classificado como genericamente suave e monótono (Zembruski, op. cit.).

4.2 Geomorfologia e características sedimentológicas

A Plataforma Continental Sudeste Brasileira é enquadrada como pertencente ao tipo passiva (Atlântico), divergente e autóctone, onde os sedimentos depositados resultam do retrabalhamento de sedimentos mais antigos que possuem sua origem na própria plataforma. Toda a plataforma no setor do Embaiamento São Paulo apresenta canais estreitos, rasos, longos e perpendiculares ao declive que, em geral, alcançam a quebra da plataforma, algumas vezes ultrapassando-a. Esses canais facilitam o transporte de sedimentos para regiões mais profundas. Os canais mais evidentes são os de Cabo Frio, Rio de Janeiro, Ilha Grande, Cananéia e Itajaí (Zembruski, 1979).

Zembruski (1979) definiu para o Embaiamento São Paulo a compartimentação da plataforma continental baseada nas mudanças de declividade da mesma. Estes compartimentos foram denominados de plataforma interna (até aproximadamente as isóbatas de 50-70 metros), plataforma média (quando é definida, entre 70-100 metros) e plataforma externa (de 100 metros até a quebra da plataforma).

A região também é caracterizada pela presença de estreitas planícies costeiras margeadas por terra, por um alto planalto (aproximadamente 1000 m de altura) e pela Serra do Mar (mais de 1500 m de altura), fazendo com que a maioria dos sistemas de drenagem a fluam em direção ao interior, alimentando a bacia do Rio da Prata ao sudoeste da área de estudo, ou a bacia do rio Paraíba do Sul, a nordeste (Gyllencreutz et al., 2010).

Em geral, os sedimentos da plataforma interna são compostos principalmente de areia, que geralmente constitui mais de 50% dos sedimentos. As lamas e argilas são predominantes na plataforma média, entre as isóbatas de 50 e 100 m; na plataforma externa, o conteúdo de areia e cascalho aumenta, às vezes representando mais de 75% da distribuição de sedimentos (Mahiques et al., 2004).

A Ilha de São Sebastião marca uma inflexão da linha de costa, passando de SE-NE para W-L. Ao norte da ilha, a linha de costa é recortada, apresentando contorno mais irregular das isóbatas e a presença de diversas ilhas, o que confere a essa região uma maior complexidade geomorfológica. A presença da Serra do Mar próxima ao oceano leva à ocorrência de pequenas planícies costeiras e praias de bolso nessa região. Ao sul de São Sebastião, a maior distância entre a Serra do Mar e a costa permite o desenvolvimento de planícies costeiras mais largas e, conseqüentemente, de um sistema de drenagem mais desenvolvido (Mahiques et al., 1999).

A diferença morfológica entre os setores a norte e a sul da Ilha de São Sebastião reflete-se também nos processos sedimentares de plataforma. Esta diferenciação condiciona a ação de forçantes oceanográficas nos dois setores.

Ao sul da Ilha de São Sebastião, a configuração da linha de costa e o paralelismo das isóbatas levam a uma ação mais efetiva dos trens de ondas sobre a plataforma interna resultando na não deposição de sedimentos pelíticos nessa área. Além disso, as regiões interna e média são caracterizadas pela predominância de sedimentos bem selecionados compostos por areia fina a muito fina, sendo possível observar um aumento no teor de lama em direção a plataforma externa. Este padrão deposicional ocorre em função da ação mais efetiva das ondas sobre o fundo nas áreas mais rasas da plataforma, o que dificulta a deposição de sedimentos finos e MO, causando um gradiente deposicional em direção a quebra da plataforma (Mahiques et al., 1999).

A região ao norte da Ilha de São Sebastião é caracterizada pela heterogeneidade do tamanho dos grãos depositados, apresentando depósitos significativos de lama nas regiões mais internas da plataforma. A complexa geomorfologia relacionada aos recortes da linha de costa e a presença de várias ilhas na plataforma interna enfraquece a energia hidrodinâmica da região, especificamente os processos de interação de ondas com o fundo, favorecendo a deposição de sedimentos de granulometria mais fina (Mahiques et al., 1999; Mahiques et al., 2004; Mahiques et al., 2007; Mahiques et al., 2008).

A sedimentação existente em uma plataforma que recebe pequeno aporte fluvial é controlada basicamente pela ação dos seguintes agentes: deslocamento de massas d'água e

correntes, taxas de produção primária, clima no continente adjacente e variações do nível do mar. Todos estes fatores controlam a entrada e a redistribuição dos diversos tipos de sedimentos na bacia marinha (Mahiques et al., 2004).

De acordo com Suguio e Martin (1978) e Ângulo et al. (1999; 2006), as últimas oscilações no nível do mar no Holoceno não deixaram expostas partes significativas da plataforma continental Sudeste do Brasil. Com isso, as mudanças paleoceanográficas e as variações milenares no padrão sedimentar da região do Embaiamento São Paulo provavelmente estão mais relacionados à variações climáticas (regime de vento e de chuvas) e hidrodinâmicas.

Na plataforma interna e média, entre 38° e 27°S, a sedimentação é determinada principalmente pelo aporte sazonal de sedimentos do Rio da Prata e, em menor escala, das lagoas costeiras do sul do Brasil transportados pela Corrente Costeira Brasileira - CCB (Souza e Robinson, 2004; Mahiques et al., 2008; Möller et al., 2008; Nagai et al., 2014). Ao Norte de 27°S, nas plataformas média e externa, os processos sedimentares são influenciados principalmente pelo fluxo para o sul da CB ao longo da margem continental em torno das isóbatas de 200 m (Figura 12) (Souza e Robinson, 2004; Mahiques et al., 2002; 2004; Nagai et al., 2014). Nagai et al. (2014) classificaram a área entre Itajaí (27°S) e a Ilha de São Sebastião (24°S) como zona de transição entre dominância da CCB e CB.

Figura 12 Mapa de localização da área de estudo. CB: Corrente do Brasil; CCB: Corrente Costeira do Brasil. Adaptada de Gyllencreutz et al. (2010) e Mantovanelli (2013).

As taxas de sedimentação na Plataforma Continental Sudeste Brasileira variam entre 5 e 660 mm kanos^{-1} . Os maiores valores estão relacionados com as áreas de maior produtividade

primária, entrada de material terrígeno e com o fluxo da CB, os menores valores estão associados com o fluxo principal da CB. Isto indica que a sedimentação na Plataforma Continental Sudeste Brasileira é controlada por processos pelágicos associados com a propagação ao norte das águas frias do Sul e com processos de ressurgência relacionados ao meandramento da CB, como os observados na região de Cabo Frio (Mahiques et al., 2004).

4.3 Hidrodinâmica

Os padrões hidrodinâmicos na maior parte da plataforma continental sudeste Brasileira são forçados, em diferentes escalas de tempo, pela interação entre a tensão de cisalhamento dos ventos, o gradiente de densidade das massas d'água, a CB e as marés, onde a última forçante é a que menos se destaca na circulação da região (Castro et al., 2014). As correntes ao longo da região deslocam-se, normalmente, paralelas às isóbatas, mantendo o balanço geofísico na direção normal a topografia. Dependendo de uma combinação entre largura e topografia continental, intensidade, direção e persistência da tensão de cisalhamento do vento, essas correntes podem ser mais enérgicas na região do Embaiamento São Paulo (Castro Filho, 1996).

A dinâmica de massas d'água na plataforma continental sudeste brasileira é determinada pela disposição de três massas diferentes, as quais apresentam variações sazonais. As massas de água presentes, conforme descrito por Miranda (1982) *apud* Castro (1996), são resultantes da mistura entre:

- Água Tropical (AT): quente e salina ($T > 20^{\circ} \text{C}$ e $S > 36,4\text{‰}$), transportada para sul-sudoeste na camada superficial (0-200 m) da CB, sobre o talude continental, nas proximidades da quebra da plataforma continental;
- Água Central do Atlântico Sul (ACAS): relativamente fria ($T < 20^{\circ} \text{C}$ e $S < 36,4\text{‰}$), transportada também para o sul-sudoeste na camada inferior da CB (200-500 m), próximo à quebra da plataforma continental;
- Água Costeira (AC): resultante da mistura da descarga continental de água doce com as águas da plataforma, tendo a menor salinidade ($S < 34\text{‰}$) das águas devido principalmente ao efeito combinado dos pequenos e médios rios existentes na região.

Castro (2014) identificou a existência de dois limites de massas d'água na região da Plataforma Continental Sudeste. Seriam elas: (1) Frente Térmica Profunda (FTP), que delimita a posição mais próxima à costa que a ACAS atinge, através da costa, próxima ao fundo da plataforma; (2) Frente Halina Superficial (FHS), que delimita a posição mais próxima à costa que a AT atinge através da costa, próxima a superfície.

A FTP e a FHS correspondem as barreiras naturais que fisicamente delimitam as diferentes regiões da Plataforma Continental Sudeste Brasileira. Castro (1996; 2014), baseando-se nas características termohalinas e dinâmicas da Plataforma Continental Sudeste Brasileira, sugeriu sua divisão em três regiões distintas (Figura 13):

- **Plataforma Continental Interna:** localizada entre a costa e a FTP, apresenta durante todo o ano a influência da AC. A largura da plataforma continental interna varia sazonalmente, sendo mais estreita no verão (entre 10-30 km), e mais larga durante o inverno (entre 40-80 km). Durante o verão, o limite externo da plataforma interna encontra-se entre as isóbatas de 20 e 40 m, no inverno ele passa a se localizar entre as isóbatas de 50 e 70 m. Durante o verão, esta região da plataforma possui valores de TSM acima de 22 °C. No inverno, os valores de TSM são, em geral, inferiores a 22 °C (Castro, 2014; Cerda e Castro, 2014).

- **Plataforma Continental Média:** localizada entre a FTP e a FHS, é melhor estabelecida durante o verão, pois durante o inverno passa a apresentar uma redução em suas dimensões. No verão, a plataforma média está localizada entre 10-30 km (da costa) até aproximadamente 60-80 km. Seu limite interno localiza-se entre as isóbatas 20-40 m, e externo entre as isóbatas de 70-90 m. No inverno, a mesma passa a ocupar uma pequena faixa da plataforma continental entre aproximadamente 40-60 km e 60-80 km de distância da costa. A Plataforma Continental Média é caracterizada pela elevada estratificação, em função da presença de uma termoclina sazonal. A temperatura da água próxima a superfície varia entre 22 e 24 °C, e no fundo entre 14 e 15 °C. A termoclina possui valores de temperatura que variam entre 18 e 22 °C (Castro, op. Cit.; Cerda e Castro, op. Cit.).

- **Plataforma Continental Externa:** possui seus limites interno e externo entre a FHS e a quebra da plataforma continental, respectivamente. Seu limite interno localiza-se entre 60-80 km da costa, entre as isóbatas de 70 e 90 m. A TSM nesta região da plataforma aproxima-se de 24 °C durante o verão, e de 22 °C durante o inverno. A temperatura de fundo na plataforma continental externa apresenta pouca variação, mantendo-se próxima a 14 °C ao longo de todo o ano (Castro, op. Cit.; Cerda e Castro, op. Cit.).

Figura 13 Divisão da Plataforma Continental Sudeste Brasileira. FHS: Frente Halina Superficial; FTP: Frente Térmica Profunda; PCI: Plataforma Continental Interna; PCM: Plataforma Continental Média; PCE: Plataforma Continental Externa; QPC: Quebra da Plataforma Continental; CB: Corrente do Brasil. As profundidades estão expressas em m e as distâncias horizontais em km.

Fonte: Castro, 1996

Durante o verão a ACAS desloca-se em direção a costa, muitas vezes atingindo a parte mais interna da plataforma e, devido aos ventos de NE mais frequentes nesse período, ocorre o transporte de águas superficiais da costa para o mar aberto, e em sentido contrário na camada de fundo, ou seja, a ACAS avança sobre áreas costeiras, levando ao deslocamento da AC em direção ao oceano aberto, e mantendo a AT afastada da região costeira (Castro Filho et al., 1987; Mahiques et al., 2007). O avanço da ACAS em direção a costa acaba por gerar uma ressurgência sazonal, sendo possível observar uma termoclina bem marcada, mesmo em áreas mais rasas (Castro Filho et al., 1987). Esta época também corresponde ao período de chuvas da região sudeste do Brasil e, portanto, ao período de maior fluxo de material terrígeno para a região costeira. O deslocamento da AC corresponde ao processo mais importante de transporte de matéria orgânica terrígena para áreas mais distantes da plataforma continental (Mahiques et al., 1999).

Durante o inverno, a ACAS afasta-se em direção ao talude, aumentando a largura da faixa costeira onde a AC é predominante, e devido aos ventos provenientes de SE ocorre o transporte de água do oceano para a costa na camada superior. Com a predominância de ventos Sul, ocorre o favorecimento do avanço da AT sobre a maior parte da plataforma continental e a consequente retração da ACAS. Além disso, a redução do aporte de água doce durante este período faz com que a AC exerça menor influência na região (Castro Filho et al., 1987).

Furtado et al. (1987), Bonetti Filho e Furtado (1996) e Campos et al. (1996) apontam a existência de uma massa de água fria costeira, proveniente de sul, em latitudes baixas (23°S) (Figura 14).

Figura 14 Imagem AVHRR da margem sudeste brasileira, mostrando a temperatura de superfície da água do mar. As cores azuis indicam águas mais frias e as de cores vermelhas indicam águas mais quentes, estas últimas associadas com a CB (Campos et al., 1996 adaptado por Mahiques et al., 2002). Vórtices e meandramentos da CB também podem ser vistos nesta imagem.

Esta massa d'água apresenta baixa salinidade e a presença de foraminíferos típicos das plataformas continentais Argentina e Uruguiaia. Stevenson et al. (1998) e Mahiques et al. (2004) atribuíram este evento à água costeira, fortemente influenciada pelo Rio da Prata e pelas desembocaduras das lagoas Patos-Mirim (localizadas entre as latitudes 30° e 34°S), que se deslocam para norte durante o inverno. Um modelo hidrográfico climatológico da plataforma sul-americana entre as latitudes de 24° e 40°S foi desenvolvido por Piola et al. (2000) e confirmou a hipótese da existência da migração para norte desta pluma de baixa salinidade proveniente de sul transportada pela CCB (Mahiques et al., 2004, 2008).

A CB, presente na parte mais externa da plataforma continental sudeste brasileira, forma-se a partir do ramo mais setentrional da Corrente Sul Equatorial, próximo a 10°S, e flui para sudoeste acompanhando a linha de quebra da plataforma continental junto ao talude superior como uma corrente superficial rasa (Castro Filho, 1996). A CB transporta AT nos níveis superiores e a ACAS nos níveis de piconclina (Silveira et al., 2000; Rodrigues e Lorenzetti, 2001).

A formação de vórtices anticiclônicos pela CB ao largo do Cabo Frio foi por diversas vezes descrita na literatura (Garfield, 1990). Os meandros característicos na região e o cisalhamento vertical associado a CB e a Água Intermediária Antártica (AIA) subjacente,

sugerem que o processo de geração do vórtice esteja associado a uma instabilidade baroclínica (Signorini, 1978).

Mais ao sul, dentro do Embaiamento São Paulo, a CB volta a exibir um comportamento instável (Figura 15). Nesta região ocorre a formação de ciclones e anticiclones, menores em tamanho que os do Cabo Frio e que, aparentemente, não se desprendem do eixo principal da CB (Campos et al., 1995; 1996). Acredita-se que os vórtices ciclônicos induzam uma ressurgência de quebra de plataforma trazendo ACAS para regiões rasas, com prováveis e importantes consequências na produtividade primária da região e na ressuspensão de sedimentos previamente depositados (Campos et al., 1995; Velhote, 1998; Mahiques et al., 2005).

Figura 15 Imagens AVHRR da região Sudeste do Brasil: (a) julho de 1993; (b) setembro de 1996; (c) julho de 1997. As águas quentes (tons vermelhos) são características da CB, e as ondulações configuram meandros (editados com o sentido de rotação).

Fonte: Velhote, 1995

4.4 Aspectos climáticos

A extensão latitudinal e a morfologia diversificada da América do Sul, favorecem o desenvolvimento de diferentes sistemas atmosféricos que contribuem para uma heterogeneidade climática no continente (Reboita et al., 2010). As significativas assimetrias Leste-Oeste devido a presença dos Andes, a diferença na largura ao longo do continente (maior em baixas latitudes) e as condições de contorno impostas pelas águas frias do Oceano Pacífico

e pelas águas quentes do Oceano Atlântico do Sudoeste são alguns dos fatores que exercem influência sobre o sistema atmosférico do continente (Garreaud et al., 2009).

O regime de precipitação na América do Sul está relacionado às interações entre a circulação atmosférica regional e às bacias oceânicas adjacentes (Garreaud et al., 2009; Reboita et al., 2010). No Sudeste da América do Sul - *SESA* (Sul/Sudeste do Brasil, Sul do Paraguai e Uruguai) os padrões de precipitação estão associados a passagem de sistemas frontais (frentes frias), complexos convectivos de mesoescala, sistemas ciclônicos e bloqueios atmosféricos (Reboita et al., 2010). Além disso a região Sudeste do Brasil possui um dos climas mais diversificados do país, em função da sua topografia, da sua posição geográfica e, principalmente, dos aspectos dinâmicos da atmosfera, que incluem sistemas meteorológicos de micro, meso e larga escala (Minuzzi et al., 2007).

As principais feições atmosféricas que influenciam o sistema climático da região sudeste do Brasil são: Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), Sistema de Monção da América do Sul (SMAS) e Alta Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) estão entre os principais a área de estudo.

A ZCAS é uma das principais regiões de precipitação da América do Sul, onde ocorre a convergência de ventos em baixos níveis e advecção de umidade, além da contribuição de umidade proveniente de vórtices transientes (ciclones). Esta região forma uma banda de nebulosidade de orientação NW-SE, que se estende do sul da Amazônia até o Atlântico subtropical (Figura 16). Nos meses de verão no Hemisfério Sul o fortalecimento do JBN ocasiona episódios de precipitação intensa nas regiões sul e sudeste do Brasil (Garreaud et al., 2009).

A ASAS configura-se como um sistema de alta pressão localizado na latitude aproximada de 30°S no oceano Atlântico Sul e tem seu funcionamento condicionado pela circulação da célula de Hadley. Suas configurações atmosféricas durante o verão e inverno podem influenciar de forma distinta o clima do Brasil. Nos meses de verão, estes centros situam-se sobre o oceano apresentando configuração mais definida. Nos meses de inverno, os centros de pressão migram para o continente. No verão os ventos de NE próximos à superfície, associados a ASAS, são predominantes no litoral do Rio de Janeiro e em todo litoral sudeste do Brasil (Bastos e Ferreira, 2008).

Figura 16 - Esquema das principais feições atmosféricas da América do Sul. Média anual da altitude da superfície geopotencial 850 hPa (aproximadamente 1.500 metros de altitude acima do nível do mar) a partir de dados de reanálise NCEP/NCAR (Kalnay et al., 1996). ZCIT (Zona de Convergência Intertropical), ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul), JBN (Jato de Baixos Níveis), A (centros de alta pressão), B (centros de baixa pressão). Fonte: Andrade (2011) *apud* Nagai et al. (2010).

O regime sazonal de precipitação na *SESA* é tipicamente tropical, ou seja, apresenta um período que concentra grande parte da chuva (verão/primavera) e outro com uma diminuição considerável da precipitação (inverno/outono; Nunes et al., 2009). De acordo com Alves et al. (2005), o período chuvoso na região Sudeste brasileira concentra-se principalmente entre os meses de outubro a março, período em que ocorre mais de 80% do total anual de chuvas na região. Esses ciclos sazonais caracterizam o clima na parte central do continente como de monções (Zhou e Lau, 1998; VEiga et al., 2002; Garreaud et al., 2009). As principais características do SMAS estão bem descritas na literatura (Zhou e Lau, 1998; Vera et al., 2006) e corresponde à uma circulação quase em escala continental que é responsável por grande parte da precipitação entre a região do rio Amazonas até o sul da Bacia do Rio da Prata (Marengo et al., 2012).

Os baixos totais pluviométricos na região sudeste durante o inverno estão relacionados a atuação do ASAS, que durante esta estação alcança sua posição mais a oeste, estendendo-se

até o sudeste do Brasil. Eventos de chuvas durante este período ocorrem quando os sistemas frontais e os ciclones subtropicais conseguem se sobrepor ao ASAS (Reboita et al., 2010).

Durante o verão austral, o deslocamento da ZCIT para sul e a presença de ventos alísios mais fortes, transportam a umidade do Atlântico Tropical até a Bacia Amazônica, onde ocorre uma intensa atividade convectiva (Drumond et al., 2008). A umidade produzida na zona convectiva da Bacia Amazônica atinge latitudes subtropicais transportadas pelo JBN (Marengo et al., 2004). O JBN é caracterizado como uma corrente contínua canalizando o fluxo de ar próximo à superfície (os primeiros 2 km da atmosfera) entre os trópicos e às latitudes médias a leste dos Andes (Marengo et al., op. Cit.). Este jato de baixo nível é responsável pelo transporte de umidade da região amazônica para o Sul do Brasil/Norte da Argentina durante o verão e pelo o transporte de ar tropical marítimo durante o inverno (Marengo et al., op. Cit.). Nesse sentido, o JBN modula os regimes de precipitação sobre o sul do Brasil (Drumond et al., 2008). A eventual intensificação da JBN promove a intensificação da ZCAS e a penetração de sistemas frontais frios no extremo sul do JBN (Sul do Brasil e Argentina), intensificando processos convectivos ao longo da costa S/SE Brasileira e baixa umidade no Paraguai, Uruguai e Norte da Argentina (Garreaud et al., 2009; Marengo et al., op. Cit.).

Foi observado uma relação entre a TSM do Oceano Atlântico Sudoeste e a ZCAS: anomalias positivas (negativas) de TSM em latitudes subtropicais do Atlântico Sul estariam associadas a um deslocamento para sul (norte) da ZCAS que contribui para aumentar (diminuir) a precipitação na *SESA* (Diaz et al., 1998; Barros et al., 2000).

