AMANDA MATTOSINHOS SPERA

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

Orientadora:

Profa. Dra. Márcia Caruso Bicego.

Coorientador:

Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira

São Paulo

2016

Universidade de São Paulo

Instituto Oceanográfico

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

Amanda Mattosinhos Spera

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor 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
_____ Prof(a). Dr(a).	_____ Conceito
_____ Prof(a). Dr(a).	_____ Conceito

À minha família e aos meus amigos,
por estarem sempre ao meu lado,
mesmo nas horas mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer à minha orientadora Profa. Dra. Márcia Caruso Bícego. Muito obrigada por estar ao meu lado nesses últimos 6 anos, me orientado, me aconselhando e principalmente me aguentando! Muito obrigada pelas oportunidades, pelos ensinamentos, pelo carinho, pela amizade e por todas as broncas (que no fim sempre vinham acompanhadas de palavras de incentivo).

Ao meu coorientador Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira, muito obrigada por toda a sua ajuda e orientação. Obrigada pelos ensinamentos, pelas discussões, pelas oportunidades, pela amizade e por ter acreditado em mim, me dando a oportunidade de ser sua orientanda.

À Profa. Dra. Gesine Mollenhauer, minha orientadora em Bremen, muito obrigada pela oportunidade, pelos ensinamentos e por me fazer sentir em casa, mesmo estando tão longe.

Ao Prof. Dr. Michel M. Mahiques, por todos os *brainstorms* e por sempre estar disposto a sanar minhas infinitas dúvidas.

À Profa. Dra. Ilana Wainer e ao Prof. Dr. Francisco Cruz pelas contribuições e sugestões dadas durante o meu exame de qualificação.

À Satie, muito obrigada por todos os ensinamentos, pela paciência, pela amizade, por toda a ajuda e por sempre estar disposta a nos ensinar! Eu não vou me esquecer da cauda nos compostos!! Também não posso deixar de agradecer pelos maravilhosos patês e bolos que nunca faltavam em nossas festinhas!

Ao Lourival, por toda ajuda no laboratório e nas monitorias. O que teria sido de mim e minhas 40 colunas por semana sem sua ajuda hein, Lori?!! Muito obrigada por tudo.

À família LabQOM: Ana Cecília, Caios, Dani, Denise, Felipe, Fernanda, Josi, Ju, Leo, Lígia, Natita, Pati, Patrick, Renatos, SanSan (nossa agregada), Silvio, Profa. Dra. Rosalinda, Prof. Dr. Rolf e Prof. Dr. Rafael e às novatas Aline, Doris, Fabiana, Luciana e Vaítsa (espero que seja assim que se escreve). Muito obrigada pela amizade, companheirismo, ajuda, colaboração e muitos happy hours.

Ao Dr. Jens Hefter, por toda a sua ajuda durante meu período em Bremen. E à todas as meninas do lab CSI_Paleo: Célia, Maria, Milena, Sara e Yumi.

Ao Paulo Alves de Lima Ferreira, pela determinação do radionuclídeo ^{210}Pb . À Samara Cazzoli Goya pela ajuda na abertura dos testemunhos.

À minha família linda e que eu tanto amo. Meus pais Ezio Spera e Gracita Spera, obrigada por sempre estarem ao meu lado, me apoiando em todas as horas e sempre me incentivando. Vocês são meu porto seguro e meus exemplos de vida. Me faltam palavras para agradecer tudo o que vocês fizeram e ainda fazem por mim. Ao meu irmão Rafael Spera, com quem compartilhei o teto, a bagunça, as conversas jogadas fora e algumas brigas nos últimos 6 anos.

Ao meu namorado Antonio Carlos de Alencar Jr., obrigada por sempre estar ao meu lado, mesmo nas horas de desespero e por ser meu melhor amigo e companheiro durante a minha graduação, meu mestrado e agora meu doutorado.

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.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado (Processo: 2013/08463-0) e pela concessão da Bolsa de Estágio de Pesquisa no Exterior (Bolsa BEPE, Processo: 2015/11923-8).

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

*“We may brave human laws,
but we cannot resist natural ones.”*

Jules Verne

RESUMO

Proxies geoquímicos (*n*-alcanos, alquenonas, GDGTs, $\delta^{13}\text{C}$, Fe/Ca e Ti/Ca), obtidos em amostras de um testemunho sedimentar, foram utilizados para avaliar as mudanças paleoclimáticas e paleoceanográficas na região da Plataforma Continental de São Sebastião ao longo do Holoceno Tardio. O modelo de idade, obtido através da análise conjunta dos métodos de ^{210}Pb e ^{14}C , demonstrou que testemunho aqui estudado cobre os últimos 1500 anos. A avaliação dos marcadores terrígenos permitiu a identificação das mudanças na drenagem e erosão continental, as quais estão relacionadas às alterações no regime de precipitação do continente adjacente. Variações ao longo do tempo na temperatura da superfície do mar foram relacionadas às mudanças no regime de ventos predominante, os quais são responsáveis por um aumento ou uma redução da frequência dos eventos de ressurgência. Já as mudanças nos valores de temperatura de subsuperfície foram relacionadas com a entrada e saída da Água Central do Atlântico Sul próxima às regiões costeiras, e com os processos de mistura na coluna d'água. As variações na temperatura média do ar (TMA), por sua vez, provavelmente estiveram relacionadas com mudanças na irradiação total solar. Períodos representados pelos valores mais elevados de TMA correspondem aos períodos de máxima irradiação solar conhecidos como Máxima Medieval (1100 a 1250 DC) e Máxima Moderna (1950 – presente) e o período representado pelos menores valores de TMA coincide com o período de mínima solar conhecido como Spörer. Além disso, foi possível observar uma redução na entrada de material terrígeno para a plataforma continental durante a Anomalia Climática Medieval. Em contrapartida, o período que corresponde a Pequena Era do Gelo foi caracterizado por um aumento da contribuição terrígena. No geral, foi possível observar que o gradiente de temperatura da superfície do mar entre o Oceano Atlântico Norte e o Atlântico Sul parece desempenhar um papel importante desencadeando ou amplificando as mudanças climáticas observados nos trópicos. Este dipolo de temperatura pode ocasionar mudanças na posição da Zona de Convergência Intertropical e no regime de ventos predominantes, que por sua vez irão influenciar, direta e indiretamente, nas mudanças na circulação marinha de superfície e no regime de chuvas da região.

Palavras chave: *Proxies* geoquímicos, paleoceanografia, paleoclimatologia, Plataforma Continental Sudeste.

ABSTRACT

Geochemical proxies (*n*-alkanes, alkenones, GDGTs, $\delta^{13}\text{C}$, Fe / Ca and Ti / Ca) were used to evaluate the paleoclimatic and paleoceanographic changes in the Continental Shelf of São Sebastião during the Late Holocene. The age model, obtained through the combined analyses of ^{210}Pb and ^{14}C methods, indicated that the core used in this study covers the last 1500 years. Variations in the sea surface temperature may be related to changes in the prevailing winds, which in turn are responsible for an increase or reduction in the frequency of the upwelling events. Changes in subsurface temperature values can be related to the presence of the South Atlantic Central Water near the coastal regions, and the mixing processes in the water column. Changes in mean air temperature (MAT), in turn, are probably related to fluctuations in total solar radiation, since periods represented by higher values of MAT correspond to the periods of maximum solar irradiation known as Medieval (1100-1250 AD) and Modern Maximum (1950 - present). While the period represented by the lower MAT values can be linked to the solar minimum period known as Spörer. The evaluation of terrigenous markers allowed the identification of variations in the drainage and continental erosion, which in turn are related to changes in the precipitation of the adjacent continent. Furthermore, the Medieval Climate Anomaly was characterized by a decrease in the terrigenous input, while the Little Ice Age could be characterized as a period of increased terrestrial contribution. Overall, it was observed that the sea surface temperature gradient between the North Atlantic and the South Atlantic Oceans appears to play an important role in triggering or amplifying climate change observed in the tropics. This temperature dipole can cause changes in the position of the Intertropical Convergence Zone and the direction of prevailing winds, which in turn will influence, directly and indirectly, the marine circulation and the rainfall.

Keywords: Geochemical proxies, paleoceanography, paleoclimatology, Southeastern Continental Shelf.

LISTA DE ABREVIações

AC	Água Costeira
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
AMO	Oscilação Multidecadal do Atlântico
ASAS	Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul
AT	Água Tropical
BIT	Razão entre os GDGTs ramificados e os GDGTs isoprenóides (<i>Branched Isoprenoid Tetraethers</i>)
CBT	Índice do grau de ciclização dos GDGTs ramificados (<i>Cyclization index of Branched Tetraethers</i>)
COT	Carbono orgânico total
FHS	Frente Halina Superficial
FTP	Frente Térmica Profunda
GDGT	Glicerol Dialquil Glicerol Tetraéter
br-GDGT	Somatório dos GDGTs terrígenos (GDGTs ramificados)
iso-GDGT	Somatório dos GDGTs marinhos (GDGTs isoprenóides)
IPC	Índice Preferencial de Carbono
JBN	Jatos de Baixo Níveis
LIA	Pequena Era do Gelo (<i>Little Ice Age</i>)
LDM	Limite de Detecção do Método
MBT'	Índice do grau de metilação dos GDGTs ramificados (<i>Methylation index of Branched Tetraethers</i>)
MCA	Anomalia Climática Medieval (<i>Medieval Climate Anomaly</i>)
MOS	Matéria Orgânica Sedimentar
NAO	Oscilação do Atlântico Norte (<i>North Atlantic Oscillation</i>)
PCSB	Plataforma Continental Sudeste Brasileira
TAR	Razão entre os <i>n</i> -alcanos terrígenos e marinhos