A variabilidade climática do sudeste da América do Sul resulta da sobreposição de diferentes fenômenos de larga escala como o El-Niño Oscilação Sul (ENOS), influenciando uma vasta região da América do Sul direta e indiretamente (através de conexões atmosféricas); a Oscilação Decadal do Pacífico (*DOP*); a Oscilação Multidecadal do Atlântico (*AMO*); e forçantes de alta latitude, como a Oscilação Antártica (AAO; Garreaud et al., 2009).

Eventos ENOS atuam como o principal modo de variabilidade na América do Sul na escala de tempo interanual (Garreaud et al., op. Cit.), afetando os regimes de precipitação na *SESA* e promovendo mudanças no padrão de regime de vento (Grimm et al., 2000). Na *SESA* os eventos de ENOS estão relacionados a anomalias positivas na precipitação e temperatura, e apresenta comportamento inverso durante eventos de La-Niña (Garreaud et al., 2000). O gradiente de TSM inter-hemisférico também é afetado pelas variações de TSM que acompanham os eventos ENOS, com impactos significativos na posição e intensidade da ZCIT

que acompanha o deslocamento das anomalias positivas de TSM no Atlântico Tropical (Wainer e Taschetto, 2006).

Nas escalas de tempo decadal e inter-decadal, a *DOP* tem estrutura espacial e impactos semelhantes sobre os regimes de temperatura e precipitação, como eventos ENOS, no entanto, com amplitudes menores (Garreaud et al., 2009). A *AMO* também influencia os regimes de precipitação no sudeste da América do Sul em escalas de tempo decadais e interdecadais, associadas a mudanças na intensidade da Circulação de Revolvimento Meridional do Atlântico (*AMOC* - *Atlantic Meridional Overturning Circulation*). Durante a fase *AMO* positiva (negativa), o enfraquecimento (fortalecimento) da *AMOC* promove o aquecimento (esfriamento) da TSM do Atlântico Sudoeste, aumentando (diminuindo) a atividade da ZCAS e a precipitação sobre o sudeste da América do Sul (Chiessi et al., 2009). A posição da ZCIT também é influenciada pela variabilidade do *AMOC*, uma vez que promove anomalias positivas de TSM no Atlântico Sudoeste. Durante períodos de *AMOC* forte (fraco) a ZCIT ocupa uma posição mais ao sul (mais ao norte), criando anomalias positivas (negativas) no transporte de umidade para a Bacia Amazônica, resultando em uma intensificação (enfraquecimento) na atividade SMAS/ZCAS (Zhang e Delworth, 2005).

Grande parte dos registros obtidos na América do Sul que avaliam o Holoceno Tardio tem relacionado as mudanças no regime hidrológico com mudanças na intensidade do SMAS (Vuille et al., 2012; Novello et al., 2012; APAéstegui et al., 2014; Bernal et al., 2016; Bird et al., 2011a; Horak-Terra et al., 2015).

Em escala de tempo multidecadal, as mudanças na intensidade do SMAS parecem estar relacionadas a *AMO* (Chiessi et al., 2009; Novello et al., 2012; APAéstegui et al., 2014), que possui uma periodicidade de 50-70 anos e está relacionada a mudanças na circulação termohalina (Knight et al., 2006). Em escalas de tempo centenais, mudanças na intensidade do SMAS parecem ser em parte impulsionadas por mudanças na temperatura do Hemisfério Norte, em particular ao longo do Oceano Atlântico Norte. Tais mudanças geram um deslocamento latitudinal da ZCIT, o que por sua vez afeta a quantidade de chuvas a montante da Bacia Amazônica, ocasionando assim uma mudança na intensidade das monções (Vuille et al., 2012).

Estudos baseados em $\delta^{18}\text{O}$ (Cruz et al., 2005; 2009; Wang et al., 2007) e registros sedimentares marinhos (Chiessi et al., 2010; Gyllencreutz et al., 2010; Mahiques et al., 2009) apontam para uma intensificação no regime de chuvas do Holoceno Médio para o Holoceno

Tardio nas regiões sul e sudeste do Brasil, bem como para um relativo aumento na variabilidade da precipitação durante o Holoceno Tardio (Vuille et al., 2012).

Wanner et al. (2008) abordando as mudanças climáticas do Holoceno médio e tardio indicou a migração para o sul da ZCIT desde cerca de 6000 anos AP (Haug et al., 2001) como um fator principal para a variabilidade climática multimilenar. Essa mudança latitudinal na posição média da ZCIT durante o Holoceno foi resultado do enfraquecimento da forçante orbital no verão do hemisfério norte (Haug et al., 2001; Wanner et al., 2008). Além disso, a migração para o sul da ZCIT foi provavelmente a causa do aumento da amplitude e da frequência de eventos ENOS após 5000 anos AP (Haug et al., 2001). Esta conclusão foi corroborada por Woodroffe et al. (2003) com base em $\delta^{18}\text{O}$ em corais da Christmas Island e por Wanner et al. (2008), com base em uma síntese abrangente de dados globais de *proxies* climáticos e resultados de modelos para o Holoceno.

Segundo Cruz et al. (2005), o aumento relativo da umidade no Holoceno Tardio ocorreu principalmente devido a maior entrada de umidade na bacia amazônica e consequente fortalecimento do SMAS, associado com o deslocamento mais ao sul da posição da ZCIT (Figura 17).

Figura 17 - Mapa de localização da área de estudo. As linhas tracejadas representam posições da ZCIT (Zona de Convergência Intertropical) e a seta, o seu deslocamento; ASAS (Alta Subtropical do Atlântico Sul); CB (Corrente do Brasil); CM (Corrente das Malvinas). Adaptado de Gyllencreutz et al. (2010) *apud* Wanner et al., 2008.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Amostragem e pré-tratamento

A coleta foi realizada em estação localizada em 24°02.532 S 44° 32.540 O (Nap-62; Figura 18) a uma profundidade de 122m na Plataforma Continental Sudeste Brasileira com o Navio Oceanográfico Alpha-Crucis do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo durante cruzeiro oceanográfico realizado em fevereiro de 2013 por meio do projeto: “Sedimentação da plataforma interna da margem continental sudeste Brasileira: base para modelos paleoclimáticos, paleoceanográficos e de geração de gás” (Projeto Geodinâmica de Bacias Sedimentares e implicações para o potencial exploratório (petróleo, gás natural e água subterrânea) do Núcleo de Apoio à Pesquisa - NAP GEO-SEDEX).

O testemunho Nap-62 foi coletado utilizando um amostrador do tipo *Piston Core*, e o mesmo possui 1,60 m de comprimento que foram seccionados a cada 2 cm. No entanto, serão utilizados apenas 98 cm deste testemunho para este trabalho. Nessa mesma estação também foi coletado um testemunho curto utilizando *Multiple Core* (MUC), com 33 cm de comprimento que foi seccionado a cada 1 cm.

Figura 18 Localização do ponto dos testemunhos

Após a coleta, as amostras foram identificadas e armazenadas em baixa temperatura (-15°C) e transportadas para laboratório. As amostras foram liofilizadas, maceradas utilizando

almofariz e pistilo e armazenadas em frascos de vidro previamente aquecidos em mufla a 400°C por 4 horas.

5.2 Modelo de idade

O modelo de idade do testemunho foi realizado através da datação por ^{14}C em foraminíferos (*G. ruber white*, *G. ruber pink* e *G. sacculifer*) obtidos em 5 frações distintas dos testemunhos MUC e PISTON. As análises foram realizadas pela *Beta Analytic Inc.* (EUA). Os valores das idades calibradas, referidos em anos cal BP foram obtidos através do programa *Clam* versão 2.2 (Blaauw, 2010). A curva analítica utilizada foi a Marine13 (Reimer et al., 2013), e uma correção de efeito reservatório regional, $\Delta R = 82 \pm 46$, foi realizada com base na média de três valores apresentados por Ângulo et al. (2005) para a região. A idade foi calculada utilizando *Libby half-life* (5568 anos) e é reportada como anos de radiocarbono antes do presente (AP), onde “presente” representa 1950 DC.

Para realização do modelo de idade foi assumido que o sedimento do topo do testemunho curto obtido por MUC representava um período mais moderno. Essa hipótese é corroborada por Tessler (2001) e Mahiques et al. (2004) que observaram a presença de $^{210}\text{Pb}_{\text{não-suportado}}$ em sedimento superficial na região do Embaíamento São Paulo. Além disso, o processo operacional de amostragem utilizando amostrador *multiple core* assegura a não-deformação do testemunho, garantindo que o sedimento do topo representa o estado sedimentar atual do ponto de coleta.

5.3 Características composicionais do sedimento

A composição elementar, isotópica e granulométrica do sedimento foi determinada segundo os seguintes parâmetros: granulometria (% finos), teor de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$).

A análise granulométrica das amostras de testemunho foi realizada pelo método do peneiramento, onde foi utilizada uma porção de amostra seca (60°C) e homogeneizada segundo metodologia proposta por Suguio (1973). Foram determinados os percentuais (%) da fração arenosa (diâmetro $< 0,062\text{mm}$), bem como da fração de finos (silte + argila) (diâmetro $< 0,062\text{ mm}$)

Os teores de COT e as razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) foram determinados em alíquota de sedimento submetido à remoção do CaCO_3 . Aproximadamente 10 mg de sedimento livre de carbonato foram acondicionados em cartuchos de estanho (5 x 9

mm) e submetidos a análise elementar e isotópica no analisador elementar *Costec Instruments Elemental Combustion System* acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica *Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS* (EA-IRMS).

O teor de nitrogênio total e a sua razão isotópica foram determinados a partir de uma alíquota de 6 a 8 mg de amostra seca e homogeneizada, sem a remoção de CaCO_3 armazenadas em cápsulas de estanho, sendo submetidas a análise elementar e isotópica no EA-IRMS.

Os teores de carbono orgânico e nitrogênio total foram expressos em porcentagem (%).

A proporção em massa (%) de carbono foi obtida através da relação entre as proporções do padrão e das áreas correspondentes ao sinal gerado do padrão e da amostra:

$$\% \text{ Amostra} = \frac{(\% \text{ padrão} \times \text{massa padrão})}{(\text{área padrão})} \times \text{área amostra}$$

As razões isotópicas do carbono orgânico e nitrogênio foram expressas na notação δ (‰).

$$\delta = \left[\left(\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

Ramostra: razão isotópica medida na amostra

Rpadrão: razão isotópica medida no padrão de referência

O padrão adotado na quantificação em massa foi o Solo LECO 502-309 – LECO Corporation. Os teores de carbono e nitrogênio são, respectivamente, 13.77% e 0.092%.

A calibração para as análises isotópicas do carbono orgânico e nitrogênio total foram feitas através dos padrões certificados USGS-40 (ácido glutamínico: $\delta^{13}\text{C} = -26,389\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = -4,5\text{‰}$ vs ar) e IAEA-600 (caféina: $\delta^{13}\text{C} = -27,771\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = +1,0\text{‰}$ vs ar).

A avaliação da repetibilidade das análises foi feita através da análise em replicata (n = 10) de uma amostra de sedimento adotado como padrão secundário. A repetibilidade para as amostras de carbono orgânico total foram: $\delta^{13}\text{C} = 0,11\text{‰}$; Corg = 0,06%.

5.4 Determinação dos marcadores orgânicos moleculares

5.4.1 Materiais e Soluções Padrão

Todo a vidraria utilizada foi submetida a um minucioso processo de limpeza que consistiu em deixar em banho de Extran alcalino por um período mínimo de 8 horas, lavar com água corrente e passar por um processo de secagem em estufa (150°C) seguido por um aquecimento em mufla a 450°C por 4 horas. Os materiais volumétricos foram secos em

temperatura ambiente e limpos com solventes (n-hexano e diclorometano) “grau resíduo”, com o intuito de eliminar resquícios de contaminação de origem orgânica.

O adsorvente alumina, utilizado para a preparação das colunas de purificação, foi aquecido em mufla a 450°C por 4 horas e armazenado em dessecador, com o objetivo de evitar adsorção de umidade. Para preparação da coluna, a alumina foi ativada em estufa a 140°C por 2 horas e em seguida, resfriada em dessecador a vácuo e desativada (5% em massa da quantidade do adsorvente) com água Milli-Q pré-extraída (5x 20ml n-hexano/2L água Milli-Q).

As soluções padrão foram organizados da seguinte maneira: solução padrões externos (PE) de n-alcanos: n-C₁₂ à n-C₃₅, incluindo os alcanos isoprenóides (pristano e fitano); solução PE de n-alcanóis: n-C₁₄OH à n-C₂₀OH, n-C₂₂OH, n-C₂₄OH, n-C₂₇OH, n-C₂₈OH e n-C₃₀OH e solução PE de esteróis: colesterol, colestanol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol, sitosterol e sitostanol. Os padrões internos (PI) e padrões surrogates (PS) usados nas análises dos n-alcanos e alquenonas foram o n-Tetradeceno e n-Hexadeceno, respectivamente. Para os esteróis e n-alcanóis foram usados o 5 α -Colestano e o 5 α -Androstanol como PI e OS, respectivamente. Como reagente derivatizante foi utilizado o BSTFA (N-O-Bis (trimetilsilil) trifluoracetamida; C₈H₁₈F₃NOSi₂).

5.4.2 Determinação dos n-alcanos, alquenonas, n-alcanóis e esteróis

Para a etapa de determinação dos compostos orgânicos presentes no sedimento foi utilizado protocolo de rotina utilizado no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP adaptado de Lourenço (2007), que consiste nas fases de extração, purificação, derivatização e análise por cromatografia gasosa (Figura 19). Essas análises fizeram parte do projeto FAPESP 2015/21834-2 (Caracterização da matéria orgânica sedimentar ao largo da Ilha de São Sebastião, na Plataforma Continental Sudeste Brasileira, através do uso de marcadores orgânicos).

O procedimento consistiu em 20g de sedimento extraídos em Soxhlet com 80 mL da mistura de diclorometano/n-hexano (1:1 v/v) por 8 horas após adição de 100 μ l da solução de 50 ng μ l⁻¹ dos PS.

Em cada balão de vidro foi adicionado fios de cobre ativado para a eliminação de enxofre inorgânico e pérolas de vidro para centralizar a ebulição. Em seguida, o extrato foi concentrado em rotaevaporador a vácuo até um volume de aproximadamente 1 ml.

Figura 19 Fluxograma da etapa de análises do controle de qualidade analítico

O procedimento de purificação e fracionamento foi realizado via cromatografia de adsorção líquido-sólido em coluna de vidro aberta, preenchida com 3,2g de alumina 5% desativada e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Os hidrocarbonetos alifáticos e as alquenonas foram eluídos com 15 ml da mistura 30% Diclorometano/Hexano (v/v; F1) e os esteróis e n-alcanóis foram eluídos com 20 ml de mistura Metanol/Diclorometano (1/1 v/v; F2). As frações foram concentradas a um volume menor que 1,0 ml em rotaevaporador a vácuo. No extrato da F1 foi adicionado 100 μl PI, que foi levado até 1,0 ml e injetado em cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC-FID). O extrato da F2 foi evaporado até a secura e transferido para um vial utilizando diclorometano, onde foi novamente evaporado para passar pelo processo de derivatização antes de ser adicionado do PI e injetado em GC-FID.

5.4.3 Derivatização

A baixa volatilidade, o elevado peso molecular e a relativa alta polaridade dos esteróis e n-alcanóis dificultam a análise destes compostos por cromatografia a gás, sendo necessária a derivatização desses compostos. A curva analítica e os extratos das amostras passaram por esse processo.

A derivatização pode ser definida como uma técnica processual que modifica principalmente a funcionalidade de um analito permitindo separações cromatográficas (Orata, 2012). Para análises de cromatografia em fase gasosa a volatilidade da amostra é um pré-requisito. O procedimento de derivatização transforma compostos não voláteis em outros com

ponto de ebulição mais baixo, de modo que possam ser eluídos em altas temperaturas do injetor sem decomposição térmica (Knapp, 1979) ou rearranjo molecular (Kühnel et al., 2007).

Nessa etapa os compostos foram convertidos em éteres trimetil-silícios através da adição de 40µl do reagente derivatizante (BSTFA/TMCS – 99:1, N, O bis (trimetil-silil-trifluór-acetamida) /trimetil-cloro-silano com 1% TMCS (trimethylchlorosilane), >99% de pureza, grau cromatográfico, Aldrich) ao vial contendo o extrato da amostra. A reação ocorre durante 90 minutos em temperatura constante de 65 °C (Figura 20). Após o término, o excesso de BSFTA é evaporado com N₂, o PI é adicionado a amostra e o volume levado a 1,0 mL de n-hexano e injetado no GC-FID.

Figura 20 Exemplo de reação de derivatização. A - Esteróis; B - n-álcoois

Fonte: A - Martins et al., 2008; Hailat, 2014; B - Lourenço, 2007

5.4.4 Condições Cromatográficas e Identificação dos Compostos

Os compostos foram identificados e quantificados em um cromatógrafo a gás Agilent (modelo 6890) com injetor automático (modelo 7683), equipado com detector de ionização de chama (GC-FID). Foi utilizada uma coluna cromatográfica de 50 m x 0,32 mm x 0,17 µm (Agilent J&W), sendo a fase estacionária composta por 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano.

A coluna é considerada uma parte muito importante do sistema cromatográfico, considerando que está diretamente relacionada com a separação dos analitos de interesse (Lanças, 2004). O programa de rampa de aquecimento deve ser eficiente tanto na separação (evitando coeluição de compostos) quanto na resolução dos picos, no menor período de tempo possível. As condições cromatográficas de injeção podem ser visualizadas na Tabela 03 e as rampas de aquecimentos na Figura 21.

Para a identificação dos compostos, os tempos de retenção dos picos cromatográficos relativos às amostras foram comparados com os referentes aos PE e, quando apresentavam-se como coincidentes, foi admitido que representavam o mesmo composto. Para a determinação dos compostos que não apresentavam padrões, foi realizada a injeção de uma amostra em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS), e com base razões massa/carga (m/z), tempos de retenção e em comparação com espectro de massas de literaturas, foi realizada a identificação dos compostos.

Tabela 03 Condições cromatográficas de injeção das frações F1 e F2

	F1	F2
Detector	FID	FID
Temperatura do injetor	280°C	280°C
Temperatura do Detector	325 °C	325°C
Temperatura inicial da coluna	40°C	40°C
Fase móvel (FM) (gás de arraste)	H ₂	H ₂
Fluxo da FM	1,2ml/min	1,3 ml/min
Modo de injeção	<i>splitless</i>	<i>splitless</i>
Volume de injeção	1µl	1µl

Figura 21 Rampas de aquecimento de separação dos compostos. A: F1, B: F2.

5.5 Análise estatística

A técnica de análise de componentes principais (PCA) baseia-se na obtenção de uma matriz de coeficientes de correlação linear entre os parâmetros medidos sobre um número n de amostras. A partir de sucessivos cálculos vetoriais entre os valores desta matriz, cada parâmetro é distribuído em um plano fatorial, apresentando valores definidos e relacionados aos eixos, chamados componentes principais (Zar, 1999).

A ordenação das variáveis consiste em posicionar os parâmetros analisados em relação a um ou mais eixos, de tal maneira que suas posições relativas no plano cartesiano e entre os eixos, proporcionem o máximo de informação sobre suas semelhanças, representando sinteticamente vastos conjuntos de dados, de modo que as inter-relações entre estes parâmetros se apresente de forma mais clara (Valentin, 2000).

As novas coordenadas geradas são os resultados das combinações lineares das variáveis originais e são representadas sobre eixos ortogonais, sendo obtidas em ordem decrescente de variância (Berthouex, 2002). A função do fator de análise elementar é determinar o número de fatores comuns e sua respectiva carga fatorial. O fator de *score* ou *loading* obtido para cada variável gerado pelo PCA, representa o grau de significância estatística.

Antes de realizar a PCA, as variáveis foram testadas para normalidade pelo teste de Shapiro Wilk e para homocedasticidade pelo teste de Cochran. Os dados foram padronizados ($x - \mu = \sigma$) (Zar, 1999) e valores abaixo do limite de quantificação foram substituídos com metade dos valores do limite de quantificação (Osman et al., 2012; Retnam et al., 2013). As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Statistica v 12.0. Apenas as variáveis que apresentaram cargas $>0,7$ foram consideradas para interpretação de dados.

5.6 Controle de qualidade analítico

O controle de qualidade de um procedimento analítico tem como objetivo principal demonstrar que o método analítico é satisfatório para atender os objetivos propostos, avaliando se os parâmetros de desempenho analisados atendem aos critérios de aceitação pré-determinados. Ou seja, é um processo que estabelece as características de desempenho e limitações do método visando garantir a qualidade dos resultados analíticos obtidos, atribuindo-lhes comparabilidade e confiabilidade (CITAC, 2002; Ribani, 2004; MAPA, 2010; INMETRO, 2011; Brasil, 2011).

O controle de qualidade utilizado neste trabalho consistiu na avaliação dos seguintes parâmetros de desempenho analítico: faixa linear de trabalho (linearidade); limite de quantificação (LQ); brancos de extração; recuperação dos PS e PE. A precisão e exatidão também foram avaliadas através do cálculo do desvio padrão relativo (%DPR) de replicatas da amostra e da intercomparação com material de referência certificado (MRC), respectivamente.

Para realizar a avaliação citada acima foram analisados: brancos de extração e brancos fortificados com PE, representados por 20 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4); amostra fortificada com PE e amostra em duplicata, onde foram utilizados 20g de sedimento; e 2g MRC. Em todas as amostras foram adicionados PS antes do processo de extração, no sedimento fortificado e no branco fortificado também foram adicionados os PE de n-alcanos, esteróis e n-alcanóis.

5.6.1 Limite de detecção e quantificação

Através da análise do branco de extração é possível verificar possíveis interferências ao longo do processamento das amostras, tais como contaminações provenientes dos solventes, reagentes, adsorventes ou vidrarias (CITAC, 2002). Um branco de extração foi feito para cada grupo de 16 amostras e passou pelos mesmo procedimentos apresentados na Figura 19.

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. O limite de quantificação (LQ) é a quantidade ou a menor concentração de uma substância que pode ser determinada utilizando um procedimento analítico com precisão, exatidão e incerteza assumidas (Ribani, 2004; ICH, 1995; Konieczka, 2009; INMETRO, 2011).

LD e LQ são parâmetros que desempenham um papel significativo na validação de procedimentos analíticos. Embora o significado desses parâmetros e sua compreensão levem discussões, a determinação de seus próprios valores é casualmente problemática. Isso pode ser atribuído a várias razões, dentre as principais têm-se o grande número de definições que descrevem as noções tanto do LD quanto do LQ e as dificuldades práticas em determinar o parâmetro básico do método mais utilizado que determina o LD - ou seja, a magnitude do nível de ruído em um determinado instrumento de medição (Konieczka, 2009). Esse método pode fornecer limites muito altos e nem sempre compatíveis com os objetivos da análise (Ribani, 2004).

O melhor caminho para resolver o problema do valor do LD e LQ é utilizar um método baseado nos parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável, considerando que a curva analítica deve conter a concentração correspondente ao LQ (Ribani, 2004).

De acordo com o INMETRO (2011), para a análise em níveis traços é recomendado adotar o LQ como a concentração mais baixa utilizada na curva analítica. Portanto, visando garantir a maior confiança possível dos dados e obter uma linearidade na comparação das concentrações entre os compostos de mesma classe, foi adotado o LQ, sendo os valores de concentração inferiores a este limite rejeitados. Com isso, o LQ para os alifáticos, alquenonas, n-alcanóis e esteróis foi de $0,012 \mu\text{g g}^{-1}$.

5.6.2 Faixa linear de trabalho

A linearidade de um método pode ser expressa como a faixa na qual o sinal analítico (variável y) é linearmente proporcional à sua concentração (variável x). A equação matemática que escreve esta dependência é usualmente nomeada como curva analítica (INMETRO, 2011).

Para a determinação dos níveis dos compostos nas amostras foram preparadas curvas analíticas de soluções dos analitos de interesse em 7 diferentes concentrações, onde a faixa de trabalho foi: 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 ng ml^{-1} para todos os compostos analisados. Estes valores de concentração foram escolhidos por corresponderem à faixa de concentração

esperada em sedimentos da plataforma continental adjacente a Ilha de São Sebastião, conforme trabalhos prévios nesta região (Spera, 2016; Lourenço et al., 2016; Lourenço et al., 2017; Mahiques et al., 2017).

Para a quantificação das amostras considerou-se a área do pico de cada composto multiplicado pelo seu fator de resposta presente na curva analítica em relação a razão concentração/área do PS adicionado em cada amostra no início de cada extração. Para quantificar os compostos que não possuíam padrões, foi utilizada a resposta da curva analítica dos compostos com estruturas moleculares mais similares presentes que possuíam padrão.

Como critério de controle da qualidade do método, as curvas analíticas foram lineares e apresentaram coeficiente de correlação maior ou igual a 99,5% ($r^2 \geq 0,995$) para cada analito (Ekman et al., 1998).

5.6.3 Repetibilidade

A análise de uma amostra em duplicata foi utilizada para demonstrar a homogeneidade e repetibilidade do método na presença de uma matriz representativa (Wade e Cantillo, 1994). A Tabela 04 apresenta as concentrações dos compostos, o desvio padrão, o desvio padrão relativo (%DPR) e o percentual relativo da diferença (%PRD) entre as amostras. O %DPR e o %PRD são estabelecidos de acordo com as equações abaixo:

$$\%DPR = \frac{DP}{X_m} \times 100$$

Onde:

DP = Desvio Padrão;

X_m = Média das réplicas;

$$\%PRD = \frac{C_{ma} - C_{md}}{C_{ma} + C_{md}} \times 100$$

Onde:

C_{ma} = concentração medida do analito na amostra

C_{md} = concentração medida do analito na amostra duplicata

É considerado preciso o método que obtenha no mínimo 75% dos compostos analisados dentro da faixa de valores aceitáveis, com um %DPR e %PRD <25% (Ribani, 2004; Lanças, 2004; Winieski et al., 2016). Apenas 6,8 % dos n-alcenos, 12,5% dos n-álcoois e 14,2% dos esteróis apresentaram %PRD >25%. O %DPR apresentou padrão similar, com a maioria dos compostos apresentando valores <25%. Com isso, os valores de %DPR e %PRD indicam que o método é satisfatório quanto a sua reprodutibilidade.

Tabela 04 Parâmetros de reprodutibilidade do método

n-Alcanos	Amostra 1	Amostra 2	Desvio Padrão	%DPR	%PRD
n-C12	0,06	0,07	0,01	16,5	23,3
n-C13	0,07	0,09	0,01	14,5	20,6
n-C14	0,08	0,10	0,01	17,2	24,4
n-C15	0,18	0,22	0,03	12,8	18,2
n-C16	0,14	0,18	0,04	17,4	24,6
n-C17	0,44	0,43	0,00	1,0	1,5
pristano	0,22	0,18	0,03	13,6	19,6
n-C18	0,75	0,71	0,03	3,7	5,3
fitano	0,12	0,16	0,02	17,4	24,6
n-C19	0,38	0,33	0,03	9,1	12,9
n-C20	0,28	0,34	0,04	14,5	20,6
n-C21	0,16	0,16	0,00	1,6	2,3
n-C22	0,19	0,21	0,01	6,1	8,7
n-C23	0,13	0,11	0,01	11,8	16,7
n-C24	2,80	3,59	0,55	17,4	24,7
n-C25	0,35	0,40	0,04	9,4	13,3
n-C26	0,11	0,08	0,01	16,8	23,3
n-C27	0,36	0,26	0,07	22,5	31,8
n-C28	0,16	0,13	0,02	11,8	16,7
n-C29	0,68	0,71	0,02	2,7	3,9
n-C30	0,35	0,32	0,02	6,3	9,0
n-C31	0,92	0,90	0,01	1,3	1,9
n-C32	0,25	0,20	0,04	17,0	24,2
n-C33	0,62	0,63	0,01	1,2	1,8
n-C34	0,44	0,43	0,01	1,2	1,8
n-C35	0,25	0,25	0,00	0,1	0,2
Alquenonas					
C 37:3	0,39	0,50	0,08	16,9	24,0
C 37:2	2,21	2,82	0,43	17,2	24,4
C 38:3	1,05	1,35	0,21	17,9	25,3
C 38:2	<LQ	<LQ	-	-	-
n-Álcoois					
n-C14OH	0,04	0,03	0,00	12,5	17,7
n-C15OH	0,01	0,01	0,00	17,0	24,0
n-C16OH	0,40	0,38	0,01	4,8	6,8
n-C17OH	0,02	0,03	0,00	29,7	42,0
n-C18OH	0,20	0,21	0,00	3,9	5,5
n-C19OH	0,04	0,04	0,00	1,4	2,0
n-C20OH	0,23	0,25	0,01	5,1	7,2
n-C21OH	0,13	0,13	0,00	0,4	0,5
n-C22OH	0,58	0,46	0,08	16,3	23,0
n-C23OH	0,30	0,28	0,01	5,1	7,3
n-C24OH	0,49	0,49	0,00	0,5	0,6
n-C25OH	0,34	0,34	0,00	0,2	0,3
n-C26OH	0,70	0,84	0,10	13,3	18,8
n-C27OH	0,89	1,25	0,25	23,6	33,4
n-C28OH	1,63	1,41	0,15	9,9	14,1
n-C29OH	0,31	0,34	0,02	6,1	8,6
n-C30OH	0,29	0,29	0,00	1,6	2,3
Esteróis					
Colesterol	0,63	0,92	0,20	26,5	33,8
Colestanol	0,38	0,40	0,01	3,6	5,2
Brassicasterol	0,39	0,41	0,01	2,8	4,0
Campesterol	0,38	0,35	0,02	6,1	8,8
Estigmasterol	0,79	0,69	0,07	9,3	13,3
Sitosterol	0,98	1,04	0,04	3,9	5,6
Sitostanol	0,73	0,68	0,03	4,3	6,1

5.6.4 Recuperação

5.6.4.1 Padrões Surrogates

A recuperação é definida como a proporção da quantidade do analito de interesse presente ou adicionada na porção analítica do material teste que é extraída e passível de ser quantificada, sendo usada para avaliar a eficiência do método em termos de recuperação do composto previamente adicionado (Ribani et al., 2004; INMETRO, 2011).

O cálculo da recuperação do PS é feito de maneira indireta, através do PI. Considerando que o PI foi adicionado no final do procedimento analítico e não sofreu perdas, a relação da quantidade de PI e do PS possibilita calcular a recuperação do PS.

Os limites inferiores e superiores para recuperação sugerida pela literatura e aceita internacionalmente, compreendem o intervalo entre 70 a 120%. No entanto, em matrizes analíticas complexas como as matrizes ambientais, esta faixa pode variar dentro de intervalos aceitáveis entre 50 e 120% (Ribani et al., 2004). Para Denoux e Wang (1998), este intervalo é bem aceito entre 40 a 120%, enquanto que USEPA (1994) admite valores entre 30 a 115%.

A recuperação dos PS foi avaliada em todas as amostras analisadas. Na Figura 22 está apresentada a média e desvio padrão associado às amostras. Os valores de recuperação estiveram dentro do intervalo de 67,9% a 107,5% para o n-Hexadeceno e entre 50,4% a 110,2% para o 5 α -Androstanol, indicando a eficiência na extração e recuperação dos PS.

Figura 22 Recuperação dos padrões surrogates.

5.6.4.2 Padrões Externos

Para avaliar o comportamento dos compostos analisados durante o processo de extração, purificação e cromatografia, foram utilizados ensaios de recuperação dos PE utilizando matrizes representativas, um branco de extração e uma amostra fortificada (Wade e

Cantillo, 1994). As amostras de sedimento podem apresentar uma série de interferentes que influenciam na análise, como mudanças de afinidade entre os solventes e adsorventes, coeluição de isômeros, ou substâncias presentes nas matrizes que podem gerar erros como perdas ou ganhos de massa durante o processo. A recuperação dos PE nessa matriz tem como finalidade mostrar a influência dessas interferências no procedimento.

O processo de avaliação consiste em adicionar uma concentração definida de PE (50 ng μl^{-1}) em amostra de Na_2SO_4 (branco fortificado) e sedimento (amostra fortificada). A diferença entre a concentração dos compostos no branco adicionado e o valor do respectivo branco de extração, e a diferença entre o valor de concentração dos compostos da amostra fortificada e o sedimento deve corresponder à quantidade de PE adicionada no início do processo (IUPAC, 2001).

Os valores apresentados entre as proporções 50% e 120% demonstram a eficiência do método na recuperação dos compostos (Ribani, 2004). A recuperação dos padrões externos apresentou valores médios entre 83% e 116% para os n-alcanóis, 79% e 102% para os esteróis e 53% e 115% para os n-alcanos (Figura 23).

Os valores de recuperação encontrados no branco fortificado e no sedimento fortificado apresentaram valores similares, não indicando grandes variações no comportamento dos compostos nas duas matrizes.

Figura 23 Recuperação dos padrões externos. A: Alifáticos; B: n-Alcanóis e C: Esteróis

5.6.5 Intercomparação com material de referência certificado (MRC)

O uso de um MRC oferece maior confiabilidade ao processo de validação de um ensaio analítico. O MRC possui um valor de concentração, ou outra grandeza, para cada variável e uma incerteza definida associada a análises em outros laboratórios utilizando diferentes procedimentos analíticos (CITAC, 2002; Ribani, 2004, INMETRO, 2011).

O uso correto do MRC consiste na sua análise para avaliar a exatidão e o desempenho da técnica analítica utilizada, comparando o resultado obtido da replicata com os valores certificados. Para esta comparação podem ser utilizados diversos critérios de decisão, os utilizados neste trabalho foram as concentrações obtidas dentro da faixa aceitável pelo material referenciado, o erro relativo e o intervalo de confiança (CITAC, op. Cit.; INMETRO, op. Cit.). Quando o valor obtido não estiver dentro do intervalo da região de aceitação para o valor certificado, deve-se procurar as causas desse desvio e procurar eliminá-las.

Considerando o exposto acima, para confirmar a eficiência do método, foi realizada a análise do MRC de exercício de intercomparação (IAEA-417 - 2002), preparado pela “*Marine*

Environmental Laboratory of International Atomic Energy Agency” (MEL/IAEA). A Tabela 05 mostra os valores médios de concentração com os respectivos desvios padrão e as faixas aceitáveis de concentração na avaliação do método analítico empregado.

Para avaliar a exatidão do procedimento foi realizado o cálculo do erro relativo (ER) expresso em percentagem. Quanto menor o erro relativo associado ao valor obtido, maior a exatidão.

$$ER = \frac{V_o - V_r}{V_r} \times 100$$

V_o = Valor obtido

V_r = Valor de referência

O intervalo de confiança da média é uma faixa de valores no qual existe uma determinada probabilidade de se encontrar a média verdadeira. Neste caso, uma probabilidade de 95% de apresentar a média verdadeira entre o intervalo apresentado na Tabela 05.

$$IC = X \pm T_{n-1} \frac{s}{\sqrt{N}}$$

X = média

T_{n-1} = valor crítico da distribuição de *Student* com $n-1$ graus de liberdade

s = desvio padrão

N = número de réplicas

Comparando os valores obtidos para o material certificado IAEA – 417 com seus valores de referência, todos os resultados dos compostos analisados neste trabalho encontram-se dentro da faixa aceitável estabelecida no relatório de avaliação do MRC. A faixa aceitável com intervalo de confiança não foi realizada para os esteróis devido ao baixo número de participantes na análise desses compostos, como descrito no documento de certificação.

Tabela 05 Comparação entre valores médios de concentração de hidrocarbonetos alifáticos e esteróis, obtidos pela análise de sedimento do exercício de intercomparação IAEA-417, com valores aceitáveis e obtidos por outros laboratórios.

	Valor Obtido	Média IAEA-417	Faixa IAEA-417	Faixa IAEA-417 – intervalo de confiança 95%	Erro relativo (%)	Avaliação
Alifáticos						
n-C17	0,17	0,2	0,06 – 0,34	0,05 – 0,22	15,0	OK
Pristano	0,49	0,42	nd – 1,05	0,05 – 0,78	16,6	OK
n-C18	0,18	0,23	0,03 – 0,43	0,11 – 0,34	21,7	OK
Fitano	0,30	0,37	0,04 – 0,7	0,18 – 0,55	18,9	OK
Σn-Alcanos (C14-C34)	11,1	9,5	2,7 – 16,3	5,8 – 13,2	16,8	OK
Alifáticos resolvidos	11,4	14	8,8 – 19,2	10,0 – 17,9	18,6	OK
Alifáticos não-resolvidos	182,1	220	nd – 450	115,5 – 345,3	17,2	OK
Alifáticos Totais	167,9	230	40 – 420	110,5 – 349,5	27,0	OK
Esteróis						
Coprostanona	2,31	2,51	1,52 – 3,5	-	8,0	OK
Colesterol	1,98	2,62	0,82 – 5,9	-	24,4	OK
Colestanona	0,86	0,97	0,67 – 1,28	-	11,3	OK
Colestanol	2,3	2,85	1,23 – 5,3	-	19,3	OK
Estigmasterol	0,53	0,40	0,17 – 0,64	-	32,5	OK
sitosterol	2,07	2,23	0,77 – 3,7	-	7,2	OK
Campesterol	0,83	0,73	0,22 – 1,24	-	13,7	OK

6 RESULTADOS

6.1 Modelo de idade e taxa de sedimentação

Baseado na datação do testemunho obtido por amostrador *Piston Core* estimou-se uma perda de aproximadamente 32 cm de coluna sedimentar no topo do testemunho longo. Com isso, a partir dos resultados da datação do MUC, foi realizada uma composição linear dos dados baseada em um modelo de idade adicionando 32 cm do testemunho curto (MUC) ao testemunho longo (*Piston*). As profundidades e respectivas idades ao longo do testemunho composto estão apresentadas na Tabela 06.

Tabela 06 Datação dos testemunhos (<i>Piston</i> e MUC)	
Profundidade (cm)	Idade calibrada de radiocarbono ^{14}C (cal anos AP)
25 ^a	1428 $\pm$ 121
56 ^b	1811 $\pm$ 127
74 ^b	2107 $\pm$ 154
132 ^b	2833 $\pm$ 121

a- Amostra MUC

b- Amostra *PISTON*

Os dados de taxa de sedimentação apresentaram valores variando entre 0,017 e 0,080 cm ano^{-1} , observando-se dois períodos distintos (Figura 24). Entre a base do testemunho e 1400 anos AP a taxa de sedimentação apresenta-se com os maiores valores e relativamente constante (0,080 cm ano^{-1}), com uma pequena variação entre 2100 e 1800 anos AP (0,060 cm ano^{-1}). No período entre 1400 anos AP e o topo do registro é observada a menor taxa de sedimentação do testemunho (0,017 cm ano^{-1}).

Figura 24 Variação da taxa de sedimentação ao longo do testemunho Nap 62.

6.2 Características composicionais do sedimento

Os valores da contribuição percentual de sedimentos finos (silte + argila) variaram entre 0,9 e 65,4%, apresentando valor médio de $31,3 \pm 13,7\%$ (Figura 25). A fração areia foi predominante ao longo do testemunho, apresentando teores acima de 50% na maior parte do registro. Os maiores valores de finos foram observados por volta de 2800 anos AP, entre 2400 e 2200 anos AP e aproximadamente em 2000 anos AP. Os menores percentuais de finos foram observados entre 1800 e 1600 anos AP, apresentando valores próximos a 0,1%. O período entre a base do testemunho e 1600 anos AP apresentou uma maior variabilidade na contribuição entre as frações de finos e de areia, a partir de 1600 anos AP até o topo do registro os valores da porcentagem de finos foram menores e relativamente contantes com uma leve tendência de diminuição em direção ao topo.

O conteúdo de COT variou entre <LD e 1,55%, com valor médio de $0,53 \pm 0,33\%$. Entre a base do testemunho e 2150 anos AP, os valores apresentaram uma tendência de aumento até apresentar os maiores níveis do perfil em 2150 anos AP. No período entre 2150 e 1600 anos AP ocorreu uma diminuição dos valores de COT, apresentando valores <LD entre 1700 e 1600 anos AP. Após esse período, entre 1600 anos AP e o topo do testemunho os valores de COT apresentaram-se como relativamente constantes com valores entre 0,2 e 0,4% apesar de apresentar um leve aumento nos últimos 200 anos AP (Figura 25).

O conteúdo de NT variou entre 0,02 e 0,15%, e apresentou valor médio de $0,09 \pm 0,03\%$. Os maiores valores de NT foram observados por volta de 2200 anos AP, 2000 anos AP e entre 1500 anos AP e o topo do testemunho (Figura 25). Entre a base do testemunho e 2100 anos AP os valores de NT foram relativamente constantes, em 2200 anos AP ocorreu um aumento dos valores, apresentando níveis similares também em 2000 anos AP. A partir de 2000 anos AP os valores de NT apresentam uma tendência de diminuição até 1700 anos AP. Em 1600 anos AP ocorre um aumento acentuado dos níveis de NT, a partir desse período, os valores mantêm-se relativamente constantes até o topo do testemunho.

Os perfis do conteúdo de NT e COT no sedimento apresentam períodos com valores de NT diferente de zero quando o teor de COT é próximo ou <LD. Estes valores de NT podem estar associados à conversão de nitrogênio orgânico para a forma inorgânica por bactérias fixadoras de nitrogênio e constitui uma das principais fontes naturais desse elemento para o sedimento (Bianchi e Canuel, 2011).

Figura 25 Variação dos parâmetros sedimentares: Porcentagem de sedimentos finos (silte + argila); Carbono orgânico total (COT%); Nitrogênio total (NT%); razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$).

O caráter orgânico do nitrogênio foi avaliado através da relação entre os teores de COT e NT, utilizando um sistema de coordenadas cartesianas xy. A presença de forte correlação linear positiva entre os dois conjuntos de dados indica a natureza orgânica do nitrogênio (Meyers, 1997; Ruttenberg e Goñi, 1997).

Na Figura 26 está apresentado o gráfico de conteúdo NT x COT para as amostras do registro sedimentar. Pode-se destacar a partir do gráfico uma baixa correlação ($r^2 = 0,07$, $r = 0,26$; $p < 0,05$) com valor de interceptação diferente de 0 ($b \neq 0$), indicando que a influência de nitrogênio inorgânico na matriz orgânica não pode ser ignorada e apenas uma pequena parcela da variação dos dados do NT pode ser explicada pelo COT (Goñi et al., 1998; Hu et al., 2014). Dessa forma, o uso da razão C/N para verificar a origem da MO no sedimento não pode ser utilizada.

Figura 26 Gráfico de COT versus NT (%), incluindo a equação da reta, a correlação linear entre as variáveis (r^2) e a correlação de Pearson (r)

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre $-20,6$ e $-23,2\text{‰}$ e apresentaram valor médio de $-22,0 \pm 0,4\text{‰}$ (Figura 25). Os valores apresentaram uma leve diminuição entre a base do testemunho e 2500 anos AP, seguidos de um aumento entre 2500 e 1800 anos AP. O período entre 1600 anos AP e o topo do testemunho não apresentou um padrão de distribuição bem definido. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ observados ao longo de todo o perfil indicam que o carbono orgânico presente no testemunho tem como fonte predominante organismos marinhos.

6.3 Marcadores Orgânicos Moleculares

6.3.1 Alcanos

Os perfis de variação da distribuição dos n-alcanos ao longo do testemunho estão apresentados na Figura 27. Os valores de Σ alcanos (incluindo pristano e fitano), Σ n-alcanos₁₅₋₁₉ (n-C₁₅ + n-C₁₇ + n-C₁₉) e Σ n-alcanos₂₇₋₃₁ (n-C₂₇ + n-C₂₉ + n-C₃₁) variaram entre 0,44 e 12,29 $\mu\text{g g}^{-1}$, 0,04 e 0,38 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,05 e 4,48 $\mu\text{g g}^{-1}$, apresentando valores médios de $2,1 \pm 2,2 \mu\text{g g}^{-1}$, $0,15 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,59 \pm 0,76 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. A distribuição dos n-alcanos ao longo do testemunho apresenta concentrações máximas no n-C₂₉ e n-C₃₁.