TMA	Temperatura Média do Ar
TSM	Temperatura da Superfície do Mar
SMSA	Sistema de Monções Sul Americano
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE $U^{K_{37}}$ E A MÉDIA ANUAL DA TSM PARA O ATLÂNTICO SUDESTE..	10
FIGURA 2: ESTRUTURA DOS GDGTS RAMIFICADOS (BR-GDGTS)	11
FIGURA 3: ESTRUTURA DOS GDGTS ISOPRENOIDES (ISO-GDGTS)	13
FIGURA 4: LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.	22
FIGURA 5: DIVISÃO DA PLATAFORMA CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA.	26
FIGURA 6: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS ONDE FORAM COLETADOS O TESTEMUNHO NAP61 E AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE.	31
FIGURA 7: VALORES DE ATIVIDADE DO ^{210}PB (EM BQ KG-1) E CIC OBTIDOS PARA O TESTEMUNHO NAP61.	46
FIGURA 8: REGRESSÃO LINEAR ENTRE A PROFUNDIDADE E OS VALORES DE IDADE ^{14}C CALIBRADAS OBTIDAS PARA O TESTEMUNHO NAP61.	46
FIGURA 9: VARIAÇÃO DA IDADE PELA PROFUNDIDADE AO LONGO DO TESTEMUNHO NAP61.	47
FIGURA 10: VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS SEDIMENTARES: PORCENTAGEM DE SEDIMENTOS FINOS. ..	49
FIGURA 11: CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O CARBONO ORGÂNICO TOTAL E O NITROGÊNIO TOTAL.	50
FIGURA 12: VARIAÇÃO DOS MARCADORES TERRÍGENOS AO LONGO DO TESTEMUNHO NAP61.	53
FIGURA 13: VARIAÇÃO DOS ÍNDICES DE FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA LONGO DO TESTEMUNHO NAP61.	56
FIGURA 15: VALORES DE TEMPERATURA OBTIDOS ATRAVÉS DOS ÍNDICES $U^{K_{37}}$ E $TEX^{H_{86}}$ PARA AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DE DIFERENTES PROFUNDIDADES DA PLATAFORMA CONTINENTAL SUDESTE.	66
FIGURA 16: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO MAR DETERMINADA ATRAVÉS DAS ALQUENONAS E DOS ISOGDGTS ($TSM_U^{K_{37}}$ E $TEMP_TEX^{H_{86}}$, RESPECTIVAMENTE); E VARIAÇÃO DA TEMPERATURA MÉDIA DO AR (TMA), DETERMINADA ATRAVÉS DOS BRGDGTS.	68
FIGURA 17: COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA MÉDIA DO AR (TMA – PRESENTE TRABALHO), OBTIDA ATRAVÉS DO ÍNDICE MBT'/CBT, COM A VARIAÇÃO DA IRRADIAÇÃO SOLAR TOTAL (IRS – BARD ET AL., 2000).	73
FIGURA 18: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE PALEOPRECIPITAÇÃO OBTIDOS EM ESPELEOTEMAS COLETADAS NA CAVERNA CRISTAIS NO SE BRASILEIRO (VUILLE ET AL., 2012), E EM UM TESTEMUNHO SEDIMENTAR COLETADO NA LAGOA DE PUMACOA NOS ANDES PERUANOS (BIRD ET AL., 2011) COM OS DADOS DE TSM E BR-GDGTS DO TESTEMUNHO NAP61.	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DAS DIFERENTES FONTES BIOLÓGICAS DE <i>N</i> -ALCANOS.....	6
TABELA 2: LOCALIZAÇÃO E PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS COLETADAS	30
TABELA 3: PROGRAMAÇÃO DA RAMPA DE AQUECIMENTO DO GC-FID NA DETERMINAÇÃO DO <i>N</i> - ALCANOS.....	38
TABELA 4: LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (LDM) PARA OS <i>N</i> -ALCANOS (C ₁₂ – C ₃₇). VALORES EM MG G ⁻¹	40
TABELA 5: RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA OS <i>N</i> -ALCANOS.....	42

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.2. MARCADORES GEOQUÍMICOS	4
1.2.1. Marcadores orgânicos moleculares	4
1.2.2. Isótopos estáveis de carbono orgânico.....	16
1.2.3. Marcadores geoquímicos inorgânicos	18
2. HIPÓTESE DE TRABALHO E OBJETIVOS.....	19
2.1. HIPÓTESE DE TRABALHO	19
2.2. OBJETIVO.....	20
3. ÁREA DE ESTUDO	20
3.1. HIDRODINÂMICA.....	23
3.2. DIVISÃO DA PLATAFORMA CONTINENTAL SUDESTE	24
3.3. CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS	26
3.4. CLIMA ATUAL	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. COLETA.....	29
4.2. MODELO DE IDADE	31
4.3. CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONAIS DO SEDIMENTO.....	34
4.4. DETERMINAÇÃO DOS METAIS FE, TI E CA	35
4.5. ANÁLISE DOS N-ALCANOS E ALQUENENAS.....	36
4.5.1. Tratamento dos reagentes e limpeza do material	36
4.5.2. Análise dos n-alcenos e alquenonas.....	36
4.5.3 Controle de qualidade do método	39
4.6. ANÁLISE DOS GDGTs.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. MODELO DE IDADE	45
5.2. VARIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO TERRÍGENA AO LONGO DOS ÚLTIMOS 1500 ANOS.....	48
5.3. TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO MAR E TEMPERATURA MÉDIA DO AR.....	62
5.4. EVENTOS CLIMÁTICOS DOS ÚLTIMOS 1500 ANOS.....	75
6. CONCLUSÕES.....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
8. APÊNDICE.....	103

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Registros climáticos de alta resolução têm revelado que o clima durante o Holoceno é relativamente instável e caracterizado por mudanças climáticas abruptas (O'Brien *et al.*, 1995; Keigwin, 1996; Bond *et al.*, 1997; Bond *et al.*, 2001; Bianchi e McCave, 1999). Tais mudanças parecem estar associadas à perturbações na circulação termohalina do Atlântico Norte (Bond *et al.*, 1997; Bond *et al.*, 2001), mudanças na forçante solar (Bond *et al.*, 2001; Mayewski *et al.*, 2004) ou ainda à uma série de erupções vulcânicas tropicais (Wanner *et al.*, 2011).

O Holoceno é uma época de grande importância em muitos aspectos, especialmente em termos do desenvolvimento humano e da criação de centros de civilizações. As mudanças no clima durante esta época tiveram impactos significativos na paisagem, na vegetação e no clima mundial. Por causa das mudanças climáticas graduais ou bruscas durante o Holoceno, muitas civilizações evoluíram, se desenvolverem e pereceram (Quamar e Bera, 2014).

Compreender os processos que impulsionam mudanças climáticas e encontrar os padrões de mudança climática no registro geológico são importantes para previsões futuras (Veena *et al.*, 2014). Isto faz do Holoceno Tardio um importante período de referência, uma vez que as forçantes climáticas durante esta época são similares às do presente. Reconstruções paleoclimáticas do Holoceno Tardio podem contribuir para um melhor entendimento do clima em escalas globais e locais (Baker e Fritz, 2015).

Na América do Sul tropical, variações climáticas significativas ocorrem em escalas de tempo sazonal à orbital, como resultado da variação da temperatura da superfície do mar (TSM) e das interações oceano-atmosfera do Atlântico Tropical

(Baker e Fritz, 2015). A dinâmica do Oceano Atlântico afeta o clima global via mudanças na intensidade da circulação meridional, e via mudanças na TSM e nos campos de pressão e seus consequentes impactos na circulação atmosférica e oceânica (Baker e Fritz, 2015).

Grande parte dos registros obtidos na América do Sul, e que cobrem o Holoceno Tardio, tem relacionado as mudanças no regime hidrológico com mudanças na intensidade do Sistema de Monções Sul Americana (SMSA) (Apaéstegui *et al.* 2014; Bernal *et al.*, 2016; Bird *et al.*, 2011; Chiesse *et al.*, 2009; Horak-Terra *et al.*, 2015; Novello *et al.*, 2012; Perez *et al.*, 2015; Vianna *et al.*, 2014; Vuille *et al.*, 2012). O SMSA é uma das principais características do clima da América do Sul (Jones e Carvalho, 2013), e corresponde à uma circulação quase em escala continental que é responsável por grande parte da precipitação que cai do rio Amazonas até o sul da Bacia do Rio da Prata (Marengo *et al.*, 2012).

Em escalas de tempo multidecadal, as mudanças na intensidade do SMSA parecem estar relacionadas à Oscilação Multidecal do Atlântico (AMO – *Atlantic Multidecal Oscillation*) (Apaéstegui *et al.*, 2014; Chiesse *et al.*, 2009; Novello *et al.*, 2012), que possui uma periodicidade de 50-70 anos e está relacionada à mudanças na circulação termohalina (Knight *et al.*, 2006).

Em escalas de tempo centenais, mudanças na intensidade do Sistema de Monções Sul Americano 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 Zona de Convergência Intertropical (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).

Nos últimos anos, foi possível observar um aumento no número de registros paleoclimáticos e paleoceanográficos na América do Sul, sendo que a maior parte desses registros foram obtidos na região dos Andes (Apaéstegui *et al.*, 2014; Bird *et al.*, 2011; Perez *et al.*, 2015; Vuille *et al.*, 2012). No Brasil, alguns dos registros das mudanças paleoclimáticas durante o Holoceno foram obtidos nas regiões Nordeste, Centro-Oeste e Sul (Bernal *et al.*, 2016; Chiessi *et al.*, 2009; Novello *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2014; Stríkis *et al.*, 2011; Vianna *et al.*, 2014).

Uma das formas de avaliar essas mudanças climáticas no passado é através da aquisição de registros paleoceanográficos e paleoclimáticos obtidos em testemunhos sedimentares marinhos. Os sedimentos marinhos estão disponíveis em 70% da superfície da Terra e podem fornecer registros de *proxies* climáticos contínuos (Bradley, 1999).

A matéria orgânica sedimentar (MOS) pode fornecer informações sobre a variabilidade do material depositado ao longo do tempo geológico. A análise deste material permite avaliar mudanças na produtividade marinha e na contribuição terrígena e, com isso, reconstruir os paleoclimas e os paleoambientes marinhos e continentais (Meyers, 1997; Killops e Killops, 2005).

Apesar da MOS representar apenas uma pequena fração dos sedimentos, a mesma é uma valiosa fonte de *proxies* em todo o registro sedimentar, uma vez que representa um registro químico da composição da matéria orgânica presente nos sedimentos e do seu estado de conservação (Meyers, 1997). A matéria orgânica sedimentar pode ser estudada em vários níveis estruturais, sendo a análise simultânea de indicadores em nível elementar, isotópica e molecular, uma das ferramentas mais utilizadas em estudos paleoambientais (Summons, 1993; Canuel *et al.*, 1995).

A Plataforma Continental Sudeste Brasileira (PCSB), localizada entre o Cabo de Santa Marta (SC) e Cabo Frio (RJ), apresenta uma dinâmica de massas d'água e circulação oceânicas que levaram ao estabelecimento de duas principais zonas de sedimentação. 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 nestas regiões (Mahiques *et al.*, 1999; Mahiques *et al.*, 2004). Neste setor da plataforma, tanto a dinâmica costeira como o fluxo da Corrente do Brasil apresentam uma tendência geral em direção ao sul, o que faz com que a região da Ilha de São Sebastião se torne uma zona de convergência do transporte de sedimentos (Gyllencreutz *et al.*, 2010).

Apesar do crescente aumento de registros paleoclimáticos na América do Sul, ainda há poucos registros que relatem as variações climáticas durante o Holoceno Tardio na região Sudeste brasileira. Desta maneira, o presente trabalho propõe avaliar a variação climática e paleoceanográfica no litoral Sudeste brasileiro, localizado na porção tropical do Brasil, através do uso de marcadores geoquímicos orgânicos e inorgânicos como *proxies* da variação da entrada de material terrígeno e da temperatura da superfície do mar (TSM) na região.