O Σ n-alcanos₁₅₋₁₉ apresentou maiores valores entre a base do testemunho e 1400 anos AP. O período entre 1300 anos AP e o topo do registro apresentaram valores relativamente constantes. O Σ n-alcanos₂₇₋₃₁, comparados com o Σ n-alcanos₁₅₋₁₉, apresentou valores maiores com uma tendência relativamente mais constante, exceto nos períodos entre a base do testemunho e 2700 anos AP e entre 2300 e 2100 anos AP, que apresentaram um aumento acentuado nas concentrações.

O índice TAR variou entre 0,5 e 19,8 e apresentou valor médio de $3,7 \pm 3,9$ (Figura 27). O perfil do índice TAR apresentou valores >1 ao longo de quase todo o testemunho, indicando que fontes alóctones de MO exercem papel importante na contribuição dos n-alcanos. Os períodos entre a base do testemunho e 2700 anos AP e entre 2300 e 2100 anos AP apresentaram os maiores valores.

Os valores do IPC₂₅₋₃₃ variaram entre 1,1 e 8,5 e apresentou valor médio de $2,9 \pm 1,3$ (Figura 27). O período entre a base do testemunho e 1400 anos AP os valores do IPC₂₅₋₃₃ apresentaram uma maior variabilidade, enquanto o período entre 1400 anos AP e o topo apresentou valores relativamente constantes. Os períodos entre 2700 e 2600 anos AP, 2500 e 2200 anos AP e 2100 e 1800 anos AP apresentaram aumento nos valores (≥ 4).

Os valores da razão TMC₂₇₋₃₃ variaram entre 29,0 e 30,4, apresentando um valor médio de $29,6 \pm 0,3$ (Figura 27). Os valores de TMC₂₅₋₃₃ apresentaram três comportamentos. Após um aumento entre a base do testemunho e 2500 anos AP o perfil apresentou uma tendência de diminuição nos valores de TMC₂₅₋₃₃ até 2100 anos AP. Em 2100 anos AP ocorreu um aumento dos valores, a partir desse período o perfil passou a apresentar uma tendência de diminuição até 1600 anos AP. Entre 1600 e 600 anos AP ocorreu novamente uma tendência de aumento nos valores da razão. Entre 600 anos AP e o topo do testemunho apresentou uma leve diminuição nos valores de TMC₂₇₋₃₃.

Figura 27 Perfil das variações das concentrações dos n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$) e dos índices utilizados ao longo do testemunho.

Os valores da razão IA variaram entre 0,44 e 0,68, apresentaram valor médio de $0,53 \pm 0,05$ e apresentaram dois períodos com distinções aparentes (Figura 27). A base do testemunho e 1500 anos AP apresentaram os menores valores ao longo do perfil, incluindo períodos com valores $<0,5$ (1600 a 1500 anos AP e 2200 a 2000 anos AP). No período entre 1500 anos AP e o topo do testemunho foram observados os maiores valores da razão, apresentando uma leve tendência de aumento gradual em direção ao topo.

A relação pristano/fitano apresentou valores relativamente constantes ao longo do testemunho variando entre oscilando em torno de 1,2 e apresentando uma leve tendência de diminuição nos valores entre 2500 anos AP e o topo do testemunho (Figura 27). O menor valor foi registrado em ~2700 anos AP (0,38) e o maior (3,15) em ~1500 anos AP.

6.3.2 Alcanóis

Os perfis de variação dos n-alcanóis e do fitol ao longo do testemunho estão apresentados na Figura 28. Os n-alcanóis apresentaram-se entre n-C₁₄OH e n-C₃₀OH com predomínio dos homólogos com cadeias carbônicas de número par, com C_{máx} variando entre n-C₃₀OH, n-C₂₈OH e n-C₁₆OH. Os n-alcanóis n-C₂₈OH e n-C₃₀OH apresentaram contribuição média entre os n-alcanóis pesados ($\sum n\text{-alcanóis}_{24-30}$; $>n\text{-C}_{22}\text{OH}$) de $92,0 \pm 1,5\%$, enquanto o n-C₁₆OH apresentou contribuição média de $66,7 \pm 11,2\%$ entre os n-alcanóis leves ($\sum n\text{-alcanóis}_{14-20}$; $\leq n\text{-C}_{20}\text{OH}$). As concentrações do $\sum n\text{-alcanóis}$ (incluindo fitol), $\sum n\text{-alcanóis}_{14-20}$ e $\sum n\text{-alcanóis}_{24-30}$ variaram, em $\mu\text{g g}^{-1}$, entre 1,0 e 5,1, 0,2 e 3,5 e 0,1 e 3,1 e com média de $2,8 \pm 0,9$, $0,9 \pm 0,5$ e $1,5 \pm 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

O $\sum n\text{-alcanóis}_{14-20}$ apresentaram, entre a base do testemunho e 1400 anos AP, uma maior variabilidade nos valores e entre 1400 anos AP e o topo do registro valores relativamente constantes. O $\sum n\text{-alcanóis}_{24-30}$ apresentaram uma tendência de diminuição dos valores entre a base do testemunho e 1500 anos AP, apresentando os maiores valores entre 2700 e 2400 anos AP e entre 2200 e 1900 anos AP. O período entre 1500 anos AP e o topo do testemunho apresenta valores de $\sum n\text{-alcanóis}_{24-30}$ relativamente constantes.

Na maior parte do testemunho os valores do $\sum n\text{-alcanóis}_{24-30}$ foram maiores que o $\sum n\text{-alcanóis}_{14-20}$, no entanto, estudos tem estabelecido que os $\sum n\text{-alcanóis}_{14-20}$ são degradados mais rapidamente do que os $\sum n\text{-alcanóis}_{24-30}$ (Sargent et al., 1977) e essa degradação seletiva dos compostos pode alterar a proporção entre $\sum n\text{-alcanóis}_{24-30}$ e $\sum n\text{-alcanóis}_{14-20}$.

Os valores de fitol variaram entre $<LQ$ e $0,28 \mu\text{g g}^{-1}$, apresentando valor médio de $0,07 \pm 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$. O fitol apresentou correlação fraca com $\sum n\text{-alcanóis}_{25-33}$ e $\sum n\text{-alcanóis}_{24-30}$ ($r = -$

0,14 e 0,15, $p < 0,01$ respectivamente) e forte com brassicasterol ($r = 0,77$, $p < 0,01$), indicando que sua origem prioritária é o fitoplâncton. Foi observado um aumento gradual das concentrações de fitol entre a base e o topo do testemunho, apresentando os maiores valores entre 600 anos AP e o topo do testemunho. Ao longo do perfil, também pode-se observar uma diminuição acentuada em ~1800 anos AP, atingindo níveis próximos ao LQ e um aumento em ~1500 anos AP (Figura 28).

Figura 28 Perfil das variações das concentrações dos n-alcânóis e fitol ($\mu\text{g g}^{-1}$).

6.3.3 Esteróis

Os perfis de variação dos esteróis individuais e do Σ esteróis ao longo do testemunho estão apresentados na Figura 29. Os esteróis ocorreram entre C_{27} e C_{29} , abrangendo compostos saturados e insaturados. Os valores de Σ esteróis ao longo do registro variaram entre 0,03 e 5,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ e apresentaram valor médio de $0,85 \pm 0,77 \mu\text{g g}^{-1}$. As concentrações de Σ esteróis apresentaram um aumento gradual entre a base e o topo do testemunho, apresentando um aumento acentuado das concentrações entre 600 anos AP e o topo do registro.

A contribuição percentual dos esteróis apresentou maiores proporções médias de C_{29} ($54,1 \pm 10,1\%$), seguidos pelo C_{27} ($27,8 \pm 9,8\%$) e C_{28} ($18,0 \pm 12,9\%$). Dentre as contribuições individuais, o sitosterol e o colesterol estão presentes em maiores proporções ($32,1 \pm 10,1\%$ e $18,8 \pm 10,6\%$ do Σ esteróis, respectivamente). Sitostanol, brassicasterol, colestanol, estigmasterol e campesterol representaram $14,3 \pm 8,2\%$, $13,2 \pm 8,2\%$, $8,9 \pm 2,6\%$, $7,6 \pm 3,3\%$ e $4,8 \pm 2,8\%$ do Σ esteróis, respectivamente.

Os resultados obtidos apresentaram relação de abundância entre campesterol/estigmasterol/sitosterol em sedimentos diferente dos valores encontrados para plantas superiores (1: 1,6: 6,6) ao longo do registro (Volkman, 1986; Grimalt e Albaigés, 1990). Além disso, sitosterol, campesterol e estigmasterol apresentaram uma correlação fraca com Σ n-alcanóis₂₄₋₃₀ ($r = 0,13$, $0,39$ e $0,09$, $p < 0,01$ respectivamente) e com Σ n-alcanos₂₇₋₃₁ ($r = -0,05$, $-0,06$ e $-0,17$, $p < 0,01$ respectivamente) que são compostos predominantemente derivados de plantas terrestres (Meyers, 2003). No entanto, uma correlação significativa foi estabelecida entre as concentrações de sitosterol e brassicasterol ($r = 0,73$ e $r = 0,87$, $p < 0,01$ respectivamente), esterol predominantemente produzido por dinoflagelados e diatomáceas (Volkman, 1986; Barrett et al., 1995). Esses resultados indicam que o sitosterol (e/ou campesterol, estigmasterol) representam entrada de MO marinha.

Os perfis individuais dos esteróis (saturados e insaturados; Figura 29) apresentaram tendências similares, valores relativamente menores entre a base do testemunho e 1800 anos AP e valores $< \text{LQ}$ entre 1700 e 1500 anos AP. Entre 1500 e 1200 anos AP todos os esteróis apresentaram concentrações maiores que em períodos mais antigos, após esse período as concentrações foram relativamente constantes com uma leve tendência de aumento até 600 anos AP, onde deu-se início a um aumento gradual das concentrações dos esteróis até o topo do testemunho.

Figura 29 Perfil das variações das concentrações do Σ esteróis e dos esteróis individuais ($\mu\text{g g}^{-1}$) ao longo do testemunho.

6.3.4 Alquenonas

As maiores concentrações de Σ alquenonas ($C_{37:2} + C_{37:3} + C_{38:2} + C_{38:3}$) foram encontradas no topo e na base do testemunho (Figura 30). Na base do testemunho as maiores concentrações de Σ alquenonas corresponderam ao mesmo período de maiores concentrações de Σ n-alcanos₂₇₋₃₁, enquanto no topo as maiores concentrações são relativas ao mesmo período de aumento das concentrações do Σ esteróis.

Entre a base do testemunho e 1500 anos AP, ocorreu uma tendência de diminuição dos valores do Σ alquenonas, em que entre 1700 e 1500 anos AP apresentaram valores <LQ. O período entre 1500 e 400 anos AP apresentou valores relativamente constantes. A partir de 400 anos AP até o topo do testemunho ocorreu uma tendência de aumento gradual nas concentrações do Σ alquenonas.

Figura 30 Perfil das variações das concentrações do Σ alquenonas ($\mu\text{g g}^{-1}$) ao longo do testemunho.

6.4 Temperatura da superfície do mar (TSM)

Os valores de TSM obtidos utilizando o índice $U^{K'}_{37}$ apresentaram variação entre 23,2 e 26,4°C e valor médio de $24,8 \pm 0,6^\circ\text{C}$ (Figura 31), uma variação entre máxima e mínima de 3,2°C. O perfil de TSM apresentou uma tendência de aumento entre a base do testemunho e 2000 anos AP, a partir desse período o perfil apresenta uma tendência de diminuição dos valores em direção ao topo do testemunho, com diminuição mais acentuada a partir de 600 anos AP.

Apesar da ausência de trabalhos sobre a sazonalidade do sinal da TSM na plataforma externa do Embaimento São Paulo, foi assumido que o sinal de TSM obtido utilizando o índice $U^{K'}_{37}$ no testemunho deste trabalho representa um sinal anual. Essa atribuição é corroborada pelo fato da plataforma externa na região de Cabo Frio representar um sinal de TSM anual, enquanto as plataforma continental interna e média apresentam sinal sazonal, refletindo valores médios de TSM de inverno/primavera (Cordeiro et al., 2014).

O testemunho analisado neste trabalho, apresenta uma localização privilegiada, no limite entre as duas zonas de sedimentação do Embaimento São Paulo e está sobre influência da CCB e da CB (Nagai et al., 2014). Essa composição de fatores sugere que os padrões observados na TSM podem ser indicativos de diferentes processos nos últimos 3000 anos AP na região do Embaimento São Paulo. Processos de chegada de massa d'água fria proveniente de regiões mais ao sul podem ter relação com a diminuição da temperatura a partir de 1600 anos AP.

Bícego (2007) em testemunho localizado próximo ao Cabo de Santa Marta (60m de profundidade) observou uma diminuição da TSM a partir de 3000 anos AP, apresentando temperaturas entre 23,9 e 26,9°C. Esse padrão foi atribuído ao estabelecimento das condições modernas de vento e descarga de rios provenientes de regiões mais frias ao sul, principalmente o Rio da Prata, que seriam transportadas pela CCB em direção ao Embaimento São Paulo. Gyllencreutz et al. (2010) também observou que a partir de 2000 anos AP a pluma do Rio da Prata passou a ter maior influência nos processos de sedimentação da plataforma continental sudeste brasileira.

A intensificação de eventos de ressurgência na região pode ser outra forçante com influência no comportamento da TSM, principalmente na diminuição acentuada observada nos últimos 600 anos AP.

Mahiques et al. (2005) e Magalhães (2010) também observaram uma diminuição na TSM na região de Cabo Frio nos últimos 700 anos AP. Essa diminuição foi atribuída a um processo de intensificação das condições de ressurgência na região, causada por um provável

fortalecimento da ASAS e dos padrões de ventos de NE (Mahiques et al., 2005; Nagai et al., 2009). Esse fortalecimento pode ter dinamicamente causado a intensificação do transporte da CB e sua atividade de mesoescala, influenciando na formação de meandros. A combinação de meandros da CB e ventos de NE mais fortes e persistentes podem estar relacionados com o processo de intensificação de ressurgência na região entre a Ilha de São Sebastião e Cabo Frio.

Spera (2016), utilizando o índice $U^{K'}_{37}$, também observou um padrão de diminuição da TSM nos últimos 1600 anos AP em testemunho localizado próximo a ilha de São Sebastião (60m de profundidade), apresentando valores variando entre 22,9 °C e 26,5 °C e valor médio de 25,4 °C. Essa variação da TSM também seria influenciada pelo regime de vento, que seria responsável pelo deslocamento da AT em direção ao oceano e pela intensificação de eventos de meandramentos da CB, aumentando a frequência dos eventos de avanço da ACAS em direção a menores profundidades na coluna d'água..

Figura 31 Variação da temperatura da superfície do mar (TSM) ao longo do testemunho, estimada utilizando do índice $U^{K'}_{37}$, em °C.

6.5 Análise estatística

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada para identificar grupos de compostos moleculares que mostram um desenvolvimento temporal similar. O método atribui um carregamento a cada variável, isto é, a cada parâmetro geoquímico, representando o grau em que a variável é influenciada por esse fator, ou seja, um determinado processo ambiental. As cargas fatoriais calculadas são rotacionadas em VARIMAX, resultando na composição mais simples de fatores, com carga mínima ou máxima de cada variável nos fatores extraídos, preservando as tendências (Schefuß et al., 2004).

A análise de PCA (Tabela 07) apresentou 4 fatores dominantes cada um com Eigenvalue >1 explicando um total cumulativo de 82,77% da variância total. O Fator 1 explica 48,2% da variância total e está carregada positivamente com todos os esteróis naturais analisados (colesterol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol, sitosterol, colestanol e sitostanol), o fitol e a TSM. Esse resultado reafirma que os esteróis e o fitol são provenientes predominantemente de fonte marinha. O Fator 2 explica 15,4% da variância total e é carregado positivamente pelos Σ n-alcanos₂₇₋₃₁ e alquenonas. O Fator 3 explica 11,5% da variância total e é carregado negativamente com Σ n-alcanóis₁₄₋₂₀ e Σ n-alcanos₁₅₋₁₉.

Tabela 07 *Loadings* dos parâmetros avaliados e respectivos fatores agrupados.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Eigenvalue	6,7	2,1	1,2
Variância total (%)	48,2	15,4	11,5
Variância acumulada (%)	48,2	63,6	82,7
Colesterol	0,93	0,06	0,05
Brassicasterol	0,79	-0,15	0,07
Campesterol	0,79	-0,08	0,06
Estigmasterol	0,97	0,04	0,11
Sitosterol	0,94	0,23	-0,07
Colestanol	0,88	-0,04	0,11
Sitostanol	0,71	0,48	0,13
Σ n-alcanóis ₁₄₋₂₀	-0,09	-0,07	-0,85
Σ n-alcanóis ₂₄₋₃₀	0,12	0,18	-0,03
Fitol	0,90	0,15	0,14
Σ n-alcanos ₁₅₋₁₉	-0,13	0,18	-0,81
Σ n-alcanos ₂₇₋₃₁	-0,22	0,73	-0,20
Alquenonas	0,30	0,84	0,02
TSM	0,78	0,49	0,12

Loadings <0,75 em negrito

Avaliando-se os scores do Fator 1 pode-se observar que entre 600 anos AP e o topo do testemunho ocorre um aumento em direção aos valores positivos, indicando que nesse período

ocorreu uma predominância de compostos relacionados a fontes autóctones associados diretamente a mudança na TSM (Figura 32). Os scores do Fator 2 apresentam aumentos positivos em seus valores entre a base do registro e 2500 anos AP e entre 2400 e 2100 anos AP. A associação entre os Σn -alcanos₂₇₋₃₁ e Σ alquenonas indicam que nesses períodos ocorreram maior entrada de material terrígeno que provavelmente influenciou na produtividade de *Emiliana Huxley* e *Gephyrocapsa oceânica*. O período entre 2400 e 2100 anos AP corresponde ao período de maiores valores de COT, sugerindo que nesse período o maior aporte de COT deve-se a material alóctone. Os scores do Fator 3 foram carregados negativamente de forma predominantes no período entre 2400 e 1600 anos AP. A maior entrada de material terrígeno nesse período provavelmente influenciou maior produção de MO autóctone.

Figura 32 Variação dos scores relativos aos fatores obtidos pela PCA

7 DISCUSSÃO

7.1 A divisão do testemunho em quatro diferentes períodos

Os marcadores analisados, principalmente os marcadores orgânicos moleculares, sugerem uma divisão do período total do testemunho em quatro fases distintas, com características marcantes que representam diferentes processos em cada uma delas. A Figura 33 apresenta as variações nas concentrações dos principais marcadores que indicaram a divisão dos períodos.

Figura 33 Variação ao longo testemunho das porcentagens de Finos (%) e COT (%), da TSM (°C), das concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ do $\Sigma n\text{-alcanos}_{27-31}$, $\Sigma n\text{-alcanóis}_{24-30}$, $\Sigma n\text{-alcanos}_{15-19}$, $\Sigma n\text{-alcanóis}_{14-20}$, Fitol, $\Sigma \text{alquenonas}$ e $\Sigma \text{Esteróis}$. E das razões IPC_{25-33} , TMC_{25-33} e IA

7.1.1 Período entre a base do testemunho e 1800 anos AP

A primeira fase encontra-se entre a base do testemunho e 1800 anos AP. Esta fase apresentou os maiores valores de taxa de sedimentação, de sedimentos finos (silte + argila) e de COT. Esse período também apresentou os maiores valores dos marcadores terrígenos ($\sum n$ -alcanos₂₇₋₃₁, $\sum n$ -alcanóis₂₄₋₃₀, TAR e IPC₂₅₋₃₃) e marinhos ($\sum n$ -alcanos₁₅₋₁₉, $\sum n$ -alcanóis₁₄₋₂₀) além do $\sum$ alquenonas próximo a base do testemunho. Durante esse período também foi observado os menores valores do índice TMC₂₅₋₃₃.

Concentrações relativamente mais altas dos compostos característicos de MO terrestre nessa fase podem ser um indicativo de variações climáticas. Como os principais sistemas de drenagem da região do Embaíamento São Paulo são em direção ao interior do continente, apenas pequenos rios com pequena carga de sedimentos atingem a costa adjacente ao local da estação da coleta do testemunho. O grande potencial de numerosos rios de pequenas montanhas para fornecer MO terrestre já foi descrito por Leithold et al. (2006) e Goñi et al. (2013) e também foi abordado por de Mahiques et al. (1999) para a área de estudo. Portanto, assumimos que a contribuição de sedimentos de transporte curto está relacionado com eventos de regime pluvial relativamente mais intenso (Mahiques et al., 1999). Os maiores valores de $\sum n$ -alcanos₂₇₋₃₁, $\sum n$ -alcanóis₂₄₋₃₀, TAR e IPC₂₅₋₃₃ sugerem a presença de eventos desse tipo nessa fase. Além disso, os maiores valores de $\sum n$ -alcanos₁₅₋₁₉, $\sum n$ -alcanóis₁₄₋₂₀ nessa fase indicam uma relação entre a produtividade marinha e o aporte de MO terrestre.

Os menores valores do índice TMC₂₅₋₃₃ corroboram essa interpretação. Isto porque em regiões de clima tropical, a variação do regime regional de precipitação acaba por influenciar no tamanho médio da cadeia de n-alcanos das plantas superiores, uma vez que os mesmos podem representar reguladores do balanço hídrico das plantas (Schefuß et al., 2003).

Considerando as afirmações acima e baseando-se nos padrões hidrodinâmicos e de sedimentação do Embaíamento São Paulo, a maior entrada de material terrígeno na região nessa fase seria predominantemente proveniente do continente adjacente. Essa afirmação é corroborada pela razão IA, que apresentou valores $\leq 0,5$ nessa fase, uma assinatura que sugere maior influência de plantas C₃. Essa interpretação sobre a assinatura predominante do tipo de planta na região é corroborada por Coe et al. (2014) e outros trabalhos (Pessenda et al., 1996, 1998; Calegari, 2009; Coe, 2009; Chueng, 2012), que observaram uma predominância de plantas C₃ durante o Holoceno na região sudeste brasileira.

Devido às controvérsias sobre a razão IA, para assegurar que a influência de material terrígeno é proveniente do continente adjacente, também foi realizada a comparação da assinatura da razão IA nesta fase com dados obtidos por Spera (2016) em testemunho (Nap61), localizado em região mais próxima do continente. Ao longo dos 398 cm do testemunho Nap61, que representa ~1600 anos AP, os valores da razão IA variaram entre 0,41 e 0,49, apresentando valor médio de $0,46 \pm 0,01$ (Spera, 2016). Os valores da razão IA ao longo de todo o perfil do Nap61 são bastante similares aos encontrados neste trabalho para o período entre a base do testemunho e 1800 anos AP, indicando que a MO terrestre é proveniente do continente adjacente e a maior entrada desse material é causada por regimes pluviométricos mais intensos.

Bícego (2007), Mahiques et al. (2009), Gyllencreutz et al. (2010) e Andrade (2011) relatam a entrada da pluma do Rio da Prata na região do Embaiamento São Paulo a partir de 3000 anos AP. Os resultados da razão IA e as maiores concentrações de marcadores terrígenos no período entre a base do testemunho e 1800 anos AP neste trabalho, indicam que provavelmente ocorreu uma diluição do material proveniente do Rio da Prata causado pelo regime pluviométrico mais intenso no continente adjacente ao Embaiamento São Paulo.

A intensificação do regime pluviométrico, nessa fase, provavelmente está relacionada com uma posição mais ao sul da ZCIT, que a partir de 5000 anos AP estabeleceu o comportamento moderno de maior amplitude e frequência de eventos ENOS, sendo reforçada no sentido de apresentar flutuações de maior amplitude entre 3000 e 2000 anos AP (Haug et al., 2001; Pérez-Cruz, 2006; Donders et al., 2008; Chiessi et al., 2010; Razik et al., 2013).

Strikis et al. (2011) observaram, em registro na Lapa Grande (centro-leste do Brasil, Minas Gerais) que os resultados de $\delta^{18}\text{O}$ indicavam eventos abruptos de aumento da precipitação centrados em 2700, 2300, 2200 e 1900 anos AP. O evento mais longo ocorreu em 2700 anos AP e durou ~100 anos, seguido por outras flutuações de duração ≤ 50 anos em 2300, 2200 e 1900 anos AP. Esses aumentos abruptos nas chuvas de monções da América do Sul estão relacionados à baixa TSM no Atlântico Norte, à intensificação dos ventos alísios do NE e ao deslocamento para o sul da ZCIT, provocando uma intensificação de fluxo equatorial. Além disso, a desaceleração da *AMOC* associado a pulsos de água doce no Atlântico Norte também podem promover mudanças abruptas na precipitação de monções na América do Sul, potencialmente influenciadas por processos de retroalimentação (Strikis et al., op. Cit.).

A fase entre a base do testemunho e 1800 anos AP também apresentou um aumento dos valores de TSM. Esse resultado, associado aos indícios de um regime pluviométrico mais intenso nesse período, são corroborados por Wainer et al. (2014), que indicou a importância

dos padrões de anomalia de temperatura do Oceano Atlântico Sul na variabilidade do SMAS em escalas de tempo interanual a decadal. O dipolo de temperatura entre o Atlântico Nordeste e o Atlântico Sudoeste exerce influência na variabilidade da precipitação ao longo da América do Sul (Wainer et al., 2014). Um dipolo positivo está associado a valores de TSM mais quentes no Atlântico Sudoeste e TSM mais frias no Atlântico Nordeste.

Uma provável intensificação da ZCAS também pode ter contribuído para este aumento da precipitação na região da área do Embaiamento São Paulo. O aumento da TSM no Atlântico Sudoeste pode ter contribuído para o deslocamento mais ao sul da ZCIT e do ASAS, aumentando assim o transporte de umidade para a bacia Amazônica em função do fortalecimento dos ventos alísios de NE (Zhang e Delworth, 2005; Wainer et al., 2014), resultando no aumento do transporte de umidade do Oceano Atlântico Equatorial para a Bacia Amazônica (Chiang et al., 2002). Este aumento do transporte de umidade para a bacia Amazônica pode ocasionar a intensificação do SMAS, que se desenvolve com o aumento da convecção sobre o noroeste da bacia Amazônica e avança para a região Sudeste do Brasil através da ZCAS, causando regimes pluviométricos mais intensos (Gan et al., 2009; Reboita et al., 2010). Além disso, experimentos numéricos demonstram que anomalias positivas de TSM no Atlântico Sudoeste podem ocasionar uma intensificação da ZCAS em escalas de tempo decenais (Barreiro et al., 2002; 2005).

7.1.2 Período entre 1800 e 1600 anos AP

A segunda fase encontra-se entre 1800 anos AP e 1600 anos AP. Nessa fase ocorreram os menores percentuais de sedimentos finos, associado aos menores valores de COT e de todos os marcadores orgânicos moleculares, principalmente os terrígenos. Os percentuais de sedimentos finos próximos a 0% nesse período podem indicar a presença de uma atividade hidrodinâmica que dificulta a sedimentação de finos. Um processo que poderia explicar esses resultados é um meandramento mais vigoroso da CB.

Na região de coleta do testemunho, próxima à 24° S, ocorre uma heterogeneidade de sedimentos que está relacionada a uma hidrodinâmica mais complexa, onde uma estrutura diversificada do oceano interage com a morfologia do fundo marinho local. A presença de ilhas, a forma côncava do litoral e a presença de um meandro de um ramo CB, leva a uma situação oceanográfica altamente complexa (Silveira et al., 2000; Dottori e Castro, 2009; Mahiques et al., 2017). A presença moderna de um fundo marinho marcado por uma forte rugosidade em isóbatas próximas a 140 m, em conjunto com as baixas taxas de sedimentação, indicam um

meandramento mais vigoroso da CB estabelecido entre a plataforma externa e o talude (Mahiques et al., 2007; Mahiques et al., 2011). Mahiques et al. (2004) observaram que o fluxo cruzado relacionado com o meandro da CB controla o processo sedimentar na plataforma externa do Embaiamento São Paulo. Considerando que as forçantes modernas são similares as que ocorreram durante os últimos 3000 anos AP, é provável que um processo de meandramento mais vigoroso da CB durante esse período tenha dificultado a deposição de sedimentos finos.

Além de um comportamento hidrodinâmico mais forte na região, o aprisionamento de sedimentos finos em estuários ou deltas também pode ter influenciado os valores baixos de finos e do restante dos marcadores no testemunho. Gyllencreutz et al. (2010) observaram um padrão de diminuição da fração de finos no período entre 1600 e 1700 anos AP em testemunhos dentro do Embaiamento São Paulo. Esse período provavelmente reflete o início da construção do delta do Paraná (Cavalotto et al., 2004; Violante e Parker, 2004). Como uma porção maior de sedimentos encontrava-se no delta do Rio da Prata, sedimentos mais grosseiros estariam disponíveis para transporte em suspensão em direção ao norte, o que provavelmente é mais um fator que contribuiu para o aumento da fração areia nesta fase do testemunho.

7.1.3 Período entre 1600 e 600 anos AP

A terceira fase encontra-se entre 1600 e 600 anos AP. Essa fase apresenta teores menores de sedimentos finos e de COT. Os marcadores moleculares provenientes de MO terrígena e marinha apresentaram valores relativamente constantes. Além disso, pode-se observar uma diminuição gradual da TSM ao longo desse período.

Bird et al. (2011b) observaram uma redução da intensidade do SMAS durante o período entre 1500 e 900 anos AP devido a uma posição mais ao norte da ZCIT. A ZCIT geralmente encontra-se em sua posição mais ao norte durante o inverno austral (Huag et al., 2001), período em que o ASAS migra para próximo do continente resultando em uma diminuição da precipitação no sudeste do país (Reboita et al., 2010). Provavelmente, nessa fase está ocorrendo uma menor atuação do SMAS e maior influência do ASAS, resultando assim em um período de menor precipitação na região sudeste do Brasil e menor aporte de material terrígeno para a região do Embaiamento São Paulo.

Como já mencionado, o dipolo negativo do Oceano Atlântico Subtropical está associado a TSM mais frias no Atlântico Sudoeste e TSM mais quentes no Atlântico Nordeste (Wainer et al., 2014). Temperaturas mais baixas no Atlântico Sudoeste resultariam em uma menor evaporação nesta região, e consequentemente em uma redução do transporte de umidade pelo

ASAS para o Sul e Sudeste do Brasil, resultando assim em condições de menor umidade (Wainer et al., 2014). Um esfriamento do Atlântico Sul também resultaria na migração da ZCIT em direção ao norte, causando um enfraquecimento dos ventos alísios de NE, o que por sua vez acarretaria em um menor transporte de umidade para a Bacia Amazônica. Menores regimes de precipitação na Bacia Amazônica fariam com que houvesse um enfraquecimento do SMAS e consequentemente da ZCAS (Chiessi et al., 2009; Vuille et al., 2012), contribuindo assim com uma redução da precipitação na região sudeste do Brasil. No entanto, além de forçantes climáticas, os menores valores de TSM nessa fase também podem estar relacionados com forçantes hidrodinâmicas, como a chegada de massas d'água frias transportadas pela CCB.

Apesar de apresentar menores concentrações de marcadores terrígenos nesse período, a razão IA apresentou $>0,5$ nessa fase, indicando uma mudança regional da contribuição terrígena a partir de ~1600 anos AP, com uma maior entrada de MO característica de plantas C4. Avaliando mudanças temporais na distribuição das plantas C3 e C4 em potenciais regiões exportadoras de MO para a região do testemunho, foi observado que, durante o Holoceno tardio, a região dos campos da planície do Rio da Prata apresentavam condições mais úmidas com a presença de gramíneas C4 (Iriarte, 2006; Mourelle et al., 2015). Morello et al. (2017) também observaram que durante os últimos 3280 anos AP plantas C4 foram dominantes na região próxima ao Rio da Prata.

De forma a assegurar a fonte regional do aporte de material terrígeno, foram comparados os resultados da razão IA nessa fase com dados do testemunho 7606 analisado por Bícigo (2007). O registro marinho 7606 possuía 506 cm (7665 anos AP) e está localizada na porção mais ao sul do Embaiamento São Paulo, próximo ao Cabo de Santa Marta. Para comparação, serão abordados dados referentes ao período abordado neste trabalho (~3000 anos AP). Os valores da razão IA no testemunho 7606 variaram entre 0,49 e 0,55 e apresentaram valor médio de $0,53 \pm 0,01$. Comparando a assinatura do período entre 1600 e 600 anos AP do testemunho Nap 62 (este estudo) com os últimos 3000 anos AP do testemunho 7606, os valores da razão IA são similares. Esse resultado sugere que na fase entre 1600 e 600 anos AP ocorreu uma maior contribuição de MO proveniente de regiões mais ao sul, provavelmente do Rio da Prata ou da lagoa dos Patos, corroborando os dados de TSM.

Os resultados obtidos são corroborados por trabalhos em regiões mais ao sul no Embaiamento São Paulo, que demonstram uma influência da pluma do Rio da Prata na região durante o Holoceno Tardio, com aumento significativo especialmente após 2000 anos AP (Campos et al., 2008; Mahiques et al., 2008; 2009; Gyllencreutz et al., 2010). Essa

intensificação a partir de 2000 anos AP é consistente com um aumento da precipitação em regiões ao sul do Brasil entre 2000 e 200 anos AP, registrada no espeleotema de Botuverá (Cruz et al., 2007, 2009), que provavelmente aumentou a contribuição fluvial para a bacia do rio Paraná (maior contribuinte para o Rio da Prata).

Alguns autores relatam que a chegada da CCB em regiões mais ao norte (até 24 ° S) estão ligadas a eventos ENOS (Campos et al., 1999; Lentini et al., 2001; Souza e Robinson, 2004). O deslocamento para o norte da pluma do Rio da Prata depende tanto da precipitação sobre sua bacia de drenagem como de um regime de ventos favoráveis de sul-sudoeste (Möller et al., 2008; Piola et al., 2008). Mahiques et al. (2009) e Gyllencreutz et al. (2010) atribuíram deslocamentos mais intensos da pluma do Rio da Prata em direção ao norte como ocasionados por oscilações climáticas, como o aumento das condições de umidade e a intensificação dos ventos do sul no Holoceno tardio.

Eventos intensos de descarga do rio Paraná mostram uma variabilidade altamente coerente com anomalias de TSM do Pacífico equatorial associadas a eventos ENOS (Depetris et al., 1996), sugerindo que a precipitação na América do Sul constitui a ligação entre eventos ENOS e anomalias de TSM na região da CCB (Campos et al., 1999). No entanto, a extensão máxima para o norte da água transportada pela CCB está associada há períodos de baixa descarga (La Niña) e não coincidem com a precipitação máxima durante eventos ENOS, devido à força dos ventos de NNE (Möller et al., 2008; Piola et al., 2005). Portanto, um deslocamento em direção ao oceano e um recuo para sudoeste da pluma do Rio da Prata ocorrem durante os anos de ocorrência de ENOS, enquanto ventos de SSE durante La Niña fazem com que a pluma penetre bem ao norte apesar da descarga relativamente mais fraca (Campos et al., 2008). Com isso, podemos assumir que o transporte de material terrígeno proveniente da área do Rio da Prata está ligado a altas descargas durante os eventos ENOS, e que provavelmente foram re-suspensos por correntes mais fortes induzidas pelo vento durante eventos de La Niña.

7.1.4 Período entre 600 anos AP e o topo do testemunho

A quarta fase é observada entre 600 anos AP e o topo do testemunho. Essa fase apresentou um aumento considerável dos principais marcadores moleculares de fontes marinhas (Σ esteróis, fitol e alquenonas) em direção ao topo do testemunho. Essa fase também apresentou os menores valores de TSM de todo o perfil.

Essa tendência de aumento gradual em direção ao topo pode ser explicada pela presença de MO recém depositada e que ainda sofre processos de transformação e retrabalhamento.

Entretanto, o aumento das concentrações dos marcadores marinhos associados a uma diminuição mais acentuada da TSM nessa fase, também pode estar relacionado com processos hidrodinâmicos, como a intensificação de eventos de ressurgência nesse período.

Ressurgências atuantes por tempos mais prolongados disponibilizaram maiores quantidades de nutrientes na coluna de água e águas mais frias por tempos maiores na superfície (Silveira et al., 2000; Gaeta et al., 2006), fazendo com que a produtividade local aumentasse as concentrações de marcadores marinhos e diminuísse os valores de TSM.

O processo de ressurgência na região ao Norte da Ilha de São Sebastião, na região da plataforma continental externa do Embaimento São Paulo, é dependente da entrada de ventos com direção E-NE que fazem com que a ACAS avance sobre as áreas costeiras, levando ao deslocamento da AC em direção ao oceano aberto e somente são interrompidos com a chegada de frentes frias oriundas de S-SW (Castro-Filho et al., 1987; Mahiques et al., 1999; Mahiques et al., 2005; Castelão e Barth, 2006; Castro, 2014). Além da tensão de cisalhamento do vento, vórtices induzidos pelo meandramento da CB também podem influenciar na intensificação desse processo, fazendo com que a termoclina assuma profundidades menores na coluna d'água, resultando em temperaturas mais frias na superfície devido a mistura das águas mais quentes presentes na superfície com as águas mais frias e de subsuperfície da ACAS.

Eventos do tipo ENOS podem estar associados a mudança da dinâmica e intensidade dos ventos E-NE na região acima de 24° (Martin et al., 1991; Laslandes et al., 2006; Franchito et al., 2008). Durante os eventos ENOS, as frentes frias que possivelmente atingiriam latitudes mais baixas ficam bloqueadas por jatos subpolares ao sul do Brasil, aumentando o período de atuação dos ventos E-NE, ocasionando ressurgências mais duradouras (Martin et al., 1991).

7.2 Eventos climáticos nos últimos 2900 anos

Os eventos Bond - Anomalia Climática Medieval (ACM - *Medieval Climate Anomaly*) e a Pequena Idade do Gelo (PIG - *Little Ice Age*) - constituem os eventos de variabilidade climática mais conhecidos em escala secular nos últimos 2900 anos (Bond et al., 1997; 2001; Sepúlveda et al., 2009). Bond et al. (1997) observaram a presença de eventos similares ao longo de todo o Holoceno e apesar de terem sua origem no Hemisfério Norte, foi observado que esses eventos tiveram uma escala mais global (Baker et al., 2005; Wanner et al., 2011; Strikis et al., 2011). No entanto, Wanner et al. (2008) questionaram o registro da ciclicidade em escala multicêntrica dos eventos Bond (Bond et al., 1997, 2001) na variabilidade climática do Hemisfério Sul. Isso foi parcialmente confirmado por Versteegh

(2005), que observou que os eventos Bond dificilmente estão presentes nos registros paleoclimáticos da América do Sul.

A ACM ocorreu aproximadamente entre 1050 e 750 anos AP e é caracterizada como um período de temperaturas mais elevadas em grande parte do Hemisfério Norte (Mann et al., 2009; Diaz et al., 2011). Os prováveis fatores contribuintes para o aquecimento durante este período é uma menor atividade vulcânica e elevada incidência solar (Crowley, 2000). Além disso, acredita-se que a ACM representa um período longo de condições de La Niña e de fases positivas da Oscilação do Atlântico Norte (NAO – *North Atlantic Oscillation*) e da AMO (Diz et al., 2011). Apesar de evidências mostrarem que essas oscilações foram responsáveis por parte da assinatura regional da ACM, os fatores que causaram uma persistência mais longa dessas anomalias de circulação, tanto por forçantes externas quanto por internas, ainda é incerta (Diz et al., op. Cit.).

A Figura 34 apresenta a comparação entre os dados de marcadores terrígenos e da TSM do testemunho Nap62 com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ de um testemunho sedimentar de uma lagoa nos Andes peruanos (Bird et al., 2011b), espeleotemas das Cavernas de São Bernardo e São Caetano e da caverna Cristal (Novello et al., 2018).

Na América do Sul, na região dos Andes (Bird et al., 2011a; Apaéstegui et al., 2014; Kanner et al., 2013), no nordeste brasileiro e (Novello et al., 2012) e na costa Uruguaia (Perez et al., 2015), ocorreu um indício de diminuição na precipitação causado pela a diminuição da intensidade do SMAS durante a ACM. Essa diminuição da intensidade do SMAS ocorreu em resposta a um posicionamento mais ao norte da ZCIT, em função de TSM mais altas no Atlântico Norte (Apaéstegui et al., 2014; Kanner et al., 2013; Perez et al., 2015). Além disso, alguns trabalhos mostram indícios de que uma fase positiva da AMO também pode ter influenciado uma redução na intensidade do SMAS, em escalas de tempo multidecadais, através da migração mais ao norte da ZCIT (Chiessi et al., 2009; Novello et al., 2012; Vuille et al., 2012).

Apesar da ACM ser um evento de escala global que já foi registrado em testemunho na região do Embaíamento São Paulo (Spera, 2016), os parâmetros avaliados neste estudo não apresentaram variações na TSM ou no aporte de material terrígeno que representariam menor intensidade no regime de chuvas.

A PIG ocorreu aproximadamente entre 600 e 300 anos AP e é caracterizada como um período de temperaturas mais baixas em grande parte do Hemisfério Norte (Mann et al., 2009). A PIG corresponde ao mais recente da série de eventos de resfriamento que ocorreram ao

longo de todo o Holoceno. Os processos apontados como causas mais prováveis seriam a diminuição da incidência solar combinado a uma possível redução da circulação termohalina (Bond et al., 2001; Wanner et al., 2011). Segundo Wanner et al. (2011), a LIA também apresenta relação com um período de elevada atividade vulcânica.

Na América do Sul, durante a PIG, ocorreu um dipolo úmido/seco modulado pela posição da ZCAS (Novello et al., 2018; Figura 17). Registros localizados a sudoeste da posição média da ZCAS apresentam um período mais úmido (Bird et al., 2011a; Vuille et al. 2012; Thompson et al., 2013; Kanner et al., 2013; Apaéstegui et al., 2014; Novello et al., 2016). No entanto, registros localizados na região a nordeste da posição média de ZCAS indicam que condições secas foram predominantes no período da PIG (Novello et al., 2012; Novello et al., 2018). De modo a confirmar esse dipolo, registros localizados no limite do dipolo, próximos a posição média da ZCAS (Wortham et al., 2017; Novello et al., 2018), registraram condições de umidade neutra durante o período de PIG e nenhuma tendência ao longo do último milênio.

A partir do discutido acima, pode-se constatar que durante a PIG ocorreu uma divergência na umidade entre as diferentes regiões da América do Sul, apresentando condições de seca (nordeste do Brasil), condições neutras (centro-leste do Brasil) e úmidas (sudeste do Brasil) (Novello et al., 2018).

No presente estudo, apesar do testemunho estar presente na área sudoeste da ZCAS e a PIG já ter sido registrada em testemunho na região do Embaiamento São Paulo (Spera, 2016), não foi observado aumento de entrada de material terrígeno neste trabalho. Apesar do testemunho avaliado neste estudo apresentar uma diminuição da TSM nesse período, essa variação provavelmente está relacionada a processos regionais, como eventos hidrodinâmicos.

Dentre os possíveis fatores que podem explicar a ausência de sinal relacionado aos eventos ACM e PIG, pode-se destacar que a região de estudo está sob maior influência de um regime hidrodinâmico em detrimento ao climático nos períodos que representam a ACM e a PIG. Além disso, a resolução do testemunho no período entre 1400 anos AP e o topo do testemunho pode dificultar a observação de variações.

Figura 34 Comparação entre os registros de paleoprecipitação durante o período MCA e PIG: A - Cavernas de São Bernardo e São Caetano (SBE3 + SMT) (Novello et al., 2018); B - Cristal cave (JAR4 + JAR1) (Novello et al., 2018); C - Laguna Pumacocha (Bird et al., 2011a); D - TSM (Este estudo); E - Alcanos pesados (Este estudo); F - alcanóis pesados (Este estudo).

8 CONCLUSÕES

A partir de uma avaliação *multiproxy* (n-alcenos, alquenonas, n-alcenóis, esteróis, TSM, COT e $\delta^{13}\text{C}$) em testemunho de alta resolução localizado em região singular para reconstruções paleoceanográficas, foi possível observar eventos climáticos e hidrodinâmicos com diferentes forçantes e predominância alternada durante os últimos 2900 anos. As quatro diferentes fases observadas no testemunho indicaram mudanças no regime pluviométrico do continente adjacente, na TSM e nos processos hidrodinâmicos da região ao largo da Ilha de São Sebastião.