1.2. Marcadores Geoquímicos

1.2.1. Marcadores orgânicos moleculares

Marcadores orgânicos moleculares são substâncias químicas da classe dos lipídeos que caracterizam fontes biológicas específicas, possuem alta estabilidade química e elevada capacidade de preservação (Meyers, 2003; Killips e Killips, 2005). Uma das principais características desses marcadores geoquímicos é que

após a sua biossíntese e a morte dos organismos de origem, eles sobrevivem à deposição nos sedimentos em uma forma reconhecível em termos de sua estrutura original e, por isso, podem ser considerados fósseis químicos (Eglinton e Calvin, 1967).

Marcadores orgânicos moleculares podem ser aplicados em estudos paleoceanográficos e paleoclimáticos através da relação direta entre fonte, condição ambiental de produção e estrutura química. As características das cadeias de carbono (tamanho e função), são um indicativo das diferentes fontes desses lipídeos, sendo que mudanças nessas fontes podem estar associadas à mudanças ambientais no oceano e/ou no continente adjacente. A adaptação bioquímica dos organismos às mudanças ambientais, tais como mudanças na temperatura e umidade resultam em marcadores orgânicos com características químicas diferentes (Kim *et al.*, 2008; Meyers, 1997).

Dentre os diversos tipos de compostos orgânicos aplicados em estudos ambientais, a abundância e distribuição dos *n*-alcanos ao longo do registro sedimentar fornece informações que podem ser usadas para reconstruir os paleoambientes continentais e marinhos.

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia linear, provenientes de várias fontes, sendo que as biológicas incluem: plantas terrestres, bactérias, microalgas e macroalgas (Tissot e Welte, 1978). Estes compostos são ubíquos, apresentam uma boa estabilidade química no ambiente e, por isso têm sido amplamente utilizados como *proxies* em reconstruções paleoceanográficas e paleoclimáticas (Meyers, 1997; Amo e Minagawa, 2003; Pancost e Boot, 2004; Eglinton e Eglinton, 2008; Horikawa *et al.*, 2010; Lourenço *et al.*, 2016; Nieto-Moreno *et al.*, 2013; Ortiz *et al.*, 2013).

A distribuição de *n*-alcanos em plantas terrestres e no fitoplâncton marinho apresenta uma diferença significativa. As algas sintetizam preferencialmente os *n*-alcanos de baixa massa molar contendo um número ímpar de carbonos (*n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉) (Brassel, 1993; Eglinton e Eglinton, 2008). Em contraste às algas, as plantas terrestres tendem a apresentar *n*-alcanos de cadeia longa (*n*-C₂₃ a *n*-C₃₅), com uma predominância dos homólogos com número ímpar de carbono.

Os *n*-alcanos de cadeia longa são os constituintes das ceras cuticulares das folhas de plantas superiores, conferindo proteção contra dessecação (Brassel, 1993). Estes compostos são uma fonte de biomassa significativa presente em registros geológicos de solos e sedimentos marinhos e lacustres (Meyers, 1997).

Tabela 1: Características das diferentes fontes biológicas de *n*-alcanos (Adaptado de: Bianchi e Canuel, 2011).

Organismo Fonte	<i>n</i>-alcanos predominantes	Nº Carbonos
Alga	C ₁₅ , C ₁₇ e C ₁₉	15 - 21
Macrófitas Aquáticas	C ₂₁ , C ₂₃ e C ₂₅	21 - 25
Plantas Superiores	C ₂₇ , C ₂₉ e C ₃₁	23 - 35

A fim de avaliar a contribuição terrestre para o ambiente marinho, Bourbonniere e Meyers (1996) desenvolveram o índice TAR (*Terrestrial/Aquatic Ratio*) que utiliza a razão entre as somas de compostos sintetizados por organismos marinhos e terrestres como mostra a Equação 1:

$$\text{TAR} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \quad (\text{Equação 1})$$

Valores mais elevados desta razão indicam uma maior contribuição de *n*-alcanos de origem terrestre em relação aos marinhos. Em sedimentos marinhos, a matéria orgânica terrestre pode ser um indicativo de variações climáticas, por exemplo, o aumento da concentração dos *n*-alcanos de cadeia longa sugere um acréscimo da drenagem continental em resposta a uma maior precipitação (Rullkötter, 2006).

O IPC (Índice Preferencial de Carbono) é outro índice calculado a partir dos *n*-alcanos de cadeia longa, e que pode ser utilizado na reconstrução de paleoclimas e paleoambientes e na obtenção das fontes predominantes de *n*-alcanos (Horikawa et al., 2010; Meyers et al., 1997). O IPC foi desenvolvido por Aboul-Kassim e Simoneit (1996), e pode ser calculado segundo a Equação 2:

$$IPC = \frac{1}{2} \left(\frac{[C_{25}] + [C_{27}] + [C_{29}] + [C_{31}] + [C_{33}]}{[C_{24}] + [C_{26}] + [C_{28}] + [C_{30}] + [C_{32}]} + \frac{[C_{25}] + [C_{27}] + [C_{29}] + [C_{31}] + [C_{33}]}{[C_{26}] + [C_{28}] + [C_{30}] + [C_{32}] + [C_{34}]} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

As plantas superiores sintetizam dez vezes mais *n*-alcanos ímpares de cadeia longa (Eglinton e Hamilton, 1967), gerando assim valores de IPC superiores a 2,3 (Bi et al., 2005). Já as algas marinhas não apresentam esta dominância nos *n*-alcanos de cadeia longa, e por isso seus valores de IPC são menores que 1,5 (Fahl e Stein, 1997; Clark e Blumer, 1967).

Alguns marcadores orgânicos moleculares também podem ser utilizados como ferramentas na reconstituição da variação da temperatura da superfície do mar ao longo do tempo geológico. A TSM é um parâmetro fundamental no entendimento da interação entre as mudanças climáticas e a dinâmica dos oceanos (Kong et al., 2014), uma vez que a sua distribuição ao longo dos oceanos

contemporâneos influencia o clima atual por meio da evaporação da água, da geração de sistemas de ventos e da precipitação associada (Eglinton e Eglinton, 2008).

As alquenonas são cetonas de cadeia longa (C₃₇ a C₃₉) com 2 a 3 insaturações (C_{37:2} e C_{37:3}, respectivamente) e que correspondem a uma das principais classes de lipídeos que poder fornecer estimativas dos valores de temperatura da superfície do mar ao longo do tempo geológica (Rosell-Melé e McClymont, 2007). Esses compostos são sintetizados por algumas algas da classe Haptophyceae, incluindo os cocolitoforídeos *Emiliana huxleyi* *Gephyrocapsa oceânica* (Volkman *et al.*, 1980; Marlowe *et al.*, 1984a; Marlowe *et al.*, 1984b), sendo particularmente abundantes na primeira espécie. A *Emiliana huxleyi* é um organismo cosmopolita, que tem povoado a superfície das águas oceânicas desde o Pleistoceno Médio (Meyers, 1997).

O índice U₃₇^k, que mede o grau de instauração das alquenonas, foi desenvolvido por Brassel *et al.* (1986), através de equações empíricas que proporcionaram um ajuste linear entre esse índice e a temperatura de crescimento das Haptophyceas cultivadas. Os autores desenvolveram este índice com o intuito de obter registros da variação da TSM do Oceano Atlântico leste durante os últimos 500.000 anos cal AP. O U₃₇^k é calculado conforme mostra a Equação 3:

$$U_{37}^k = \frac{([C_{37:2}] - [C_{37:4}])}{([C_{37:2}] + [C_{37:3}] + [C_{37:4}])} \quad (\text{Equação 3})$$

onde C_{37:2}, C_{37:3} e C_{37:4} correspondem as alquenonas di-, tri- e tetra-insaturadas, respectivamente. No entanto, Prahl e Wakeham (1987) observaram que

a alquenona tetra-insaturada possui uma ocorrência limitada à altas latitudes, o que fez com que fosse desenvolvido um novo índice sem o C_{37:4} (Equação 4).

$$U_{37}^{k'} = \frac{[C_{37:2}]}{([C_{37:2}] + [C_{37:3}])} \quad (\text{Equação 4})$$

A utilização do U₃₇^{k'} como um *proxy* de temperatura exige uma calibração desse índice (Benthien e Müller, 2000). Müller *et al.* (1998) realizaram uma nova calibração para representar os oceanos de forma global, com amostras de sedimento de superfície coletados entre 60°N e 60°S. A relação entre o índice U₃₇^{k'} e a temperatura (T) em graus Celsius foi dada pela seguinte equação:

$$U_{37}^{k'} = 0,033 T(^{\circ}\text{C}) + 0,044 \quad (\text{Equação 5})$$

A equação acima mostrou uma excelente correlação entre o índice U₃₇^{k'} e a TSM, com um erro padrão de $\pm 1,5$ °C (Müller *et al.*, 1998). Esta calibração apresenta uma linearidade entre os valores de U₃₇^{k'} e a média anual de TSM global para temperaturas entre 8 e 29 °C (Villanueva e Grimalt, 1999).

Um trabalho realizado com amostras de sedimento de superfície coletados no Atlântico Sul Ocidental (5°N – 50°S) mostrou 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 1). Além disso, segundo os autores, apesar de a produção primária dos cocolitoforídeos ser mais pronunciada durante a primavera e o verão austral, os valores de TSM por eles encontradas refletiam a média anual ao invés de um sinal temporal (Benthien e Müller, 2000).

Figura 1: Relação entre o índice U_{37}^K 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) ($\pm 0,05$ unidade de U_{37}^K ou $\pm 1,5$ °C) (Fonte: Benthien e Müller, 2000).

Outro grupo de marcadores orgânicos moleculares amplamente utilizados em estudos paleoceanográficos e paleoclimáticos são os GDGTs (glicerol dialquil glicerol tetraeteres). Esses compostos são lipídeos da membrana celular sintetizada por microrganismos (bactérias e arqueas) que vivem em ambos os ecossistemas terrestres e marinho, e que podem ser usados como *proxies* em estudos de paleoclimatologia, ecologia microbiana e geoquímica orgânica (Schouten *et al.*, 2002; Schouten *et al.*, 2013; Bianchi e Canuel, 2011). Os GDGTs podem ser

divididos em dois grupos: os GDGTs ramificados (br-GDGT) e os GDGTs isoprenóides (iso-GDGT).

Os GDGTs ramificados são utilizados como traçadores da contribuição da matéria orgânica de solos para a matéria orgânica costeira total (Hopmans *et al.*, 2004). Estes compostos são oriundos de membranas celulares de bactérias, e podem ser encontrados em grande abundância nos solos (Blaga *et al.*, 2011; Weijers *et al.*, 2006). Ao contrário dos iso-GDGTs, os br-GDGTs não tem uma estrutura carbônica isoprenóide, mas sim cadeias de carbono ramificadas com 4 a 6 grupos de metil e com até dois anéis de ciclopentano (Figura 2) (Weijers *et al.*, 2006). Os br-GDGTs são sintetizados por um grupo de bactérias de solo ainda não identificado, mas que presumivelmente é composto por bactérias anaeróbias (Weijers *et al.*, 2006).