A primeira fase, entre a base do testemunho e 1800 anos AP, apresentou um regime pluviométrico mais intenso no continente adjacente ao Embaiamento São Paulo. Variações do regime de precipitação nesse período na região sudeste do Brasil estão relacionadas ao dipolo de temperatura entre os oceanos Atlântico nordeste e sudoeste e às mudanças na intensidade da ZCAS, influenciado principalmente pela frequência de eventos ENOS e deslocamento da ZCIT para regiões mais ao sul.

A segunda fase, entre 1800 e 1600 anos AP, foi caracterizada por processos que influenciam no aporte e deposição de sedimentos finos, especificamente pela presença de um regime hidrodinâmico mais intenso, relacionado a um meandramento mais vigoroso da CB, e à indisponibilidade de sedimentos finos provenientes do continente.

A terceira fase, entre 1600 e 600 anos AP, apresentou uma mudança na predominância do aporte regional de material terrígeno, que nesse período seria proveniente de regiões ao sul do Embaiamento São Paulo e que foram transportados pela CCB.

A quarta fase, entre 600 e o topo do testemunho, foi caracterizada por representar uma intensificação do processo de ressurgência na região da plataforma externa do Embaiamento São Paulo, havendo um deslocamento da AC em direção ao oceano aberto, causado por ventos de NE, e um bombeamento da ACAS para regiões de menor profundidade.

Os parâmetros avaliados neste estudo não apresentaram variações que representassem um período relativamente mais seco ou úmido durante a ACM e a PIG, respectivamente. Essa diferenciação provavelmente foi dificultada pela profundidade, resolução e pelo fato do testemunho ser influenciado predominantemente pela hidrodinâmica da região durante esses períodos.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, L. M.; Marengo, J. A.; Camargo Júnior, H.; Castro, C. (2005). Início da estação chuvosa na região Sudeste do Brasil: parte I – estudos observacionais. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 20, n. 3, p. 385-394.
- Andrade, C. P. (2011). Variações de paleoprodutividade na plataforma continental interna ao largo de Itajaí-SC (26°59'16.8''S - 048°04'33.6''W) durante o Holoceno: uma abordagem de multi-indicadores. Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 168p.
- Ângulo, R. J. et al. (2005). Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. *Radiocarbon*, v.47, p.67-73.
- Ângulo, R. J., Giannini, P. C., Suguio, K., & Pessenda, L. C. (1999). Relative sea-level changes in the last 5500 years in southern Brazil (Laguna-Imbituba region, Santa Catarina State) based on vermetid ¹⁴C ages. *Marine Geology*, 159(1-4), 323-339.
- Apaéstegui, J., Cruz, F. W., Sifeddine, A., Vuille, M., Villar, J. C. E., Guyot, J. L., ... & Edwards, L. (2014). Hydroclimate variability of the northwestern Amazon Basin near the Andean foothills of Peru related to the South American Monsoon System during the last 1600 years. *Climate of the Past*, 10(6), 1967-1981.
- Arias, J. P. R. (2015). Matéria orgânica natural e antrópica em sedimentos na Ria de Aveiro, Portugal: caracterização com base em lípidos marcadores. Dissertação Mestrado. 153p.
- Aspinall, G. O. (1970). Pectins, plant gums, and other plant polysaccharides. Pp. 515–536 in W. Pigman and
- Badejo, A. O., Choi, B., Cho, H., Yi, H., & Shin, K. (2014). A paleoenvironmental reconstruction of the last 15 000 cal yr BP via Yellow Sea sediments using biomarkers and isotopic composition of organic matter, 1527–1565.
- Badewien, T., Vogts, A., Dupont, L., and Rullkötter, J.: (2015). Influence of Late Pleistocene and Holocene climate on vegetation distributions in southwest Africa elucidated from sedimentary n-alkanes – Differences between 12_ S and 20_ S, *Quaternary Sci. Rev.*, 125, 160–171,.
- Baker, A. P., Seltzer, G. O., Fritz, S. C., Dunbar, R. B., Grove, M. J., Tapia, P. M., Cross, S. L., Rowe, H. D. and Broda, J. P. (2001). The history of South American tropical precipitation for the past 25,000 years. *Science* 291: 5.
- Baker, P. A., & Fritz, S. C. (2015). Nature and causes of Quaternary climate variation of tropical South America. *Quaternary Science Reviews*, 124, 31–47.
- Baker, P. A., Fritz, S. C., Garland, J., & Ekdahl, E. (2005). Holocene hydrologic variation at Lake Titicaca, Bolivia/Peru, and its relationship to North Atlantic climate variation. *Journal of Quaternary Science: Published for the Quaternary Research Association*, 20(7-8), 655-662.
- Barreiro, M., Chang, P., & Saravanan, R. (2002). Variability of the South Atlantic convergence zone simulated by an atmospheric general circulation model. *Journal of Climate*, 15(7), 745-763.
- Barreiro, M., Chang, P., & Saravanan, R. (2005). Simulated precipitation response to SST forcing and potential predictability in the region of the South Atlantic convergence zone. *Climate dynamics*, 24(1), 105-114.
- Barrett, S. M., Volkman, J. K., Dunstan, G. A., & LeRoi, J. M. (1995). Sterols of 14 Species of marine diatoms (bacillariophyta) 1. *Journal of Phycology*, 31(3), 360-369.
- Barros, V., Gonzalez, M., Liebmann, B., & Camilloni, I. (2000). Influence of the South Atlantic convergence zone and SouthAtlantic Sea surface temperature on interannual summerrainfall variability in Southeastern South America. *Theoretical and Applied Climatology*, 67(3-4), 123-133.
- Bastos, C.C. Ferreira, N.J. (2008) Análise climatológica da alta subtropical do Atlântico Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 15, 2008, São Paulo. Anais. São Paulo: SBMET. p. 612-619.
- Belicka, L. L., & Harvey, H. R. (2009). The sequestration of terrestrial organic carbon in Arctic Ocean sediments: A comparison of methods and implications for regional carbon budgets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20), 6231-6248.
- Belicka, L.L., Macdonald, R.W., Yunker, M.B., Harvey, H.R., (2004). The role of depositional regime on carbon transport and preservation in Arctic Ocean sediments. *Marine Chemistry* 86, 65–88.

- Benthien, A., & Müller, P. J. (2000). Anomalously low alkenone temperatures caused by lateral particle and sediment transport in the Malvinas Current region, western Argentine Basin. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47(12), 2369-2393.
- Bernal, J. P., Cruz, F. W., Strikis, N. M., Wang, X., Deininger, M., Catunda, M. C. A., ... & Auler, A. S. (2016). High-resolution Holocene South American monsoon history recorded by a speleothem from Botuverá Cave, Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 450, 186-196.
- Berthouex PM, B.L., (2002). *Statistics for Environmental Engineers*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Bianchi, T. S. & E. A. Canuel. (2011). *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. Princeton University Press. Oxford, 396 p.
- Bicego, M. (2007). *Reconstrução Paleoceanográfica dos últimos 7500 anos na Plataforma Continental do Atlântico Sudoeste Baseada em Marcadores Geoquímicos Orgânicos*. Tese de Livre Docência. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 133p.
- Bird, B. W., Abbott, M. B., Rodbell, D. T., & Vuille, M. (2011a). Holocene tropical South American hydroclimate revealed from a decadal resolved lake sediment $\delta^{18}\text{O}$ record. *Earth and Planetary Science Letters*, 310(3-4), 192-202.
- Bird, B. W., Abbott, M. B., Vuille, M., Rodbell, D. T., Stansell, N. D., & Rosenmeier, M. F. (2011b). A 2,300-year-long annually resolved record of the South American summer monsoon from the Peruvian Andes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(21), 8583-8588.
- Blaauw, M. (2010). Methods and code for 'classical' age-modelling of radiocarbon sequences. *quaternary geochronology*, 5(5), 512-518.
- Blumer, M., Guillard, R. R. L., & Chase, T. (1971). Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, 8(3), 183-189.
- Blumer, M., Mullin, M. M. & Thomas, D. W. (1964) Pristane in the marine environment. *Helgolander Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen* IO (I-4), 187-201.
- Bond, G., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M. N., Showers, W., ... & Bonani, G. (2001). Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene. *Science*, 294(5549), 2130-2136.
- Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., deMenocal, P., Priore, P., Cullen, H., Hajdas, I., and Bonani, G.A., (1997). A pervasive millennial-scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates: *Science*, v. 278, p. 1257–1266.
- Bond, G.; Showers, W.; Cheseby, M.; Lotti, R.; Almasi, P.; Demenocal, P.; Priore, P.; Cullen, H.; Hajdas, I. & Bonani, G. (1997). A Pervasive Millennial-Scale Cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Climates. *Science*, 278: 1257 – 1266.
- Bouloubassi, I., Fillaux, J., & Salot, A. (2001). Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze river) estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42(12), 1335-1346.
- Bourbonniere, R. A., & Meyers, P. A. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography*, 41(2), 352-359.
- Brasil (2011). *Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento. Guia de validacao e controle de qualidade analitica : farmacos em produtos para alimentacao e medicamentos veterinarios / Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : Mapa/ACS., 72 p.*
- Brassel, S.C. (1993). Application of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In "Organic Geochemistry: Principles and Applications." (M.H. Engel and S.A. Macko, Eds.) Plenum Press, New York.
- Brassel, S.C., Brereton, R.G., Eglinton, G., Grimalt, J., Liebezeit, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., and Sarnthein, M. (1986a). Paleoclimatologic signals recognized by chemometric treatment of molecular stratigraphic data. *Organic Geochemistry*, 10, 649-660.
- Brassel, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., and Sarnthein, M. (1986b). Molecular Stratigraphy: a New tool for climatic assessment. *Nature*, 320, 129-133.

- Bray E. E. and Evans E. D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2-15.
- Calegari, M.R. (2009). Ocorrência e significado paleoambiental do Horizonte A húmico em Latossolos. Unpublished Doutorado thesis, Esalq, USP, 261p.
- Campos, E. J., Gonçalves, J. E., & Ikeda, Y. (1995). Water mass characteristics and geostrophic circulation in the South Brazil Bight: Summer of 1991. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 100(C9), 18537-18550.
- Campos, E.J.D., Ikeda, Y., Castro, B.M., Gaeta, S.A., Lorenzzetti, J.A., Stevenson, M.R., (1996). Experiment studies circulation in the Western South Atlantic. *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 77, 253^259.
- Campos, E.J.D.; Mulkherjee, S.; Piola, A.R.; Carvalho, F.M.S. (2008a). A note on a mineralogical analysis of the sediments associated with the Plata River and Patos Lagoon outflows. *Continental Shelf Research*, 28: 1687-1691.
- Canuel, E. A., & Zimmerman, A. R. (1999). Composition of particulate organic matter in the southern Chesapeake Bay: sources and reactivity. *Estuaries*, 22(4), 980-994.
- CANUEL, E. A.; RINGELBER, D. R.; GUCKERT, J. B.; RAU, G. H. (1995). Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the food webs of San Francisco Bay. *Limnol. Oceanogr.*, v.40, n.1, p.67-81.
- Cao, Y., Xing, L., Zhang, T., & Liao, W. H. (2017). Multi-proxy evidence for decreased terrestrial contribution to sedimentary organic matter in coastal areas of the East China Sea during the past 100 years. *Science of the Total Environment*, 599–600.
- Carreira, R. S. (2000). Investigação sobre o acréscimo da estocagem de carbono em ambientes fertilizados pela ação antropogênica: a Baía de Guanabara como modelo. Rio de Janeiro. PUC-Rio, p.
- Carreira, R. S., Araujo, M. P., Costa, T. L., Spoerl, G., & Knoppers, B. A. (2011). Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuarine–lagoon system. *Marine Chemistry*, 127(1-4), 1-11.
- CARREIRA, R. S., et al. (2011). Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuarine–lagoon system. *Marine Chemistry*, v. 127, n. 1–4, 1-11 p.
- Castelão, R. M.; Barth, J. A. (2006). Upwelling around Cabo Frio, Brazil: the importance of wind stress curl. *Geophysical Research Letters*, v. 33.
- Castro Filho, B.M. (1996). Correntes e massas de água da plataforma continental norte de São Paulo. Tese de Livre-docência. Instituto Oceanográfico – USP. São Paulo. 249p.
- CASTRO, B. M. (2014). Summer/winter stratification variability in the central part of the South Brazil Bight. *Continental Shelf Research*, v. 89, p. 15-23.
- Castro-filho, B. M.; Miranda, L. B.; Miyao, S. Y. (1987). Condições hidrográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais e em média escala. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, v. 35, n. 2, p.135-151,.
- Cavallotto, J. L., Violante, R. A., & Parker, G. (2004). Sea-level fluctuations during the last 8600 years in the de la Plata river (Argentina). *Quaternary International*, 114(1), 155-165.
- Cerda, C., & Castro, B. M. (2014). Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf waters between Sao Sebastiao (24 S) and Cabo Sao Tome (22 S). *Continental Shelf Research*, 89, 5-14.
- Chen, C-TA. (2004). Exchanges of carbon in the coastal oceans. In: FIELD, C.B.; RAUPACH, M.R. (Ed.). *SCOPE 62 - The Global Carbon Cycle: Integrating humans, climate, and the natural world*. Washington/DC: Island Press p. 341-351.
- Chiang, J. C., & Sobel, A. H. (2002). Tropical tropospheric temperature variations caused by ENSO and their influence on the remote tropical climate. *Journal of climate*, 15(18), 2616-2631.
- Chiessi, C. M., Mulitza, S., Groeneveld, J., Silva, J. B., Campos, M. C., & Gurgel, M. H. (2014). Variability of the Brazil Current during the late Holocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 415, 28-36.

- Chiessi, C. M., Mulitza, S., Pätzold, J., & Wefer, G. (2010). How different proxies record precipitation variability over southeastern South America. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 9, No. 1, p. 012007). IOP Publishing.
- Chiessi, C. M., Mulitza, S., Pätzold, J., & Wefer, G. (2010). How different proxies record precipitation variability over southeastern South America. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 9, No. 1, p. 012007). IOP Publishing.
- Chiessi, C. M., Mulitza, S., Pätzold, J., Wefer, G., & Marengo, J. A. (2009). Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon. *Geophysical Research Letters*, 36(21).
- Chikaraishi, Y., Tanaka, R., Tanaka, A., & Ohkouchi, N. (2009). Fractionation of hydrogen isotopes during phytol biosynthesis. *Organic Geochemistry*, 40(5), 569-573.
- Chuang, K.F., (2012). Inferência da Cobertura Vegetal e das Condições Climáticas no Espinhaço Meridional, MG, durante o Quaternário, através dos Indicadores Fitólitos e Isótopos de Carbono. Unpublished Undergraduate monography, UERJ/FFP, São Gonçalo, p. 118.
- CITAC/EURACHEM GUIDE. (2002). Guide to Quality in Analytical Chemistry. Prepared jointly by: CITAC (The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) and EURACHEM (A Focus for Analytical Chemistry in Europe). 57p.
- Clark Jr, R. C., & Blumer, M. (1967). Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography*, 12(1), 79-87.
- Cloern, J. E., Canuel, E. A., & Harris, D. (2002). Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography*, 47(3), 713–729.
- Coe, H. H. G., Macario, K., Gomes, J. G., Chueng, K. F., Oliveira, F., Gomes, P. R. S., ... Santos, G. M. (2014). Understanding Holocene variations in the vegetation of Sao Joao River basin, southeastern coast of Brazil, using phytolith and carbon isotopic analyses. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 415, 59–68.
- Coe, H.H.G., (2009). Fitólitos como indicadores de mudanças na vegetação xeromórfica da região de Búzios/Cabo Frio, RJ, durante o Quaternário. Unpublished Doutorado thesis, Universidade Federal Fluminense.
- Colombo, J. C., Silverberg, N., & Gearing, J. N. (1997). Lipid biogeochemistry in the Laurentian trough—II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis. *Organic Geochemistry*, 26(3-4), 257-274.
- Conte, M. H., Eglinton, G., & Madureira, L. A. (1992). Long-chain alkenones and alkyl alkenoates as palaeotemperature indicators: their production, flux and early sedimentary diagenesis in the Eastern North Atlantic. *Organic Geochemistry*, 19(1-3), 287-298.
- Conte, M. H., Thompson, A., Lesley, D., & Harris, R. P. (1998). Genetic and physiological influences on the alkenone/alkenoate versus growth temperature relationship in *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(1), 51-68.
- Conte, M. H., Weber, J. C., King, L. L., & Wakeham, S. G. (2001). The alkenone temperature signal in western North Atlantic surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(23), 4275-4287.
- Cordeiro, L. G. M. S., Belem, A. L., Bouloubassi, I., Rangel, B., Sifeddine, A., Capilla, R., & Albuquerque, A. L. S. (2014). Reconstruction of southwestern Atlantic sea surface temperatures during the last Century: Cabo Frio continental shelf (Brazil). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 415, 225-232.
- Cordeiro, L. G. M. S., Belem, A. L., Bouloubassi, I., Rangel, B., Sifeddine, A., Capilla, R., & Albuquerque, A. L. S. (2014). Reconstruction of southwestern Atlantic sea surface temperatures during the last Century: Cabo Frio continental shelf (Brazil). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 415(December), 225–232.
- Cranwell, P. A. (1982). Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Progress Lipid Research* 21: 271–308.
- Cranwell, P. A., Eglinton, G., & Robinson, N. (1987). Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. *Organic Geochemistry*, 11(6), 513-527.

- Cranwell, P.A., (1973). Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3, 259–265.
- Cripps, G.C. (1989). Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. *Antarctic Science*. 1, 307-312.
- Crowley, T. J., & Lowery, T. S. (2000). How warm was the medieval warm period?. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 29(1), 51-54.
- Cruz FW Jr, Burns SJ, Jercinovic M, Karmann I, Sharp WD and Vuille M (2007) Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 2250–2263.
- Cruz FW, Vuille M, Burns SJ, Wang X, Cheng H, Werner M et al. (2009) Orbitally driven east–west antiphasing of South American precipitation. *Nature Geoscience* 2: 210–214.
- Cruz Jr, F. W., Burns, S. J., Karmann, I., Sharp, W. D., Vuille, M., Cardoso, A. O., ... & Viana Jr, O. (2005). Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature*, 434(7029), 63.
- Cruz, F. W., Vuille, M., Burns, S. J., Wang, X., Cheng, H., Werner, M., ... & Nguyen, H. (2009). Orbitally driven east–west antiphasing of South American precipitation. *Nature Geoscience*, 2(3), 210.
- Dachs, J., Bayona, J. M., Fillaux, J., Saliot, A., & Albaigés, J. (1999). Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. *Marine Chemistry*, 65(3-4), 195-210.
- Damsté, J. S. S., Verschuren, D., Ossebaer, J., Blokker, J., van Houten, R., van der Meer, M. T., ... & Schouten, S. (2011). A 25,000-year record of climate-induced changes in lowland vegetation of eastern equatorial Africa revealed by the stable carbon-isotopic composition of fossil plant leaf waxes. *Earth and Planetary Science Letters*, 302(1-2), 236-246.
- Denoux, G. J.; P. Gardinali & T. L. Wade. (1998). Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry - selected ion monitoring (SIM) mode. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 130. 129-139.
- Depetris, P. J., Kempe, S., Latif, M., & Mook, W. G. (1996). ENSO-controlled flooding in the Paraná River (1904–1991). *Naturwissenschaften*, 83(3), 127-129.
- Diaz, A. F., Studzinski, C. D., & Mechoso, C. R. (1998). Relationships between precipitation anomalies in Uruguay and southern Brazil and sea surface temperature in the Pacific and Atlantic Oceans. *Journal of Climate*, 11(2), 251-271.
- Donders TH, Wagner-Cremer F and Visscher H (2008) Integration of proxy data and model scenarios for the mid-Holocene onset of modern ENSO variability. *Quaternary Science Reviews* 27: 571–579.
- Dottori, M., & Castro, B. M. (2009). The response of the Sao Paulo Continental Shelf, Brazil, to synoptic winds. *Ocean dynamics*, 59(4), 603-614.
- Drumond, A., Nieto, R., Gimeno, L., & Ambrizzi, T. (2008). A Lagrangian identification of major sources of moisture over Central Brazil and La Plata Basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D14).
- Eglinton, G., & Hamilton, R. J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156(3780), 1322-1335.
- Eglinton, G., R. J. Parkes & M. Zhao. Lipid biomarkers in biogeochemistry: Future roles? *Marine Geology*, v. 113, n. 1–2, 141-145 p, 1993.
- Eglinton, G.; Calvin, M. (1967). Chemical Fossils. *Scientific American*, V. 216, P. 32-43.
- Eglinton, T. I., & Eglinton, G. (2008). Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters*, 275(1-2), 1-16.
- Ekman, g.; g. Denoux & J. Serricano. (1998). Quantitative determination of n-alkanes, pristane, phytane, total resolved and unresolved complex mixtures, and total petroleum hydrocarbons. Standard Operating Procedures from Geochemical and Environmental Research Group. RSOP-0008. 1-22.
- Engel, M. H.; Macko, S. A. (Eds). (1993). *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. New York: Plenum Press.