Figura 2: Estrutura dos GDGTs ramificados (br-GDGTs) (Fonte: Adaptado de Schouten *et al.*, 2013 *apud Nafs*, 2015).

Os GDGTs ramificados também podem ser utilizados para estimar a temperatura média do ar no passado (TMA) e o pH do solo através dos índices MBT' (*Methylation of Branched Tetraethers* – mede o grau de metilação dos br-GDGTs) e CBT (*Cyclization of Branched Tetraethers* – mede o grau de ciclização dos br-GDGTs). Segundo Weijers *et al.* (2007), a distribuição dos br-GDGTs está correlacionada significativamente com a temperatura média do ar e com o pH do solo. De acordo com os autores, o número de ciclopentanos presente nos GDGTs está correlacionada com o pH do solo, enquanto que o número de grupos metil presentes na estrutura carbônica está correlacionado tanto com o pH do solo quanto a TMA. As Equação 6 e 7 a seguir mostram como o MBT' e o CBT são calculados:

$$MBT' = \frac{([GDGT Ia] + [GDGT Ib] + [GDGT Ic])}{\sum[todos brGDGTs] - [GDGT IIIb] - [GDGT IIIc]} \quad (\text{Equação 6})$$

$$CBT = -\log \frac{([GDGT Ib] + [GDGT IIb])}{([GDGT Ia] + [GDGT IIa])} \quad (\text{Equação 7})$$

A relação entre CBT e o pH é calculada segundo a Equação 8, e a do MBT' com ambos o pH e a temperatura do ar pode ser calculadas de acordo com a Equação 9:

$$CBT = 3,33 - 0,38 \times pH \quad (\text{Equação 8})$$

$$TMA = 0,81 - 5,67 \times CBT + 31,0 \times MBT' \quad (\text{Equação 9})$$

Os iso-GDGTs são lipídeos de membranas celulares sintetizados por um certo grupo de arquea marinho (Taumarchaeota), que são microorganismos procariotas que ocorrem em todo o ambiente marinho. Estes microorganismos sintetizam os GDGTs isoprenóides com uma variedade no número de anéis de ciclopentano (0 a 4), incluindo o crenarqueol, um GDGT específico que contém 4 ciclopentanos e um ciclohexano (Figura 2) (Schouten *et al.*, 2002).

Figura 3: Estrutura dos GDGTs isoprenoides (iso-GDGTs) (Fonte: Adaptado de Schouten et al., 2013 *apud* Nafs, 2015).

O índice BIT (*Branched and Isoprenoid Tetraether*) é a razão entre os GDGTs de origem terrígena e marinha, e pode ser utilizado como marcador geoquímico das

mudanças relativas da entrada de matéria orgânica de solos para o ambiente marinho (Hopmans *et al.*, 2004; Weijers *et al.*, 2006; Weijers *et al.*, 2007). O BIT é calculado segundo a Equação 10:

$$\text{BIT} = \frac{([\text{GDGT I}] + [\text{GDGT II}] + [\text{GDGT III}])}{([\text{Crenarqueol}] + [\text{GDGT I}] + [\text{GDGT II}] + [\text{GDGT III}])} \quad (\text{Equação 10})$$

Os iso-GDGTs presentes nos sedimentos marinhos também são empregados para no calculo do índice TEX₈₆ (TetraEther contendo 86 átomos de carbono), e que corresponde a um paleotermômetro, de uso recente, utilizado para estimar a temperatura da superfície do mar (Schouten *et al.*, 2002). Experimentos de cultura desses microrganismos demonstraram uma correlação positiva entre o número de anéis de ciclopentano presentes nos GDGTs com a temperatura (Gliozzi *et al.*, 1983; Uda *et al.*, 2001).

Temperaturas mais elevadas resultam em aumento na concentração relativa dos GDGTs com dois ou mais ciclopentanos (Wüchter *et al.*, 2004). Isto demonstra que a concentração relativa dos iso-GDGTs presentes nos sedimentos marinhos está relacionada com a TSM na qual a Thaumarchaeota marinha estava vivendo no momento em que produziu suas membranas (Wüchter *et al.*, 2004). Sendo assim, o TEX₈₆ é calculado com base na proporção relativa entre os quatros GDGTs com números diferentes de anéis de ciclopentano e ramificações de metil (Equação 11):

$$\begin{aligned} & \text{TEX}_{86} \\ &= \frac{([\text{GDGT} - 2] + [\text{GDGT} - 3] + [\text{Crenarqueol regioisômero}])}{([\text{GDGT} - 1] + [\text{GDGT} - 2] + [\text{GDGT} - 3] + [\text{Crenarqueol regioisômero}])} \quad (\text{Equação 11}) \end{aligned}$$

Onde GDGT-1, GDGT-2 e GDGT-3 indicam os GDGTs contendo 1, 2 e 3 anéis de ciclopentano, respectivamente.

Kim *et al.* (2010) realizaram uma calibração usando um conjunto de amostras de topo de testemunho com uma cobertura global. Os índices e os modelos de calibração obtidos foram testados em três conjuntos de dados diferentes com o intuito de melhor representar a ampla distribuição de temperatura presente nos diferentes oceanos. Foi observado que o regioisômero de crenarqueol é mais importante para o processo de adaptação a temperatura para os microrganismos que vivem em oceanos tropicais. Provavelmente, isto ocorre devido à uma diferença no processo de adaptação das membranas das Thaumarchaeotas que vivem em diferentes regimes de temperatura (Kim *et al.*, 2010).

A fim de resolver este problema de adaptação, Kim *et al.* (2010) sugeriram dois modelos novos de calibração. O primeiro, TEX_{86}^L (Equações 12 e 13) é uma função logarítmica do TEX_{86} que não inclui o composto crenarqueol. Este índice foi desenvolvido para ser utilizados em regiões onde a TSM é menor que 15 °C.

$$TEX_{86}^L = \log \left(\frac{[GDGT - 2]}{[GDGT - 1] + [GDGT - 2] + [GDGT - 3]} \right) \quad (\text{Equação 12})$$

$$TSM = 67,5 \times (TEX_{86}^L) + 38,6 \quad (\text{Equação 13})$$

O segundo modelo de calibração, TEX_{86}^H (Equações 14 e 15), é uma função logarítmica do TEX_{86} . Este índice é indicado para o cálculo da TSM de regiões com temperatura acima de 15 °C.

$$\text{TEX}_{86}^H = \log(\text{TEX}_{86}) \quad (\text{Equação 14})$$

$$\text{SST} = 68,4 \times (\text{TEX}_{86}^H) + 38,6 \quad (\text{Equação 15})$$

1.2.2. Isótopos estáveis de carbono orgânico

O princípio fundamental da utilização de isótopos estáveis em estudos ambientais está baseado nas variações da abundância relativa do isótopo mais leve a partir de processos bióticos (respiração, fotossíntese, etc.) e abióticos (precipitação, evaporação, congelamento, etc.). Produtos de reações na natureza são geralmente enriquecidos de isótopos leves devido à reação cinética mais rápida do isótopo mais leve de um determinado elemento. Esse processo de discriminação isotópica é chamado de fracionamento isotópico, e é expresso na forma de uma razão (ex.: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) (Fry, 2006). A variação isotópica de um elemento é dada pela terminologia “delta por mil” ($\delta\text{‰}$), na qual a razão isotópica da amostra é comparada com a razão isotópica de um padrão internacional, conforme a equação descrita abaixo (Bianchi e Canuel, 2011):

$$\delta X\text{‰}_{(\text{amostra})} = \left(\frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} \right) \times 1000 \quad (\text{Equação 16})$$

$\delta X\text{‰}_{(\text{amostra})}$ = enriquecimento isotópico da amostra relativo ao padrão.

R_{amostra} = razão isotópica da amostra ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$);

$R_{\text{padrão}}$ = razão isotópica do padrão ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$);

A definição δ envolve uma multiplicação final por 1000 que acaba por amplificar diferenças muito pequenas entre os valores de isótopos medidos na amostra e no padrão, e assim facilita a comparação (Fry, 2006).

Os isótopos estáveis são comumente utilizados para distinguir entre as fontes marinha e terrestre da matéria orgânica sedimentar (Bianchi e Canuel, 2011). A razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$) além de ser amplamente utilizada para identificar as diferentes fontes de matéria orgânica, também serve para distinguir entre os diferentes tipos de plantas terrestres (C_3 , C_4 e CAM) nela presentes (Meyers, 1997).

A fotossíntese é o principal processo biológico responsável pelas variações isotópicas do carbono (White, 2011). A composição isotópica do carbono orgânico, durante a fotossíntese, é controlada pelas fontes de carbono, pelo fracionamento durante os processos de assimilação, de metabolismo e de biossíntese (Bianchi e Canuel, 2011).

As plantas fotossintetizantes, em sua maioria, incorporam o carbono na matéria orgânica através do metabolismo C_3 , também conhecido como Ciclo de Calvin (Bianchi e Canuel, 2011). A principal causa do fracionamento isotópico durante a fotossíntese, em plantas C_3 , é a discriminação do $^{13}\text{CO}_2$ pela Rubisco (ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase), enzima responsável pela fixação do CO_2 . Neste caso, o fracionamento isotópico gera uma diferença de -20‰ entre o $\delta^{13}\text{C}$ das plantas C_3 ($\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$) e a fonte de dióxido de carbono inorgânico, neste caso o CO_2 atmosférico ($\delta^{13}\text{C} = 7\text{‰}$) (Meyers, 1997). O metabolismo do tipo C_3 é

característico de plantas arbóreas e de algumas plantas de cultivo como arroz e trigo.

As plantas do tipo C₄ utilizam um mecanismo de fixação do CO₂ chamado de Ciclo de Hatch-Slack. Estas plantas possuem um mecanismo para evitar a perda de água, o que faz com que o fluxo de CO₂ em seus estômatos seja reduzido. O CO₂ liberado é todo utilizado não havendo discriminação do ¹³C, o que faz com que o fracionamento durante a fixação do CO₂ em plantas C₄ seja menor do que nas plantas C₃ (Lehninger, 1982; Pancost e Pagani, 2006). O mecanismo C₄ é característico de plantas tropicais, como o milho e a cana de açúcar (Lehninger, 1982).

As algas marinhas também utilizam o Ciclo de Calvin no processo de fixação do CO₂. No entanto, as principais fontes de carbono inorgânico no ambiente marinho são o CO₂ dissolvido e o HCO₃⁻. O CO₂ dissolvido possui valores de $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C} = 7$ ‰, quando em equilíbrio com o CO₂ atmosférico) menores do que o HCO₃⁻ ($\delta^{13}\text{C} = 0$ ‰) e o fitoplâncton preferencialmente irá utilizar a primeira forma quando disponível. No entanto, a proporção entre essas espécies químicas é uma função do pH do ambiente, o que faz com que o HCO₃⁻ seja a fonte predominante de carbono inorgânico no meio marinho. Dessa forma, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dessas plantas são maiores em relação aos das plantas C₃ (Meyers, 1997).

1.2.3. Marcadores Geoquímicos Inorgânicos

Marcadores geoquímicos inorgânicos também constituem ferramentas importantes nos estudos paleoceanográficos e paleoclimáticos. Estes compostos

são transportados para os oceanos, através dos ventos e rios, sendo depositados nos sedimentos marinhos. Variações na concentração desses marcadores ao longo do tempo podem ser indicativos do clima nas regiões continentais adjacentes, e/ou da circulação oceânica e atmosférica no momento da sua deposição (Bradley, 1999).

Metais como Fe, Ti e Ca estão entre os principais marcadores geoquímicos que, assim como os marcadores orgânicos moleculares, também se diferenciam entre os de origem terrígena e o de origem marinha. Por ser um dos principais componentes das testas calcárias de organismos fitoplanctônicos como os foraminíferos e cocolitoforídeos, variações nos teores de Ca refletem principalmente variações na produtividade marinha (Palma *et al.*, 2013; Arz *et al.*, 1998).

Já os teores de Fe e Ti presentes nos sedimento estão relacionados com a fração terrígena dos sedimentos (Arz *et al.*, 1998). Variações ao longo do tempo desses elementos são utilizadas como índices de mudanças no regime hidrológico regional, onde valores mais altos desses elementos indicam um período mais úmido com consequente aumento da descarga fluvial e, portanto, com uma maior entrada de material de origem terrígena no ambiente marinho (Peterson e Haug, 2006). Segundo Arz *et al.* (1998), as razões entre Fe/Ca e entre Ti/Ca são bons indicadores das mudanças climáticas no continente adjacente.

2. HIPÓTESE DE TRABALHO E OBJETIVOS

2.1. Hipótese de Trabalho

A Plataforma Continental Sudeste Brasileira é dividida em duas zonas que apresentam características sedimentares e hidrológicas distintas. A Ilha de São Sebastião, localizada no litoral norte de São Paulo, marca o ponto de convergência

entre essas duas zonas. Tendo isto em vista, a hipótese científica deste trabalho é que, em função da alta taxa de sedimentação presente neste trecho da plataforma, é possível a obtenção de testemunhos sedimentares de alta resolução, que contenham *proxies* que irão responder às variações climáticas e oceanográficas ao longo do Holoceno Tardio.

2.2. Objetivo

Avaliar as variações paleoclimáticas e paleoceanográficas dos últimos 1500 anos através de uma abordagem *multiproxy* em um testemunho de alta resolução, coletado próximo à Ilha de São Sebastião na Plataforma Continental Sudeste Brasileira.

Objetivos específicos:

- Avaliar as mudanças no regime de precipitação do continente adjacente, observadas através da variação na entrada dos *proxies* geoquímicos terrígenos específicos (*n*-alcanos terrígenos, br-GDGTs, $\delta^{13}\text{C}$ e as razões Fe/Ca e Ti/Ca);
- Avaliar as mudanças na temperatura da superfície do mar, observadas através de *proxies* geoquímicos marinhos específicos (alquenonas e iso-GDGTs).
- Comparar as mudanças observadas nos *proxies* geoquímicos com eventos climáticos em escala global ou local que ocorreram nos últimos 1500 anos.

3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo (Figura 4) compreende um trecho da margem continental sudeste brasileira, conhecido como Embaiamento de São Paulo, que se estende do Cabo de Santa Marta (SC) (28° 30'S; 49° W) até Cabo Frio (RJ) (23° 00'S; 42° W). A

largura da plataforma nessa região varia de 73 a 231 km e seu declive se diferencia em três desníveis, sendo genericamente suave e monótono (Zembruski, 1979). A Plataforma Continental Sudeste Brasileira é enquadrada como pertencente ao tipo Atlântico, divergente e autóctone, onde os sedimentos depositados resultam do retrabalhamento de sedimentos mais antigos que possuem sua origem na própria plataforma. Sua orientação aproximada é de E-W.

A Ilha de São Sebastião marca uma inflexão da linha de costa, passando de SW-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 largas planícies costeiras e, conseqüentemente, de um sistema de drenagem mais desenvolvido (Mahiques *et al.*, 1999).

O clima tropical úmido e subtropical, assim como, a ausência de grandes bacias de drenagem na região, fazem com que o regime de chuvas sejam a principal fonte de material terrígeno para os oceanos (Mahiques *et al.*, 1999).

Figura 4: Localização da área de estudo.

3.1. Hidrodinâmica

A dinâmica de massas d'água na plataforma interna é determinada pela disposição de três massas diferentes, as quais apresentam fortes variações sazonais. Tal dinâmica é fortemente influenciada pela retração e avanço da Água Central do Atlântico Sul (ACAS). Durante o verão austral (entre novembro e março) há a predominância de ventos do quadrante E-NE, o que faz com que a ACAS avance sobre áreas costeiras, levando ao deslocamento da Água Costeira (AC) em direção ao oceano aberto, e mantendo a Água Tropical (AT) afastada da região costeira (Castro-Filho *et al.*, 1987; Mahiques *et al.*, 2007).

O avanço da ACAS em direção à 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 SE do Brasil e, portanto, ao período de maior fluxo de material terrígeno para a região costeira. O deslocamento da Água Costeira 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 (entre abril e outubro), ocorre a predominância de ventos Sul que favorecem o 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. Assim, uma coluna d'água mais homogênea é observada nos setores interno e mediano da plataforma (Castro-Filho *et al.*, 1987).

3.2. Divisão da Plataforma Continental Sudeste

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 às barreira naturais que fisicamente delimitam as diferentes regiões da Plataforma Continental Sudeste Brasileira. Segundo Castro (1996; 2014), a Plataforma Continental Sudeste Brasileira pode ser dividida em três regiões distintas (Figura 5):

- 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 isobátas de 20 e 40 m, já no inverno ele passa a se localizar entre as isobátas 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 se localiza 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, 2014; Cerda e Castro, 2014).

- Plataforma Continental Externa: possui seus limites interno e externo entre a FHS e a quebra da plataforma continental, respectivamente. Seu limite interno se localiza entre 60-80 km da costa, entre as isóbatas de 70 e 90 m. A plataforma continental média também é caracterizada pela estratificação vertical acentuada. A temperatura da superfície do mar 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, se mantendo próxima a 14 °C ao longo de todo o ano (Castro, 2014; Cerda e Castro, 2014).

Figura 5: 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. (Fonte: Castro, 1996).

3.3. Características sedimentológicas

A região ao norte da Ilha de São Sebastião é caracterizada pela heterogeneidade do tamanho dos grãos ali depositados, com um depósito significativo de lama na região mais interna da plataforma. Apesar de apresentar menores teores de areia que os da região sul, a complexa geomorfologia desta região atenua a energia hidrodinâmica e com isso favorece a deposição desse sedimento mais fino (Mahiques *et al.*, 1999).

Ao sul da Ilha de São Sebastião, a região interna e média da plataforma continental é caracterizada pela predominância de sedimento composto por areia fina a muito fina e bem selecionado. É possível observar um aumento no teor de lama em direção à 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 sedimento fino e matéria orgânica e causa um gradiente deposicional em direção a quebra da plataforma (Mahiques *et al.*, 1999).

As taxas de sedimentação na Plataforma Continental Sudeste Brasileira variam entre 5 e 660 mm k anos⁻¹, e os maiores valores estão relacionados com as áreas de maior produtividade primária e/ou entrada de terrígenos, e com o fluxo da Corrente do Brasil. Áreas com taxas de sedimentação mais baixas estão associadas com o fluxo principal da Corrente do Brasil. Isto indica que a sedimentação na Plataforma Continental Sudeste Brasileira é controlada por processos pelágicos associados com a propagação à norte das águas frias do sul e com processos de ressurgência relacionados ao meandramento da CB, como aqueles observados na região de Cabo Frio (Mahiques *et al.*, 2004).

3.4. Clima Atual

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 os sistemas meteorológicos de micro, meso e grande escalas (Minuzzi *et al.*, 2007).

Estes sistemas que atuam direta ou indiretamente no regime pluvial, consistem na Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) e as Frentes Frias, principais responsáveis pela precipitação pluvial e o Anticiclone Subtropical do

Atlântico Sul (ASAS) e o Vórtice Ciclônico de Ar Superior que, dependendo das suas posições, ocasionam grandes períodos de estiagens (Minuzzi *et al.*, 2007).

O regime sazonal de precipitação na Região Sudeste é tipicamente tropical, ou seja, apresenta um período que concentra grande parte da chuva (verão/primavera) e outro com um decréscimo considerável da precipitação (inverno/outono) (Nunes *et al.*, 2009). Segundo 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.

Este regime bem definido de precipitação caracteriza-se como sendo um sistema de monção (Veiga *et al.*, 2002). Durante o verão austral, a principal zona de aquecimento radiativo da superfície migra para os subtrópicos, e isso permite o desenvolvimento de atividade convectiva e também, a formação de um sistema de baixa pressão térmica sobre a região do Chaco. Durante esta época do ano, os ventos alísios de nordeste estão intensificados, e por isso transportam mais umidade do oceano Atlântico Tropical para a bacia Amazônica (Drumond *et al.*, 2008). Parte desta umidade da região Amazônica é transportada para os subtrópicos pelo Jatos de baixo nível (JBN) a leste dos Andes (Vera *et al.*, 2006).

Sobre o sudeste do Brasil, o escoamento de noroeste dos JBN pode convergir com o de nordeste induzido pela circulação do ASAS, resultando em uma banda de nebulosidade e intensificação da precipitação nesta região (Kodama, 1992). Tal banda de nebulosidade e precipitação corresponde a Zona de Convergência do Atlântico Sul, que é uma das principais características da circulação de verão na América do Sul, e extremamente importante para a estação chuvosa da região Sudeste brasileira (Reboita *et al.*, 2010).

Segundo Reboita *et al.* (2010), os baixos totais pluviométricos na região sudeste, durante o inverno, estão relacionados à atuação do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul, pois durante esta estação o ASAS alcança sua posição mais a oeste, se estendendo até o SE 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).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Coleta

As amostras foram coletadas durante o cruzeiro oceanográfico do projeto de pesquisa “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), em desenvolvimento no Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica do Instituto Oceanográfico da USP, sob coordenação da Prof^a. Dr^a. Silvia Helena de Mello e Sousa.

A coleta do testemunho NAP61 foi realizada em Fevereiro de 2013, ao longo da Plataforma Continental Sudeste Brasileira, próxima à Ilha de São Sebastião (Figura 6; Tabela 2). A coleta foi feita com o Navio Oceanográfico Alpha-Crucis do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. O testemunho foi coletado utilizando um amostrador do tipo *piston core*, e o mesmo possui 398 cm de comprimento, que foram seccionados em intervalos regulares de 2 cm. Também foram coletadas amostras de sedimento superficial em oito pontos amostrais (NAP60 a NAP68) utilizando um amostrador do tipo *multiple core*.