- Fernandes, M. B., et al (1999). Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. *Science of The Total Environment*, v. 231, n. 1, 1-16 p.
- Ficken, K. J., Li, B., Swain, D. L., & Eglinton, G. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic geochemistry*, 31(7-8), 745-749.
- Fischer, G., Rathmeyer, V., Wefer, G., (2000). Organic carbon fluxes in the Atlantic and the Southern Ocean: relationship to primary production compiled from satellite radiometer data. *Deep-Sea Research II* 47, 1961 – 1997.
- Franchito, S. H., Oda, T. O., Rao, V. B., & Kayano, M. T. (2008). Interaction between coastal upwelling and local winds at Cabo Frio, Brazil: an observational study. *Journal of applied meteorology and climatology*, 47(6), 1590-1598.
- Frankignoulle, M.; Borges A. V. (2001). European continental shelf as a significant sink for atmospheric carbon dioxide. *Global biogeochem.Cycles*, v. 15, p. 569-576,.
- Freeman, K. H., & Wakeham, S. G. (1992). Variations in the distributions and isotopic composition of alkenones in Black Sea particles and sediments. *Organic Geochemistry*, 19(1-3), 277-285.
- Fry, B. (2006). *Stable isotope ecology*. Springer, New York.
- Fry, B., and E. B. Sherr. (1984). $\delta^{13}\text{C}$ measurements as indicators of carbon flow in marine and fresh-water
- Furtado, V. V., Gallo, J., Luedemann, E. F. (1987) *Análise do comportamento das correntes através de corpos de deriva no Canal de São Sebastião, São Paulo*. *Anais do 1º Congresso ABEQUA*, Porto Alegre, pp. 93-102
- Gaeta, S. A. and Brandini, F. P. (2006). Produção Primária de Fitoplâncton na região entre Cabo de São Tomé RJ) e o Chuí (RS). *O Ambiente Oceanográfico da Plataforma Continental e do Talude na Região Sudeste-Sul do Brasil*. Rossi-Wongtschowski, C. L. D. B. and Madureira, L. S.-P. São Paulo, EDUSP: 219- 64.
- Gagosian, R. B., Peltzer, E. T., & Merrill, J. T. (1987). Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the South Pacific. *Nature*, 325(6107), 800.
- Gaies, S. M.; Eglinton, G.; Rullkötter, J (2009). *Echoes of life: what fossil molecules reveal about Earth history*. New York: Oxford,.
- Gan, M. A., Rodrigues, L. R., & Rao, V. B. (2009). *Monção na América do Sul*. Chapter, 19, 297-312.
- Ganopolski, A., Kubatzki, C., Claussen, M., Brovkin, V. and Petoukhov, V. (1998). The influence of Vegetation-Atmosphere-Ocean Interaction on Climate during the Mid-Holocene. *Science* 280: 1916-1919.
- Garfield III, N. (1990). *The Brazil Current at subtropical latitudes*. Tese de doutorado. University of Rhode Island. 121 p.
- Garreaud, R. (2000). Cold air incursions over subtropical South America: Mean structure and dynamics. *Monthly Weather Review*, 128(7), 2544-2559.
- Garreaud, R. D., Vuille, M., Compagnucci, R., & Marengo, J. (2009). Present-day south american climate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 281(3-4), 180-195.
- Gaskell, S. J., & Eglinton, G. (1976). Sterols of a contemporary lacustrine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(10), 1221-1228.
- Gattuso J-P.; Frankignoulle, M.; Wollast R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annu. Revs ecol. Systems*, v. 29, p. 405- 434.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., & Oro, J. (1970). Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9(3), 603-612.
- Goad L.J., Lenton J.R., Knapp F.F., Goodwin T.W. (1974) Phytosterol side chain biosynthesis. *Lipids* 9, 582–95.
- Goni, M. A., K. C. Ruttenberg, and T. I. Eglinton. (1998). A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 3055–3075.

- Goossens, H. D., De Leeuw, J. W., Schenck, P. A., & Brassell, S. C. (1984). Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 312(5993), 440.
- Gordon, E. S., & Goñi, M. A. (2003). Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(13), 2359-2375.
- Grimalt, J. O., & Albaiges, J. (1990). Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Marine Geology*, 95(3-4), 207-224.
- Grimalt, J. O., Calvo, E., & Pelejero, C. (2001). Sea surface paleotemperature errors in UK' 37 estimation due to alkenone measurements near the limit of detection. *Paleoceanography*, 16(2), 226-232.
- Grimalt, J. O., Rullkötter, J., Sicre, M. A., Summons, R., Farrington, J., Harvey, H. R., ... & Sawada, K. (2000). Modifications of the C37 alkenone and alkenoate composition in the water column and sediment: Possible implications for sea surface temperature estimates in paleoceanography. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1(11).
- Grimalt, J., & Albaigés, J. (1987). Sources and occurrence of C12–C22n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6), 1379-1384.
- Grimm, A. M., & Santanna, C. D. S. (2000). Influência de Fases Extremas da Oscilação Sul Sobre a Intensidade e Frequência das Chuvas no Sul do Brasil. In CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA (Vol. 11, p. 200).
- Goñi, M. A., Hatten, J. A., Wheatcroft, R. A., and Borgeld, J. C.: Particulate organic matter export by two contrasting small mountainous rivers from the Pacific Northwest, U.S.A, *J. Geophys. Res.-Biogeosc.*, 118, 112–134, 2013.
- Gyllencreutz, R., Mahiques, M. M. D., Alves, D. V. P., & Wainer, I. K. C. (2010). Mid-to late-Holocene paleoceanographic changes on the southeastern Brazilian shelf based on grain size records. *The Holocene*, 20(6), 863-875.
- Schulz, H. D., & Zabel, M. (2006). *Marine geochemistry* (Vol. 2). Berlin: Springer.
- Han, J., & Calvin, M. (1970). Branched alkanes from blue-green algae (No. UCRL-20086). Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA (US).
- Harvey, H. R. (2006). *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Haug, G. H., Hughen, K. A., Sigman, D. M., Peterson, L. C., & Röhl, U. (2001). Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science*, 293(5533), 1304-1308.
- Haven, H. L., De Leeuw, J. W., Rullkötter, J., & Damsté, J. S. (1987). Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330(6149), 641.
- Hayes, J. M. (1993). Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence.
- Hedges J. I. and Keil R. G. (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.* 49, 81–115.
- Hedges, J. I. & F. G. PRAHL. (1993). *Organic geochemistry principles and applications*. Plenum Press., v. n. 237-253 p.,.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R., (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry* 27, 195–212.
- Hinrichs, K.-U., Rinna, J., Rullkötter, J., (1998). Late Quaternary palaeoenvironmental conditions indicated by marine and terrestrial molecular biomarkers in sediments from the Santa Barbara basin. In: Wilson, R.C., Tharp, V.L. (Eds.), *Proceedings of the Fourteenth Annual Pacific Climate (PACLIM) Workshop*, pp. 125 – 133
- Hopkinson JR., C.S.; Gibli, A.E.; Tucker, J. (2001). Benthic metabolism and nutrient regeneration on the continental shelf of Eastern Massachusetts, USA. *Mar.Ecol. Prog. Ser.*, v. 224, p. 1-19,.
- Horák-Terra, I., Cortizas, A. M., da Luz, C. F. P., López, P. R., Silva, A. C., & Vidal-Torrado, P. (2015). Holocene climate change in central–eastern Brazil reconstructed using pollen and geochemical records of Pau de Fruta mire (Serra do Espinhaço Meridional, Minas Gerais). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 437, 117-131.

- Horikawa, K., Murayama, M., Minagawa, M., Kato, Y., & Sagawa, T. (2010). Latitudinal and downcore (0–750 ka) changes in nalkane chain lengths in the eastern equatorial Pacific. *Quaternary Research*, 73(3), 573-582.
- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) (2011). Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008,.
- International Conference on Harmonisation (ICH); (1995). Validation of Analytical Procedures: Methodology, Q2B (CPMP/ICH/281/95).
- Iriarte, J., (2006). Vegetation and climate change since 14.810 14C yr. B.P. in southeastern Uruguay and implications for the rise of early Formative societies.
- IUPAC, (2001). Recommendation for the use of the term “recovery” in analytical procedures (technical report). Prepared for publication by: Burns, D. T., Danzer, K. & Townshend, A. Analytical Chemistry Division. Commission on General Aspects of Analytical Chemistry. IUPAC, July, 2001. 5p.
- Jaffé, R., Wolff, G. A., Cabrera, A., & Chitty, H. C. (1995). The biogeochemistry of lipids in rivers of the Orinoco Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21), 4507-4522.
- Jeng, W. L., & Huh, C. A. (2004). Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. *Organic Geochemistry*, 35(5), 647-660.
- JENG, W-L.; LIN, S.; KAO, S-J. (2003). Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep Sea Res., II, Top Stud Oceanogr.*, v. 50, p. 1179- 1201.
- Kaiser, (2017). David et al. Organic matter along longitudinal and vertical gradients in the Black Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*.
- Kalnay, E.; Kanamitsu, M.; Kistler, R., Collins, W.; Deaven, D.; Gandin, L.; Iredell, M.; Saha, S.; White, G.; Wollen, J.; Zhu, Y.; Letman, A.; Reynolds, R.; Chelliah, M.; Ebisuzaki, W.; Higgins, W.; Janowiak, J.; Moo, K.C.; Ropelewski, C.; Wang, J.; Jenne, R; Joseph, D.. (1996). The NCEP/NCAR 40- Year Reanalysis Project. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 77: 437-470.
- Kanner, L. C., Burns, S. J., Cheng, H., Edwards, R. L., & Vuille, M. (2013). High-resolution variability of the South American summer monsoon over the last seven millennia: Insights from a speleothem record from the central Peruvian Andes. *Quaternary Science Reviews*, 75, 1–10.
- Kennett JP (1982) *Marine Geology*. Prentice-Hall, Englewood Cliff, NJ.
- Killops, S.D., Killops, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry*. Blackwell Publishing Ltd. Second Edition. 408p.
- Knapp, D. R. (1979). *Handbook of analytical derivatization reactions*. John Wiley & Sons.
- Knight, J. R., Folland, C. K., & Scaife, A. A. (2006). Climate impacts of the Atlantic multidecadal oscillation. *Geophysical Research Letters*, 33(17).
- Konieczka, P., & Namiesnik, J. (2009). *Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory: A Practical Approach*, 232.
- Kühnel, E., Laffan Dr, D.D.P., Lloyd-Jones, G.C., Martínez del Campo, T., Shepperson, I.R. Slaughter, J.L., (2007). Mechanism of Methyl Esterification of Carboxylic Acids by Trimethylsilyldiazomethane. *Angewandte Chemie International Edition*. Volume 46, Issue 37, pages 7075–7078, September 17, 2007.
- Lañas, F. (2004). *Validação de métodos cromatográficos de análise*. Ed. RiMa: São Paulo.
- Laslandes, B., Sylvestre, F., Sifeddine, A., Turcq, B., Albuquerque, A. L. S., & Abrão, J. (2006). Enregistrement de la variabilité hydroclimatique au cours des 6500 dernières années sur le littoral de Cabo Frio (Rio de Janeiro, Brésil). *Comptes Rendus Geoscience*, 338(10), 667-675.
- Leduc, G., Schneider, R., Kim, J. H., & Lohmann, G. (2010). Holocene and Eemian sea surface temperature trends as revealed by alkenone and Mg/Ca paleothermometry. *Quaternary Science Reviews*, 29(7–8), 989–1004.

- Leithold, E. L., Blair, N. E., and Perkey, D. W. (2006) Geomorphologic controls on the age of particulate organic carbon from small mountainous and upland rivers, *Global Biogeochem. Cy.*, 20,GB3022.
- Lentini, C. A. D., Podestá, G. G., Campos, E. J. D., & Olson, D. B. (2001). Sea surface temperature anomalies on the Western South Atlantic from 1982 to 1994. *Continental Shelf Research*, 21(1), 89-112.
- Lessa, D. V., Venancio, I. M., Dos Santos, T. P., Belem, A. L., Turcq, B. J., Sifeddine, A., & Albuquerque, A. L. S. (2016). Holocene oscillations of Southwest Atlantic shelf circulation based on planktonic foraminifera from an upwelling system (off Cabo Frio, Southeastern Brazil). *The Holocene*, 26(8), 1175-1187.
- Li, J., Philp, R. P., Pu, F., & Allen, J. (1996). Long-chain alkenones in Qinghai Lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2), 235-241.
- Libes S. M. (1992) *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. Wiley, New York, 734pp.
- Liu KK., Atkinson L., Quiñones R.A., Talaue-McManus L. (2010) Biogeochemistry of Continental Margins in a Global Context. In: Liu KK., Atkinson L., Quiñones R., Talaue-McManus L. (eds) *Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins. Global Change – The IGBP Series*. Springer, Berlin, Heidelberg
- Lourenço, R.A. (2007). *Aplicação de Marcadores Orgânicos Moleculares em estudos oceanográficos e paleoceanográficos: Estudo de caso na Margem Continental Superior do Sudeste do Brasil*. 158f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- Lourenço, R.A., Mahiques, M.M., Wainer, I.E.K.C., Rosell-Melé, A., Bicego, M.C., (2016). Organic biomarker records spanning the last 34,800 years from the southeastern Brazilian upper slope: links between sea surface temperature, displacement of the Brazil Current, and marine productivity. *Geo-Mar. Lett.* 36, 361–369.
- LOURENÇO, R. A. et al. (2017). Distribution of terrigenous and marine material along the Southeastern Brazilian continental margin. *Regional Studies in Marine Science*.
- Madureira, L. A. S., & Piccinini, A. (1999). Lipids as indicators of paleoclimatic changes, 11: Terrestrial biomarkers. *Rev. Bras. Oceanogr.*, 47(2), 5–125.
- Magalhães, A. C. (2010). *Estudo das condições Paleoceanográficas e Paleoambientais da região de Cabo Frio nos últimos 7000 cal anos A. P. através de marcadores orgânicos moleculares*. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 130p.
- Mahiques MM, Fukumoto MM, Silveira ICA, Figueira RCL, Bicego MC, Lourenço RA, Sousa SHM (2007) Sedimentary changes on the Southeastern Brazilian upper slope during the last 35,000 years. *Ann Brazil Acad Sci* 79:171–181.
- Mahiques MM, Tessler MG, Ciotti AM, Silveira ICA, Sousa SHM, Figueira RCL, Tassinari CCG, Furtado VV, Passos RF (2004) Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Cont Shelf Res* 24: 1685–1697.
- Mahiques, M. M. D., & Souza, L. A. P. D. (1999). Shallow seismic reflectors and upper Quaternary sea level changes in the Ubatuba region, São Paulo State, Southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 47(1), 01-10.
- Mahiques, M. M. D., Bicego, M. C., Silveira, I. C., Sousa, S. H., Lourenço, R. A., & Fukumoto, M. M. (2005). Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 77(3), 535-548.
- Mahiques, M. M., da Silveira, I. C. A., e Sousa, S. H. D. M., & Rodrigues, M. (2002). Post-LGM sedimentation on the outer shelf–upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil. *Marine Geology*, 181(4), 387-400.
- Mahiques, M. M., Fukumoto, M. M., Silveira, I. C., Figueira, R. C., Bicego, M. C., Lourenço, R. A., & Mello-e-Sousa, S. H. (2007). Sedimentary changes on the Southeastern Brazilian upper slope during the last 35,000 years. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 79(1), 171-181.
- Mahiques, M. M., Sousa, S. H., Burone, L., Nagai, R. H., Silveira, I. C., Figueira, R. C., ... & Klein, D. A. (2011). Radiocarbon geochronology of the sediments of the São Paulo Bight (southern Brazilian upper margin). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 83(3), 817-834.

- Mahiques, M. M., Tassinari, C. C. G., Marcolini, S., Violante, R. A., Figueira, R. C. L., da Silva, I. C. A., ... & e Sousa, S. H. D. M. (2008). Nd and Pb isotope signatures on the Southeastern South American upper margin: Implications for sediment transport and source rocks. *Marine Geology*, 250(1), 51-63.
- Mahiques, M. M., Tessler, M. G., Ciotti, A. M., da Silva, I. C. A., e Sousa, S. H. D. M., Figueira, R. C. L., ... & Passos, R. F. (2004). Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Continental Shelf Research*, 24(15), 1685-1697.
- Mahiques, M. M., Wainer, I. K. C., Burone, L., Nagai, R., e Sousa, S. H. D. M., Figueira, R. C. L., ... & Hammer, Ø. (2009). A high-resolution Holocene record on the Southern Brazilian shelf: paleoenvironmental implications. *Quaternary International*, 206(1-2), 52-61.
- Mahiques, M. M.; Mishima, Y.; Rodrigues, M. (1999). Characteristics Of The Sedimentary Organic Matter On The Inner And Middle Continental Shelf Between Guanabara Bay And São Francisco Do Sul, Southeast Brazilian Shelf. *Continental Shelf Research*, V. 19, P. 775-798,.
- Mahiques, M., Jens Jörg Hanebuth, T., Hanae Nagai, R., Caruso Bícago, M., Cesar Lopes Figueira, R., Helena Mello Sousa, S., ... Eugenia Fernandes Freitas, M. (2017). Inorganic and organic geochemical fingerprinting of sediment sources and ocean circulation on a complex continental margin (São Paulo Bight, Brazil). *Ocean Science*, 13(2), 209–222.
- Mann, M. E., Zhang, Z., Rutherford, S., Bradley, R. S., Hughes, M. K., Shindell, D., ... & Ni, F. (2009). Global signatures and dynamical origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Science*, 326(5957), 1256-1260.
- Mansour, M. P., Volkman, J. K., Jackson, A. E., & Blackburn, S. I. (1999). The fatty acid and sterol composition of five marine dinoflagellates. *Journal of Phycology*, 35(4), 710-720.
- Mantovanelli, S. S. S. (2013). Caracterização das fontes dos sedimentos marinhos da plataforma continental da Região Sudeste do Brasil, durante o Holoceno Médio e Superior, com base na composição isotópica de Sr, Nd e Pb - implicações nos estudos paleoclimáticos e de hidrodinâmica mari, 2013, 201.
- Marchand, D., et al. (2005). Lipids and their oxidation products as biomarkers for carbon cycling in the northwestern Mediterranean Sea: results from a sediment trap study. *Marine Chemistry*, v. 95, n. 1-2, 129 p.
- Marengo, J. A.; Liebmann, B.; Grimm, A. M.; Misra, V.; Silva Dias, P. L.; CAVALCANTI, I. F. A.; Carvalho, L. M. V.; Berbery, E. H.; Ambrizzi, T.; Vera, C.; Saulo, A. C.; Nogues-Paegle, J.; Zipser, E.; Seth, A.; Alves, L. (2012). Recent developments on the South American monsoons system. *International Journal of Climatology*, v.32, p. 1-21.
- Marlowe, I., (1984a). Lipids as palaeoclimatic indicators. Unpublished thesis, University of Bristol.
- Marlowe, I.T., Green, J.C., Neal, A.C., Brassell, S.C., Eglinton, G., Course, P.A., (1984b). "Long chain (n-C37-C39) Alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of Alkenones and lipids and their Taxonomic significance." *British Phycology Journal*. 19, 203-216.
- Martin, L., Flexor, J.-M. and Suguio, K. (1991). Possible changes in the Holocene wind pattern recorded on Southeastern Brazilian coast. *Boletim IG-USP 8(Publ. Esp.):* 117-31.
- Maxwell J.R., Mackenzie A.S., Volkman J.K. (1980) Configuration at C-24 in steranes and sterols. *Nature* 286, 694–7.
- Mayle, F. E. (2000). Millennial-scale dynamics of Southern Amazonian rain forests. *Science*(290): 4.
- McCave, I. N. (1984). Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 31(4), 329-352.
- Medeiros, P. M., & Simoneit, B. R. (2008). Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. *Organic Geochemistry*, 39(1), 52-74.
- Méjanelle, L., & Laureillard, J. (2008). Lipid biomarker record in surface sediments at three sites of contrasting productivity in the tropical North Eastern Atlantic. *Marine Chemistry*, 108(1-2), 59-76.
- Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114(3–4), 289–302.
- Meyers, P. A. (2003). Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic geochemistry*, 34(2), 261-289.

- Meyers, P. A., & Ishiwatari, R. (1993). Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic geochemistry*, 20(7), 867-900.
- Meyers, P.A. (1997) Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*. 27: 213- 250.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. (2011). Manual de Garantia de Qualidade Analítica: Resíduos e Contaminantes em alimentos. Brasília.
- Minuzzi, R. B., Sediya, G. C., & da Motta Barbosa, E. (2007). Climatologia do comportamento do período chuvoso da região sudeste do Brasil. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 22(3), 338-344.
- Mix, A. C., Bard, E., & Schneider, R. (2001). Environmental processes of the ice age: land, oceans, glaciers (EPILOG). *Quaternary Science Reviews*, 20(4), 627-657.
- Mollenhauer, G., Schneider, R. R., Jennerjahn, T., Müller, P. J., & Wefer, G. (2004). Organic carbon accumulation in the South Atlantic Ocean: Its modern, mid-Holocene and last glacial distribution. *Global and Planetary Change*, 40(3-4), 249-266.
- Möller Jr, O. O., Piola, A. R., Freitas, A. C., & Campos, E. J. (2008). The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America. *Continental Shelf Research*, 28(13), 1607-1624.
- Mourelle, D., Prieto, A. R., & García-Rodríguez, F. (2017). Riparian woody vegetation history in the campos region, southeastern South America, during two time windows: late Pleistocene and late Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 167, 14-29.
- Mourelle, D., Prieto, A.R., García-Rodríguez, F., (2015). Cambios de la vegetación en la cuenca de la Laguna Merín, Uruguay, durante los últimos ca. 2000 cal a~nos AP. *Rev. Bras. Paleontol.* 18, 509e520.
- Mudge, S. M., & Norris, C. E. (1997). Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, UK): a comparison between fatty alcohols and sterols. *Marine chemistry*, 57(1-2), 61-84.
- Müller, P. J., Kirst, G., Ruhland, G., Von Storch, I., & Rosell-Melé, A. (1998). Calibration of the alkenone paleotemperature index U₃₇ K' based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60 N-60 S). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(10), 1757-1772.
- Muri, G., Wakeham, S. G., Pease, T. K., & Faganeli, J. (2004). Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. *Organic Geochemistry*, 35(10), 1083-1093.
- Nagai RH, Sousa SHM, Lourenço RA, Bícigo MC, Mahiques MM (2010) Paleoproductivity changes during the late Quaternary in the
- Nagai, R. H., Ferreira, P. A., Mulkherjee, S., Martins, M. V., Figueira, R. C. L., Sousa, S. H. M., & Mahiques, M. M. (2014). Hydrodynamic controls on the distribution of surface sediments from the southeast South American continental shelf between 23 S and 38 S. *Continental shelf research*, 89, 51-60.
- Nagai, R. H., Sousa, S. H. D. M., Burone, L., & Mahiques, M. M. D. (2009). Paleoproductivity changes during the Holocene in the inner shelf of Cabo Frio, southeastern Brazilian continental margin: Benthic foraminifera and sedimentological proxies. *Quaternary International*, 206(1-2), 62-71.
- Nagai, R. H., Sousa, S. H. M., Burone, L. and Mahiques, M. M. (2009). Paleoproductivity changes during the Holocene in the inner shelf of Cabo Frio, southeastern Brazilian continental margin: Benthic foraminifera and sedimentological proxies. *Quaternary International*.
- Nagai, R.H. ; Ferreira, P.A.L. ; Mulkherjee, S. ; Martins, M.V. ; Figueira, R.C.L. ; Sousa, S.H.M. ; Mahiques, M.M.. (2014). Hydrodynamic controls on the distribution of surface sediments from the southeast South American continental shelf between 23 S and 38 S. *Continental Shelf Research*, 89 :51-60,
- Nishimura, M. & T. Koyama. (1977). The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, n. 3, 379-385 p.