Tabela 2: Localização e profundidade das amostras coletadas

Ponto	Latitude	Longitude	Profundidade (m)
NAP60	23° 32.763'S	45° 05.903'W	16
NAP61*	23° 57.097'S	45° 07.081'W	60
NAP62	24° 03.558'S	44° 32.659'W	121
NAP63	24° 50.044'S	44° 19.000'W	828
NAP64	24° 37.874'S	44° 29.607'W	302
NAP65	25° 11.357'S	45° 15.214'W	121
NAP66	25° 36.293'S	45° 06.072'W	379
NAP67	25° 38.098'S	45° 04.036'W	694
NAP68	25° 47.060'S	45° 01.025'W	1404

* Testemunho utilizado no presente estudo

Figura 6: Localização dos pontos amostrais onde foram coletados o testemunho NAP61 e as amostras de sedimento de superfície.

4.2. Modelo de Idade

A datação do testemunho foi feita utilizando os métodos de isótopos de chumbo (^{210}Pb) e carbono (^{14}C). Os primeiros 100 cm do testemunho foram datados através do método do ^{210}Pb utilizando a metodologia de análise de radioatividade empregada em Ferreira (2014).

A medida da atividade radioativa foi feita no Laboratório de Espectrometria Gama do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, sob a supervisão do Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira. Aproximadamente 10g de sedimento foram acondicionados em recipientes de polietileno próprios para a contagem de raios gama. Cada amostra foi contada por 50.000 s, sendo as linhas de emissão usadas 46,52 keV para ^{210}Pb ; 186,21 keV para ^{226}Ra e 661,66 keV para ^{137}Cs .

A atividade dos elementos ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs foram determinadas utilizando a espectrometria gama de alta resolução, através de um espectrômetro gama constituído de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) de modelo GMX25190P da EG&G ORTEC, com resolução média de 1,9 keV para o pico 1332,35 keV de ^{60}Co , eletrônica acoplada e software MAESTRO versão 5.1.

A Equação 17 mostra como foram determinadas as atividades (Ferreira, 2014):

$$a = \frac{(GA \times F) - BG}{t \times m \times \epsilon_n} \quad (\text{Equação 17})$$

onde,

a = atividade por unidade de massa de sedimento seco (em Bq kg⁻¹)

GA = área do pico de emissão gama (em contagens)

F = fator de auto-absorção (considerado na equação apenas no cálculo de nuclídeos cujas energias de emissão sejam inferiores a 100 keV; neste caso apenas para ^{210}Pb)

BG = área referente à radiação de fundo do detector (em contagens)

t = tempo de contagem (em s)

m = massa da amostra (em kg)

ε_n = eficiência de contagem do detector para o fotopico do nuclídeo calculado

A eficiência de contagem do detector e dos parâmetros de precisão e exatidão da metodologia empregada foi determinada através de materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Um recipiente de polietileno vazio idêntico ao utilizado na contagem foi utilizado na determinação da radiação de fundo (*background*) do detector.

As taxas de sedimentação e acúmulo de massa foram determinadas através da aplicação do modelo matemático CIC (*Constante Inicial Concentration*) que utiliza o radionuclídeo ^{210}Pb para estimar a idade das camadas de sedimento. O valor de taxa de sedimentação obtido foi utilizado para estimar a idade dos primeiros 100 cm do testemunho.

A datação dos 300 cm restantes foi feita utilizando o método do ^{14}C na fração carbonática de 9 amostras coletadas ao longo do testemunho. As análises foram realizadas pela Beta Analytic Inc. (EUA). Os valores de idades calibradas, referidos em anos cal BP foram obtidos através do programa Clam versão 2.2 (Blaauw, 2010). A curva de calibração 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.

Através do modelo de idade, também obtido pelo programa Clam, foi calculada a taxa de sedimentação utilizada para calcular a idade do restante do testemunho a partir da última idade obtida através do ^{210}Pb .

4.3 Características composicionais do sedimento

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

A granulometria foi realizada pelo Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo através de um granulômetro Malvern 2000, segundo as fórmulas de Folk e Ward (1957). As amostras utilizadas na análise granulométrica foram previamente descarboxatadas com 1 mol L⁻¹ de HCl, e então lavadas com água destilada até a obtenção de um pH próximo de 7.

O teor de carbono orgânico total e razão isotópica de carbono orgânico foram determinados em alíquota de sedimento submetido à remoção do CaCO₃. 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).

Os teores de carbono orgânico foram expressos em porcentagem (%). As razões isotópicas do carbono orgânico e nitrogênio foram expressas na notação δ (‰) (Equação 16). 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:

$$\% \text{ Amostra} = [(\% \text{ padrão} \times \text{massa padrão}) / (\text{área padrão})] \times \text{área amostra}$$

(Equação 18)

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 (cafeína: $\delta^{13}\text{C} = -27,771\text{‰}$ 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%.

4.4. Determinação dos metais Fe, Ti e Ca

Os metais ferro (Fe), titânio (Ti) e cálcio (Ca) foram determinados por meio de um equipamento de fluorescência de raios-x (XRF). As medições foram feitas na *Woods Hole Oceanographic Institution*, nos Estados Unidos, sob a supervisão do pesquisador Dr. Till Hanebuth, e o equipamento utilizado foi um *Core Scanner ITRAX* da *Cox Analytical Systems*. As medições realizadas do topo do testemunho até os 200 cm de profundidade foram feitas a cada 1 mm, a partir dos 200 cm até a base do testemunho as medições foram feitas a cada 0,5 mm. Os valores de metais são dados em contagens por segundo.

4.5. Determinação dos *n*-alcanos e alquenonas

4.5.1. Tratamento dos reagentes e limpeza do material

Durante as análises foram utilizados somente solventes para análise de resíduos. A sílica, a alumina e o sulfato de sódio foram aquecidos em mufla a uma temperatura de 400°C durante 4 horas a fim de eliminar possíveis interferentes orgânicos. Após o aquecimento, eles foram acondicionados em frascos de vidro e estocados em um dessecador sob vácuo para evitar a umidade.

A sílica e a alumina utilizadas no processo de purificação foram ativadas em uma estufa a 140°C por duas horas, resfriadas em dessecador sob vácuo e então parcialmente desativadas com 5% em massa de água. A água utilizada durante este procedimento foi pré-extraída com *n*-hexano (7 x 30 ml de *n*-hexano/2 L de água) para eliminar qualquer traço de compostos orgânicos de interesse.

Toda a vidraria utilizada durante as análises foi colocada em banho de Extran alcalino (Merck) por um período mínimo de 8 horas. Em seguida, o material foi enxaguado em água corrente e água destilada. Por fim, foram secos em forno mufla durante 4 horas a 400°C, com exceção dos materiais volumétricos que foram secos a uma temperatura ambiente e limpos com *n*-hexano e diclorometano.

4.5.2. Determinação dos *n*-alcanos e alquenonas

Foram analisados os *n*-alcanos com cadeia entre 12 e 35 carbonos (nC_{12} – nC_{35}), além dos isoprenóides pristano e fitano, e as alquenonas $C_{37:2}$, $C_{37:3}$, $C_{38:2Me}$ e $C_{38:2Et}$. As análises seguem o protocolo de rotina usado no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP (Lourenço, 2007), com algumas adaptações. Aproximadamente cinco gramas do sedimento seco foram extraídos em Soxhlet com 40 mL da mistura de diclorometano/*n*-hexano (1:1 v/v) por 8 horas após a

adição de padrões *surrogate* (1-hexadeceno e 1-eicoseno; 100 µl a 10 ng µl⁻¹). A cada frasco de extração foi adicionado cobre ativado para a eliminação de enxofre inorgânico.

O extrato foi concentrado em evaporador rotativo a vácuo até o volume de 1 ml e então purificado através do método de cromatografia de adsorção em coluna de vidro preenchida com 2 g de sílica e 1 g de alumina 5% desativadas. Os hidrocarbonetos alifáticos e as alquenonas foram eluídos com 6 ml de *n*-hexano e 10 ml de mistura diclorometano/*n*-hexano (9:2 v/v). O eluente obtido foi concentrado a 200 µl com fluxo de nitrogênio e o padrão interno (tetradeceno; 100 µl a 10 ng µl⁻¹) foi adicionado.

A cada bateria de análises, com 20 amostras, foi realizada a análise de dois brancos do método (sulfato de sódio), os quais passaram pelo mesmo procedimento que as amostras, verificando assim se houve contaminação das amostras durante a aplicação do método.

Os compostos foram identificados e quantificados em um cromatógrafo a gás Agilent (modelo 6890) com injetor automático Agilent (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. O gás de arraste foi o H₂ (pureza > 99,999%), com pressão constante de 7,24 psi no injetor. A temperatura no injetor foi constante a 280 °C e as injeções foram feitas em modo *splitless*, com detector mantido a 325 °C. A rampa de aquecimento foi programada de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Programação da rampa de aquecimento do GC-FID na determinação do *n*-alcanos

	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Temperatura Final (°C)	Tempo de espera (min)
Início	-	40	0
Rampa 1	20	60	0
Rampa 2	5	250	0
Rampa 3	20	300	0
Rampa 4	6	320	30

A identificação dos compostos foi baseada no tempo de retenção de cada um dos compostos de interesse, que foi obtido a partir da injeção de um padrão externo de referencia obtido na AccuStandard (EUA) contendo os *n*- alcanos *n*-C₁₂ a *n*-C₃₇.

Para realizar a quantificação dos compostos foi necessária a construção de uma curva analítica, ou seja, uma regressão linear entre diferentes concentrações dos compostos na mistura de padrões externos e a resposta do aparelho para cada um dos compostos. A curva analítica para cada um dos compostos analisados foi obtida a partir da injeção de seis concentrações diferentes (0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 ng µL⁻¹) de uma mistura de padrões externos contendo os *n*-alcanos *n*-C₁₂ a *n*-C₃₇, mais o pristano e o fitano. O coeficiente de correlação linear de Pearson da curva foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos calibrados. Os padrões surrogates e o padrão interno foram utilizados, respectivamente, para a quantificação dos analitos e controle do desempenho do método.

As alquenonas foram identificadas através de um padrão fornecido pelo laboratório do Dr. Fredrick Prahl da Universidade do Estado do Oregon, Corvallis, USA.

4.5.3 Controle de qualidade do método

Foram adotados os seguintes parâmetros de avaliação:

- Recuperação do padrão *surrogate*

A adição do *surrogate* é uma forma de controle do procedimento analítico na qual é possível estimar perdas ou ganhos de massa durante o procedimento analítico. A sua recuperação é calculada em função da quantidade de padrão adicionado no início com a quantidade obtida ao término do processo (Wade e Cantillo, 1994) e a partir dele são feitas as correções nas quantificações de todos os compostos analisados. O intervalo de recuperação adotado como satisfatório para os hidrocarbonetos foi de 50 a 120% (Denoux *et al*, 1998).