- Nishimura, M., & Baker, E. W. (1986). Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(2), 299-305.
- Novello, V. F., Cruz, F. W., Karmann, I., Burns, S. J., Stríkis, N. M., Vuille, M., ... & Barreto, E. A. (2012). Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope records. *Geophysical Research Letters*, 39(23).
- Novello, V. F., Cruz, F. W., Moquet, J. S., Vuille, M., de Paula, M. S., Nunes, D., ... Campos, J. L. P. S. (2018). Two Millennia of South Atlantic Convergence Zone Variability Reconstructed From Isotopic Proxies. *Geophysical Research Letters*, 45(10), 5045–5051.
- Novello, V. F., Vuille, M., Cruz, F. W., Stríkis, N. M., Saito de Paula, M., Edwards, R. L., et al. (2016). Centennial-scale solar forcing of the South American Monsoon System recorded in stalagmites. *Scientific Reports*, 6(1), 24762.
- Nunes, L. H.; Vicente, A. K.; Candido, D. H. (2009). Clima da região sudeste do Brasil. IN: Cavalcanti, I. F. A.; Ferreira, N. J.; Dias, M. A. F.; Justi, M. G. A. (Org.). *Tempo e Clima no Brasil*. São Paulo: Oficina de Textos,. p. 243-256.
- O'Leary, M. H. (1988). Carbon isotopes in photosynthesis. *Bioscience*, 38(5), 328-336.
- Orata, F. (2012). Derivatization reactions and reagents for gas chromatography analysis. In *Advanced Gas Chromatography-Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*. InTech.
- Osman, R., Saim, N., Juahir, H., & Abdullah, M. P. (2012). Chemometric application in identifying sources of organic contaminants in Langat river basin. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(2), 1001–1014.
- Pancost, R. D.; Boot, C. S. (2004). The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, v. 92, p. 239-261.
- Perez, L., García-Rodríguez, F., & Hanebuth, T. J. (2016). Variability in terrigenous sediment supply offshore of the Río de la Plata (Uruguay) recording the continental climatic history over the past 1200 years. *Climate of the Past*, 12(3), 623-634.
- Pérez-Cruz L (2006) Climate and ocean variability during the middle and late Holocene recorded in laminated sediments from Alfonso Basin, Gulf of California, Mexico. *Quaternary Research* 65: 401–410.
- Pessenda, L.R.C., Aravena, R., Melfi, A.J., Telles, E.C.C., Boulet, R., Valencia, E.P.E., Tomazello, M., (1996). The use of carbon isotopes (C-13, C-14) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in Central Brazil. *Radiocarbon* New Haven 38 (2), 191–201.
- Pessenda, L.R.C., Gouveia, S.E.M., Aravena, R., Gomes, B.M., Boulet, R., Ribeiro, A.S., (1998). Radiocarbon dating and stable carbon isotopes of soil organic matter in forest–savanna boundary areas in the southern Brazilian Amazon forest. *Radiocarbon* New Haven 40 (2), 1013–1022.
- Peters, K. E., Peters, K. E., Walters, C. C., & Moldowan, J. M. (2005). *The biomarker guide* (Vol. 2). Cambridge university press.
- Pinturier-Geiss, L., Méjanelle, L., Dale, B., & Karlsen, D. A. (2002). Lipids as indicators of eutrophication in marine coastal sediments. *Journal of Microbiological Methods*, 48(2-3), 239-257.
- Piola, A. R., Campos, E. J., Möller, O. O., Charo, M., & Martinez, C. (2000). Subtropical shelf front off eastern South America. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 105(C3), 6565-6578.
- Piola, A. R., Matano, R. P., Palma, E. D., Möller Jr, O. O., & Campos, E. J. (2005). The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. *Geophysical Research Letters*, 32(1).
- Piola, A. R., Romero, S. I., & Zajaczkowski, U. (2008). Space–time variability of the Plata plume inferred from ocean color. *Continental Shelf Research*, 28(13), 1556-1567.
- Pivel, M. A. G., Santarosa, A. C. A., Toledo, F. A. L., & Costa, K. B. (2013). The Holocene onset in the southwestern South Atlantic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 374, 164–172.

- Poynter, J. G., Farrimond, P., Robinson, N., & Eglinton, G. (1989). Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: Links with palaeoclimate. In *Paleoclimatology and paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport* (pp. 435-462). Springer, Dordrecht.
- Poynter, J.G., and Eglinton, G. (1991). "The biomarker concept – strength and weaknesses." *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 339, 725-731.
- Prahl, F. G., & Wakeham, S. G. (1987). Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature*, 330(6146), 367.
- Prahl, F., Herbert, T., Brassell, S. C., Ohkouchi, N., Pagani, M., Repeta, D., ... & Sikes, E. (2000). Status of alkenone paleothermometer calibration: Report from Working Group 3. *Geochemistry, geophysics, geosystems*, 1(11).
- Razik, S., Chiessi, C. M., Romero, O. E., & von Dobeneck, T. (2013). Interaction of the South American Monsoon System and the Southern Westerly Wind Belt during the last 14kyr. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 374, 28–40.
- Reboita, M. S., Gan, M. A., da Rocha, R. P., & Ambrizzi, T. (2010). Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 25(2).
- Reimer, P. J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Ramsey, C. B., ... & Grootes, P. M. (2013). IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 55(4), 1869-1887.
- Retnam, A., Zakaria, M. P., Juahir, H., Aris, A. Z., Zali, M. A., & Kasim, M. F. (2013). Chemometric techniques in distribution, characterisation and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in aquaculture sediments in Malaysia. *Marine Pollution Bulletin*, 69(1–2), 55–66.
- Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. (2004). Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, N. 5, p. 771-780.
- Rice, D. L., & Hanson, R. B. (1984). A kinetic model for detritus nitrogen: role of the associated bacteria in nitrogen accumulation. *Bulletin of Marine Science*, 35(3), 326-340.
- Riebeek, H. and Simmon, R. (2005). *Paleoclimatology: A record from the Deep*. Earth Observatory, NASA: 5.
- Risatti, J. B., Rowland, S. J., Yon, D. A., & Maxwell, J. R. (1984). Stereochemical studies of acyclic isoprenoids—XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributions to sediments. *Organic Geochemistry*, 6, 93-104.
- Robinson, N., Cranwell, P. A., Finlay, B. J., & Eglinton, G. (1984). Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, 6, 143-152.
- Rodrigues, R. R., & Lorenzetti, J. A. (2001). A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the Southeast Brazilian coastal upwelling. *Continental Shelf Research*, 21(4), 371-394.
- Rommerskirchen, F., Plader, A., Eglinton, G., Chikaraishi, Y., & Rullkötter, J. (2006). Chemotaxonomic significance of distribution and stable carbon isotopic composition of long-chain alkanes and alkan-1-ols in C4 grass waxes. *Organic Geochemistry*, 37(10), 1303-1332.
- Rontani, J. F., Charrière, B., Sempéré, R., Doxaran, D., Vaultier, F., Vonk, J. E., & Volkman, J. K. (2014). Degradation of sterols and terrigenous organic matter in waters of the Mackenzie Shelf, Canadian Arctic. *Organic Geochemistry*, 75, 61-73.
- Rontani, J.-F. & J. K. Volkman. (2003). Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Organic Geochemistry*, v. 34, n. 1, 1-35 p.
- Rosell-Melé, A. (1998). Interhemispheric appraisal of the value of alkenone indices as temperature and salinity proxies in high-latitude locations. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 13(6), 694-703.
- Rullkötter, J. (2006). Organic matter: the driving force for early diagenesis. In *Marine geochemistry* (pp. 125-168). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Sachse, D., Radke, J., & Gleixner, G. (2006). δD values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient—Implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry*, 37(4), 469-483.

- Salot, A. (1994) Marine organic biogeochemistry. *Oceanis*, 20(1-2): 1-197.
- Salot, A., & Méjanelle, L. (1994). Biogéochimie organique marine (notes de cours à l'université Pierre et Marie Curie, Paris). *Océanis*(Paris).
- Salot, A., Laureillard, J., Scribe, P., & Sicre, M. A. (1991). Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. *Marine Chemistry*, 36(1-4), 233-248.
- Sargent, J. R., Gatten, R. R., & McIntosh, R. (1977). Wax esters in the marine environment—their occurrence, formation, transformation and ultimate fates. *Marine Chemistry*, 5(4-6), 573-584.
- Schefuß, E., Ratmeyer, V., Stuut, J. B. W., Jansen, J. F., & Damsté, J. S. S. (2003). Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(10), 1757-1767.
- Schefuß, E., Versteegh, G. J., Jansen, J. H. F., & Damsté, J. S. (2004). Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(9), 1199-1228.
- Schulz, H. M., Schöner, A., & Emeis, K. C. (2000). Long-chain alkenone patterns in the Baltic Sea—an ocean-freshwater transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(3), 469-477.
- Sepúlveda, J., Pantoja, S., Hughen, K. A., Bertrand, S., Figueroa, D., León, T., ... & Lange, C. (2009). Late Holocene sea-surface temperature and precipitation variability in northern Patagonia, Chile (Jacaf Fjord, 44 S). *Quaternary Research*, 72(3), 400-409.
- Sharp, Z. (2007). Principles of stable isotope geochemistry. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Signorini, S. R. (1978). On the circulation and the volume transport of the Brazil Current between the Cape of São Tomé and Guanabara Bay. *Deep Sea Research*, 25(5), 481-490.
- Silveira, I. C. A. D., Schmidt, A. C. K., Campos, E. J. D., Godoi, S. S. D., & Ikeda, Y. (2000). The Brazil Current off the eastern Brazilian coast. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 48(2), 171-183.
- Souza, R. B., & Robinson, I. S. (2004). Lagrangian and satellite observations of the Brazilian Coastal Current. *Continental Shelf Research*, 24(2), 241-262.
- Spera, A. M. (2016). Avaliação das condições paleoclimáticas e paleoceanográficas dos últimos 1500 anos na Plataforma Continental de São Sebastião (Sudeste do Brasil) através do uso de proxies geoquímicos. Tese de Doutorado.
- Steig, E. J. (1999). Mid-Holocene climate change. *Science*, 286
- Stein, R. (1991). Accumulation Of Organic Carbon In Marine Sediments. Results From The Deep Sea Drilling Project / Ocean Drilling Program. Berlin, Springer-Verlag. 217p.
- Stevenson, M. R., Dias-Brito, D., Stech, J. L., & Kampel, M. (1998). How do cold water biota arrive in a tropical bay near Rio de Janeiro, Brazil?. *Continental Shelf Research*, 18(13), 1595-1612.
- Stríkis, N. M., Cruz, F. W., Cheng, H., Karmann, I., Edwards, R. L., Vuille, M., ... Auler, A. S. (2011). Abrupt variations in South American monsoon rainfall during the Holocene based on a speleothem record from central-eastern Brazil. *Geology*, 39(11), 1075-1078.
- Suguio, K., Martin, L., Bittencourt, A. C., DOMINGUEZ, J. M., FLEXOR, J. M., & DE AZEVEDO, A. E. (2018). Flutuações do nível relativo do mar durante o Quaternário Superior ao longo do litoral brasileiro e suas implicações na sedimentação costeira. *Revista Brasileira de Geociências*, 15(4), 273-286.
- SUMMONS, R. E. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. (Eds). *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. New York: Plenum Press, 1993. p. 699-738.
- Tahir, N. M., Pang, S. Y., & Simoneit, B. R. T. (2015). Distribution and sources of lipid compound series in sediment cores of the southern South China Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7557-7568.

- Tenore, R. (1982). Perspectives of research on detritus: do factors controlling the availability of detritus to macroconsumers depend on its source?. *J. mar. Res.*, 40, 473-490.
- Ternois, Y., Kawamura, K., Keigwin, L., Ohkouchi, N., & Nakatsuka, T. (2001). A biomarker approach for assessing marine and terrigenous inputs to the sediments of Sea of Okhotsk for the last 27,000 years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(5), 791-802.
- Ternois, Y., Sicre, M. A., Boireau, A., Beaufort, L., Miquel, J. C., & Jeandel, C. (1998). Hydrocarbons, sterols and alkenones in sinking particles in the Indian Ocean sector of the Southern Ocean. *Organic Geochemistry*, 28(7), 489-501.
- Tesi, T.; Miserocchi, S.; Goni, M. A.; Langone, L.; Boldrin, A.; Turchetto, M. (2007). Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). *Estuar. coast Shelf Sci.*, v. 73, p. 431-446.
- Tessler, M.G., (2001). Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do Estado de São Paulo. Tese do Professor Associado da Universidade de São Paulo, inédito.
- Thiel, V., Jenisch, A., Landmann, G., Reimer, A., & Michaelis, W. (1997). Unusual distributions of long-chain alkenones and tetrahymanol from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(10), 2053-2064.
- USEPA. (1994) U.S. EPA toxicity data analysis software. U.S. Environmental Protection Agency.
- Valentin, J. L. (2000). Ecologia numérica: uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos. Rio de Janeiro: Interciência, 117.
- Veiga, J.; Marengo, J.; Rao, V. B. (2002). A influencia das anomalias de TSM dos oceanos Atlântico e Pacífico sobre as chuvas de monção da America do Sul. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v.17, n.2, p.181-194.
- Velhote, D., (1998). Modelagem numérica da ressurgência da quebra de plataforma induzida por vórtices ciclônicos da corrente do Brasil na Bacia de Santos. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, 134p.
- Ver, L. M. B.; Mackenzie, F. T.; Lerman, A. (1999). Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. *Chem. Geol.*, v. 159, p. 283-304.
- Vera, C. et al. (2006). The South American Low-Level Jet experiment. *American Meteorological Society*, v.87, p.63-67,.
- Versteegh, G.J.M. (2005): Solar forcing of climate. 2: evidence from the past. *Space Science Reviews* 120, 243–86.
- Violante RA, Parker G (2004) The post-last glacial maximum transgression in the de la Plata River and adjacent inner continental shelf, Argentina. *Quaternary International* 114: 167–181.
- Viso, A. C., Pesando, D., Bernard, P., & Marty, J. C. (1993). Lipid components of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*. *Phytochemistry*, 34(2), 381-387.
- Volkman, J. K. (2005). Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Organic Geochemistry*, 36(2), 139-159.
- Volkman, J. K. (2006). Lipid markers for marine organic matter. In *Marine organic matter: Biomarkers, isotopes and DNA* (pp. 27-70). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Volkman, J. K. (Ed.). (2006). *Marine organic matter: biomarkers, isotopes and DNA* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.
- Volkman, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, v. 9, n. 2, 83-99 p, 1986.
- Volkman, J. K., Barrerr, S. M., Blackburn, S. I., & Sikes, E. L. (1995). Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(3), 513-520.
- Volkman, J. K., Eglinton, G., CoRNER, E. D., & Forsberg, T. E. V. (1980). Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. *Phytochemistry*, 19(12), 2619-2622.

- Volkman, J. K., et al. (1998). Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, v. 29, n. 5–7, 1163–1179 p.
- Volkman, J. K., Farrington, J. W., & Gagosian, R. B. (1987). Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15 S: sterols and triterpene alcohols. *Organic Geochemistry*, 11(6), 463–477.
- Volkman, J. K., Johns, R. B., Gillan, F. T., Perry, G. J., & Bavor Jr, H. J. (1980a). Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(8), 1133–1143.
- Volkman, J. K., Kearney, P., & Jeffrey, S. W. (1990). A new source of 4-methyl sterols and 5 α (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. *Organic Geochemistry*, 15(5), 489–497.
- Volkman, J. K., Revell, A. T., Holdsworth, D. G., & Fredericks, D. (2008). Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes. *Organic Geochemistry*, 39(6), 689–710.
- Volkman, J. K., Smith, D. J., Eglinton, G., Forsberg, T. E. V., & Corner, E. D. S. (1981). Sterol and fatty acid composition of four marine Haptophyceae algae. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 61(2), 509–527.
- Vonk, J. E., Dongen, B. E. Van, & Gustafsson, Ö. (2008). Lipid biomarker investigation of the origin and diagenetic state of sub-arctic terrestrial organic matter presently exported into the northern Bothnian Bay. *Marine Chemistry*, 112(1–2), 1–10.
- Vuille, M., Burns, S. J., Taylor, B. L., Cruz, F. W., Bird, B. W., Abbott, M. B., ... & Novello, V. F. (2012). A review of the South American monsoon history as recorded in stable isotopic proxies over the past two millennia. *Climate of the Past*, 8(4), 1309–1321.
- Wade, T.L.; Cantillo, Y.A. (1994). Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbons residues. *Chemistry Workbook*. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 77, Silver Spring, Maryland, 59p.
- Wainer, I., & Taschetto, A. S. (2006). Climatologia na região entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS). Diagnóstico para os períodos relativos aos levantamentos pesqueiros do Programa REVIZEE. ROSSI-WONGTSCHOWSKI, CLB, MADUREIRA, L. SP.(Eds). *O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região sudeste-sul do Brasil*, 1.
- Wainer, I., Prado, L. F., Khodri, M., & Otto-Bliesner, B. (2014). Reconstruction of the south atlantic subtropical dipole index for the past 12,000 years from surface temperature proxy. *Scientific Reports*, 4, 1–8.
- Wakeham, S. G., et al. (2002). Lipid biomarker fluxes in the Arabian Sea, with a comparison to the equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 49, n. 12, 2265–2301 p.
- Wakeham, S. G.; Canuel, E. A. (2006) Degradation and preservation of organic matter in sediments. In: VOLKMAN, J. K. (Ed.). *Handbook of Environmental Chemistry*, v. 2: Reactions and Processes 2 (N). Berlin:Springer Verlag. p. 295–321.
- Wakeham, S.G., Lee, C., Hedges, J.I., Hernes, P.J., Peterson, M.L., (1997). Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 5363–5369
- Wang, X., Auler, A. S., Edwards, R. L., Cheng, H., Ito, E., Wang, Y., ... & Solheid, M. (2007). Millennial-scale precipitation changes in southern Brazil over the past 90,000 years. *Geophysical Research Letters*, 34(23).
- Wanner, H., Beer, J., Bütikofer, J., Crowley, T. J., Cubasch, U., Flückiger, J., ... & Küttel, M. (2008). Mid-to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews*, 27(19–20), 1791–1828.
- Wanner, H., Solomina, O., Grosjean, M., Ritz, S. P., & Jetel, M. (2011). Structure and origin of Holocene cold events. *Quaternary Science Reviews*, 30(21–22), 3109–3123.
- Wisniewski, E., Ceschim, L. M. M., & Martins, C. C. (2016). Validation of an Analytical Method for Geochemical Organic Markers Determination in Marine Sediments. *Química Nova*, 39(8), 1007–1014.
- Woodroffe, C. D., Beech, M. R., & Gagan, M. K. (2003). Mid-late Holocene El Niño variability in the equatorial Pacific from coral microatolls. *Geophysical Research Letters*, 30(7).
- Wortham, B. E., Wong, C. I., Silva, L. C. R., McGee, D., Montañez, I. P., Rasbury, E. T., et al. (2017). Assessing response of local moisture conditions in central Brazil to variability in regional monsoon intensity using speleothem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values. *Earth and Planetary Science Letters*, 463, 310–322.

- Wu, X., Xing, L., Zhang, T., & Xiang, R. (2018). Mid-late Holocene changes in sedimentary organic matter on the inner shelf of the East China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 154(December 2017), 248–254.
- Xing, L., Zhang, H., Yuan, Z., Sun, Y., & Zhao, M. (2011). Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf. *Continental Shelf Research*, 31(10), 1106–1115.
- Yen, T. F. (1975). Genesis and degradation of petroleum hydrocarbons in marine environments. In *Marine Chemistry in the Coastal Environment*, edited by TM Church (Am. Chem. Soc. Symposium Ser. No. 19, 1975) (pp. 231–266).
- Yoshinaga, M. Y., Sumida, P. Y., & Wakeham, S. G. (2008). Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry*, 39(10), 1385–1399.
- Youngblood, W. W., & Blumer, M. (1973). Alkanes and alkenes in marine benthic algae. *Marine Biology*, 21(3), 163–172.
- Youngblood, W. W., Blumer, M., Guillard, R. L., & Fiore, F. (1971). Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Marine Biology*, 8(3), 190–201.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Velthkamp, D. J., & Cretney, W. J. (1995). Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary—integration of multivariate and biomarker approaches. *Marine chemistry*, 49(1), 1–50.
- YUNKER, M.B.; BELICKA, L.L.; HARVEY, H.R.; MACDONALD, R.W. (2005). Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 52, n. 24–26, p. 3478–3508.
- Zar, J. H. (1999). *Biostatistical analysis*. Pearson Education India.
- Zech, M., Bugle, B., Leiber, K., Markovic, S., Glaser, B., Hambach, U., ... & Zöller, L. (2009). Reconstructing Quaternary vegetation history in the Carpathian Basin, SE Europe, using n-alkane biomarkers as molecular fossils: problems and possible solutions, potential and limitations. *Eiszeitalter und Gegenwart—Quaternary Science Journal*, 58, 148–155.
- Zhang, R., & Delworth, T. L. (2005). Simulated tropical response to a substantial weakening of the Atlantic thermohaline circulation. *Journal of Climate*, 18(12), 1853–1860.
- Zhang, Z., Zhao, M., Eglinton, G., Lu, H., & Huang, C. Y. (2006). Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. *Quaternary Science Reviews*, 25(5–6), 575–594.
- Zhou, J., & Lau, K. M. (1998). Does a monsoon climate exist over South America?. *Journal of climate*, 11(5), 1020–