- Limite de detecção

O limite de detecção do método (LDM) corresponde a menor concentração que um analito pode ser detectado em uma matriz com, no mínimo, 99% de confiança de que sua concentração é maior do que zero (Wade e Cantillo, 1994).

O LDM foi determinado através de 7 replicatas contendo brancos (sulfato de sódio) fortificados com padrão externo de *n*-alcanos de referência (100 µl a 0,5 ng µl⁻¹). As replicatas foram submetidas ao mesmo processo analítico das amostras e o LDM foi obtido através da seguinte equação:

$$\text{LDM} = t_{(n-1)} \times \sigma \quad (\text{Equação 19})$$

onde,

n = número de replicatas

σ = desvio padrão

t = valor padrão de t -student com nível de confiança de 99% e $n-1$ graus de liberdade. Para 7 replicatas e 6 graus de liberdade $t = 3,143$.

A Tabela 4 a seguir contém os valores de LDM obtidos para os n -alcanos.

Tabela 4: Limite de detecção do método (LDM) para os n -alcanos (n -C₁₂ – n -C₃₇). Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Composto	LD1	LD2	LD3	LD4	LD5	LD6	LD7	σ	LDM
C12	0.007	0.010	0.004	0.005	0.004	0.009	0.005	0.003	0.008
C13	0.008	0.010	0.005	0.008	0.006	0.010	0.007	0.002	0.007
C14	0.000	0.006	0.004	0.010	0.004	0.010	0.018	0.006	0.019
C15	0.006	0.009	0.005	0.011	0.008	0.009	0.007	0.002	0.007
C16	0.001	0.006	0.005	0.014	0.008	0.013	0.017	0.006	0.018
C17	0.009	0.011	0.007	0.019	0.013	0.012	0.014	0.004	0.012
Pristano	0.009	0.011	0.005	0.018	0.014	0.010	0.015	0.004	0.013
C18	0.011	0.012	0.006	0.020	0.013	0.011	0.014	0.004	0.013
Fitano	0.010	0.012	0.007	0.021	0.017	0.011	0.017	0.005	0.016
C19	0.007	0.011	0.005	0.021	0.017	0.010	0.015	0.006	0.018
C20	0.002	0.006	0.004	0.013	0.010	0.015	0.017	0.006	0.018
C21	0.006	0.010	0.005	0.012	0.013	0.009	0.009	0.003	0.009
C22	0.006	0.013	0.005	0.010	0.009	0.012	0.011	0.003	0.009
C23	0.006	0.010	0.005	0.011	0.010	0.011	0.010	0.003	0.008
C24	0.007	0.012	0.004	0.009	0.008	0.013	0.012	0.003	0.010
C25	0.005	0.009	0.004	0.009	0.008	0.011	0.010	0.002	0.008
C26	0.004	0.007	0.003	0.008	0.006	0.010	0.009	0.003	0.009
C27	0.004	0.008	0.003	0.007	0.006	0.011	0.010	0.003	0.009
C28	0.005	0.007	0.003	0.008	0.007	0.010	0.012	0.003	0.009
C29	0.004	0.006	0.003	0.008	0.006	0.009	0.011	0.003	0.009
C30	0.005	0.007	0.004	0.009	0.006	0.009	0.009	0.002	0.007
C31	0.005	0.006	0.003	0.009	0.007	0.008	0.009	0.002	0.008
C32	0.006	0.006	0.003	0.011	0.006	0.007	0.008	0.003	0.008
C33	0.007	0.007	0.004	0.012	0.006	0.007	0.009	0.002	0.008
C34	0.007	0.007	0.004	0.012	0.007	0.007	0.009	0.002	0.007
C35	0.009	0.008	0.006	0.016	0.008	0.007	0.008	0.003	0.010
C36	0.010	0.008	0.006	0.015	0.010	0.009	0.009	0.003	0.009
C37	0.011	0.009	0.006	0.017	0.012	0.008	0.010	0.004	0.011

- Amostra Referência

A amostra referência é analisada para garantir a exatidão dos resultados obtidos com o uso do método analítico empregado no trabalho. Para isso, aplica-se o procedimento usado em um sedimento cujas concentrações são conhecidas (material de referência). No presente estudo esta validação foi feita através do material adquirido da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA-383). Os

resultados obtidos na análise do material de referência e o intervalo de confiança devem estar, em pelo menos 80% dos compostos, com valores entre 50 a 120% dos resultados encontrados anteriormente. No presente estudo 90% dos compostos ficaram dentro do intervalo proposto.

- Avaliação do método analítico

Para avaliar variações e interferentes durante os procedimentos analíticos foram analisados os parâmetros sugeridos por CITAC/EURACHEM (2002): análises de um branco do método (sulfato de sódio), um branco fortificado com padrões externos, uma matriz fortificada com padrões externos (matriz spike), amostra duplicata, recuperação dos *surrogates* e padrões internos.

Através da análise do branco do método é possível verificar possíveis interferências ao longo do processamento das amostras, tais como: contaminações provenientes dos solventes, reagentes, adsorventes ou vidrarias (CITAC/EURACHEM, 2002).

A análise do branco fortificado teve como objetivo verificar a recuperação dos analitos de interesse em relação ao método a ser empregado, ou seja, mostra o quanto pode ser recuperado de cada analito pelo processo escolhido. Já a matriz fortificada demonstra a recuperação do padrão na presença de uma matriz representativa (Wade e Cantillo, 1994). As fortificações foram feitas com padrões externos contendo os analitos de interesse (100 µl a 10 ng µl⁻¹).

A amostra duplicata é usada para demonstrar a homogeneidade e repetibilidade do método na presença de uma matriz representativa (Wade e Cantillo, 1994). Os critérios para avaliação do controle de qualidade foram baseados em Wade e Cantillo (1994):

- Branco: um branco do método aceitável não deve conter nenhum composto de interesse com concentração três vezes superior ao LDM;

- Branco e matriz fortificados: deve haver 80% de analitos com recuperação entre 50 e 120%;

Como mostra a Tabela 5, as fortificações do branco apresentaram um intervalo de recuperação dos padrões externos de 60 a 120%. As fortificações da matriz também apresentaram um intervalo de recuperação amplo, 53 – 114%. O branco do método não apresentou nenhum analito de interesse com concentração acima à do LDM.

Tabela 5: Resultados da avaliação do método analítico para os *n*-alcanos.

Composto	Branco ug g ⁻¹	Branco Fortificado ug g ⁻¹	Recuperação Branco	Amostra 1 ug g ⁻¹	Amostra 2 ug g ⁻¹	Amostra Fortificada ug g ⁻¹	Recuperação Amostra
C12	0.001	0.101	60%	0.013	0.017	0.103	53%
C13	0.001	0.113	67%	0.014	0.018	0.112	57%
C14	0.004	0.123	72%	0.033	0.036	0.143	65%
C15	0.003	0.137	81%	0.057	0.059	0.178	72%
C16	0.008	0.145	83%	0.026	0.026	0.160	80%
C17	0.004	0.152	89%	0.059	0.064	0.208	88%
Pristano	0.002	0.158	93%	0.213	0.213	0.369	94%
C18	0.003	0.157	92%	0.040	0.039	0.194	93%
Fitano	0.002	0.156	93%	0.048	0.046	0.197	90%
C19	0.003	0.162	95%	0.029	0.030	0.171	85%
C20	0.010	0.129	71%	0.011	0.015	0.135	73%
C21	0.002	0.136	80%	0.024	0.028	0.156	78%
C22	0.003	0.137	81%	0.051	0.054	0.188	81%
C23	0.002	0.137	81%	0.089	0.092	0.238	88%
C24	0.005	0.142	82%	0.077	0.082	0.219	84%
C25	0.002	0.138	81%	0.069	0.073	0.213	85%
C26	0.002	0.141	83%	0.026	0.030	0.162	80%
C27	0.003	0.140	83%	0.051	0.053	0.195	85%
C28	0.005	0.145	84%	0.026	0.024	0.163	83%
C29	0.004	0.146	85%	0.114	0.104	0.269	96%
C30	0.002	0.148	87%	0.036	0.035	0.183	88%
C31	0.002	0.159	94%	0.121	0.109	0.300	111%
C32	0.003	0.178	105%	0.030	0.024	0.196	102%
C33	0.002	0.182	108%	0.077	0.066	0.261	114%
C34	0.003	0.193	114%	0.006	0.006	0.187	109%
C35	0.003	0.202	120%	0.028	0.028	0.212	110%

4.6. Análise dos GDGTs

As análises dos GDGTs foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP e no laboratório da Prof. Dra. Gesine Mollenhauer no Alfred-Wegener-Institute (Bremen, Alemanha) durante estágio BEPE (Processo Fapesp: 2015/11923-8). Aproximadamente cinco gramas de sedimento seco foram extraídos em Soxhlet com 40 mL da mistura de diclorometano/metanol (9:1 v/v) por 6 horas após a adição de padrão *surrogate* (C₄₆ – 13,97 mg). A cada frasco de extração foi adicionado cobre ativado para a eliminação de enxofre inorgânico.

O extrato total foi concentrado até o volume aproximado de 500 µl e então purificado através do método de cromatografia de adsorção em uma coluna cromatográfica contendo sílica desativada a 1% (4 cm em pipetas pasteur). A eluição da fração polar contendo os GDGTs foi feita com 2 ml de metanol. Os extratos foram então secos em fluxo de N₂ e redissolvidos em hexano/isopropanol (99:1, v/v) até a concentração de 2 mg ml⁻¹. Os extratos foram então filtrados em filtros PTFE de 4 µm de diâmetro (poro de 0,45 µm) antes da injeção em LC.

Os compostos foram identificados e quantificados através de um cromatógrafo a líquido (LC) 1200 da Agilent Technologies, acoplado através de uma interface de ionização química a pressão atmosférica (APCI) a um espectrômetro de massas de quadrupolo (MS) 6120 também da Agilent, seguindo método ligeiramente modificado de Hopmans *et al.* (2000). Os GDGTs foram detectados utilizando APCI-MS de íon-positivo e monitoramento seletivo de íons (SIM) do seus íons (M+H)⁺ (Schouten *et al.*, 2007), com as seguintes condições de pulverização de câmara APCI: a pressão do nebulizador a 50 psi, temperatura do vaporizador a 350°C, o fluxo de gás N₂ de secagem a 5 ml min⁻¹ e 350°C, a tensão capilar (tubo de transferência de íons) de -4 kV e corrente de +5 µA. Para a determinação dos

índices TEX₈₆ e BIT, o detector-MS foi programado para o SIM dos seguintes íons (M+H)⁺: m/z 1302,3 (GDGT - 0), 1300,3 (GDGT - 1), 1298,3 (GDGT - 2), 1296,3 (GDGT - 3), 1292,3 (GDGT - 4 + 4' / + crenarqueol regioisômero), 1050 (GDGT - III), 1036 (GDGT - II), 1022 (GDGT - I) e 744 (padrão C₄₆), com um tempo de permanência de 67 ms por íon.

Para a determinação dos índices MBT' e CBT, os seguintes íons (M+H)⁺ foram analisados no modo SIM: m/z 1292,3 (GDGT - 4 + 4' / crenarqueol + regioisômero), 1050 (GDGT - III), 1048 (GDGT - IIIa), 1046 (GDGT - IIIb), 1036 (GDGT - II), 1034 (GDGT - IIa), 1032 (GDGT - IIb), 1022 (GDGT - I), 1020 (GDGT - Ia), 1018 (GDGT - Ib) e 744 (padrão C₄₆), com um tempo de permanência de 63 ms por íon.

A separação dos GDGTs individuais foi realizada em uma coluna ciano Grace Prevail (3 µm, 150 mm x 2,1 milímetros) mantida a 30°C. Após a injeção da amostra (20 µL) e eluição isocrática de 5 minutos com a fase móvel A (n-hexano / isopropanol / clorofórmio; 98: 1: 1) a um fluxo de 0,2 ml min⁻¹, a proporção da fase móvel B (n-hexano / isopropanol / clorofórmio; 89: 10: 1) foi aumentada linearmente para 10% dentro de 20 min, e em seguida a 100% nos 10 minutos seguintes. Após 7 min e antes da análise da amostra seguinte, a coluna foi limpa em um processo de retrolavagem durante 5 min a um fluxo de 0,6 ml min⁻¹, e reequilibrada com o solvente A (10 min, fluxo de 0,2 ml min⁻¹). A concentração dos compostos foi calculada através do fator de resposta obtido através das áreas do padrão C₄₆ e dos compostos de interesse, e a massa de sedimento extraída.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos para todos os parâmetros avaliados no presente estudo estão apresentados nas Tabelas I a III do Apêndice.

A discussão será dividida em três partes. Primeiro, será discutido a variação da contribuição terrígena ao longo do tempo, e sua correlação com as mudanças no regime de precipitação do continente adjacente. Depois serão discutidas as mudanças na temperatura da superfície do mar e na temperatura média do ar. E por fim, será abordado a variação dos dados obtidos no presente trabalho ao longo dos principais eventos climáticos do Holoceno Tardio (a Pequena Era do Gelo e a Anomalia Climática Medieval).

5.1. Modelo de Idade

A fim de se obter um modelo de idade que melhor representasse o Holoceno Tardio, foi realizada a análise conjunta dos métodos de ^{210}Pb e de ^{14}C . A Figura 7 apresenta o perfil vertical do ^{210}Pb nos primeiros 100 cm do testemunho. A taxa de sedimentação do ^{210}Pb , obtida através do método CIC, foi de $0,54 \text{ cm ano}^{-1}$. O valor de taxa de sedimentação obtida para o ^{14}C foi de $0,23 \text{ cm ano}^{-1}$. A taxa de sedimentação do ^{14}C foi obtida através da regressão linear entre a profundidade do testemunho (100 a 396 cm) e os valores de idade calibrada do ^{14}C (Figura 8).

Figura 7: Valores de atividade do ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) e CIC obtidos para o testemunho NAP61. CIC = *Constante Inicial Concentration*.

Figura 8: Regressão linear entre a profundidade e os valores de idade ^{14}C calibradas obtidas para o testemunho NAP61.

O modelo de idade do testemunho NAP61 foi então estimado a partir das taxas de sedimentação do ^{210}Pb e do ^{14}C (Figura 9). Segundo o modelo de idade obtido, o testemunho NAP61 cobre os últimos 1500 anos, que corresponde ao período histórico entre 530 e 2006 DC. Esta análise em conjunto dos métodos de ^{210}Pb e de ^{14}C também foi utilizada por Fleury *et al.* 2015, em um trabalho que relata as mudanças na produtividade marinha durante o último milênio, na região do Sistema de Ressugência do Peru.

Figura 9: Variação da idade pela profundidade ao longo do testemunho NAP61. Linha vermelha = idade estimada utilizando o método do ^{210}Pb ; Linha preta – idade estimada utilizando o método do ^{14}C .

5.2. Variação da contribuição terrígena ao longo dos últimos 1500 anos

A seguir serão discutidos os dados composicionais do sedimento (granulometria, carbono orgânico total e a razão isotópica do carbono orgânico total) e os marcadores terrígenos (Fe/Ca, Ti/Ca, soma dos *n*-alcanos de cadeia longo e *br*-GDGTs) e seus índices (TAR, IPC e BIT).

O teor de lama do testemunho NAP61 variou entre 28% e 63%. O período entre 530 e 1400 é caracterizado por valores relativamente mais baixos dos teores de lama com baixa variação entre os valores obtidos (Figura 9). A partir de 1400, há uma maior variabilidade nos valores de lama, provavelmente devido a alguma mudança na hidrodinâmica local. Entre 1400 e 1600 é possível observar também valores relativamente mais elevados deste parâmetro, sendo o período entre 1400 e 1700 caracterizado pelos maiores valores de porcentagem de lama.

Os teores de carbono orgânico total variaram entre 0,2 % e 1,6 %, e apresentaram um valor médio de 0,64 %. No geral, os valores de COT apresentaram uma tendência de aumento entre 800 e 1800 (Figura 8), com uma diminuição nos períodos entre 1800 e 2006.

Figura 10: Variação dos parâmetros sedimentares: porcentagem de sedimentos finos (Lama = silte + argila); carbono orgânico total (COT); razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$).

Os teores de nitrogênio total variaram entre 0,08% e 0,17%. A relação entre os teores de COT e nitrogênio total presentes na amostra, pode indicar se o nitrogênio orgânico é predominante. A falta de uma correlação linear positiva entre os dados é um indicativo da predominância da fração inorgânica do nitrogênio. Através da Figura 9, é possível observar que apesar de ambos os parâmetros apresentarem uma correlação positiva e significativa ($p < 0,05$), apenas uma pequena parcela da variação dos dados do nitrogênio total pode ser explicada pelo carbono orgânico total ($R^2 = 0,1087$), o que indica que o nitrogênio presente nas amostras é predominantemente inorgânico. Dessa forma, o uso da razão C/N para verificar a origem da matéria orgânica no sedimento não pode ser usada.

Figura 11: Correlação linear entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre $-23,9\text{‰}$ e $-21,0\text{‰}$, apresentando um valor médio de $-22,4\text{‰}$. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ característicos de matéria orgânica sedimentar terrestre geralmente variam em torno de -27‰ (plantas C_3) e -14‰ (plantas C_4) (O'Leary, 1988), enquanto que a matéria orgânica sedimentar marinha possui valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -20‰ e -22‰ (Meyers, 1994). Os valores obtidos mostram que o carbono orgânico presente no testemunho NAP61 é composto principalmente por fontes marinhas.

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ variaram entre $4,1\text{‰}$ e $7,7\text{‰}$. A presença de nitrogênio inorgânico pode alterar além dos valores de C/N também os de $\delta^{15}\text{N}$ da matéria orgânica sedimentar (Freudenthal *et al.*, 2001; Hu *et al.*, 2014; Meyers, 1997). Valores da razão isotópica do nitrogênio inorgânico são significativamente menores do que os valores de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrogênio orgânico (Freudenthal *et al.*, 2001).

Sendo assim, é possível que a assinatura isotópica do nitrogênio, seja mais um indicativo da disponibilidade e utilização do nitrato da superfície do que da fonte de matéria orgânica (Hu *et al.*, 2014), logo, para este trabalho, os valores de nitrogênio total, da razão C/N e da razão isotópica do nitrogênio não serão utilizados, considerando-se apenas os valores do carbono orgânico total e da razão isotópica do carbono.

Os valores das razões Fe/Ca e Ti/Ca variaram entre 1,64 e 15,0, e entre 0,05 e 0,86, respectivamente. A somatória do *n*-alcanos terrígenos (Terr_*n*-Alc) foi obtida através da soma das concentrações dos *n*-alcanos *n*- C_{27} , *n*- C_{29} e *n*- C_{31} , os quais são os mais abundantes em folhas de plantas superiores (Brassel *et al.*, 1986). A concentração dos Terr_*n*-Alc variou entre 598 e 2089 ng g^{-1} . A concentração dos GDGTs terrígenos foi obtida através do somatório de todas as concentrações dos GDGTs ramificados (Ia, Ib, Ic, IIa, IIb, IIc, IIIa, IIIb e IIIc) e variaram entre 189 e 950

ng g⁻¹. A concentração dos *n*-alcanos de origem marinha (Mar_*n*-Alc), obtida através da soma dos *n*-alcanos *n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉, variou entre 15 e 129 ng g⁻¹.

Através da Figura 10, é possível observar que os marcadores terrígenos apresentam um padrão de variação ao longo do tempo bem similar. Estes marcadores também apresentaram uma correlação positiva e significativa ($r = 0,36$; $p < 0,05$) entre si, o que indica que eles possuem a mesma origem para o ambiente marinho, provavelmente matéria orgânica terrígena via drenagem continental. Marcadores terrígenos, tais como os *n*-alcanos de cadeia longa, os br-GDGTs e os metais Fe e Ti, são importantes ferramentas que auxiliam no entendimento das mudanças da contribuição de material terrígeno para regiões costeiras (Govin *et al.*, 2012; Shintani *et al.*, 2011).

A drenagem e a erosão continental estão entre os principais meios de transporte desses compostos para o ambiente marinho (Hopmans *et al.*, 2004; Pancost e Boot, 2004). Mudanças nos regimes de ventos e precipitação ao longo do tempo alteram os mecanismos de transporte de material terrígeno para regiões costeiras e podem refletir variações na intensidade da drenagem e erosão continental em função (Pancost e Boot, 2004).

Figura 12: Variação dos marcadores terrígenos ao longo do testemunho NAP61. Terr_n-Alc = somatório dos *n*-alcanos terrígenos (*n*-C₂₇ + *n*-C₂₉ + *n*-C₃₁); br-GDGTs = somatório dos GDGTs terrígenos (Ia + Ib + Ic + IIa + IIb + IIc + IIIa + IIIb + IIIc).

A razão Terrígeno/Aquático (TAR) variou entre 5,3 e 58,7. Valores de TAR maiores que 1,0 indicam uma maior contribuição de *n*-alcanos terrestres, enquanto que valores de TAR menores que 1,0 refletem a predominância de *n*-alcanos de origem marinha (Bianchi e Canuel, 2011). Sendo assim, os valores de TAR obtidos no presente estudo são um indício de uma predominância de *n*-alcanos de origem terrígena. Este índice apresentou uma tendência geral de diminuição a partir de 800 DC (Figura 11). A partir deste período também é possível observar um aumento na concentração dos *n*-alcanos marinhos, o que indica que a diminuição nos valores de TAR a partir de 800 DC pode estar relacionado à um aumento na produtividade marinha e não à uma redução na contribuição terrígena.

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) variou entre 2,0 e 6,4. Além de indicar se a fonte da matéria orgânica é preferencialmente terrígena, o IPC também pode ser utilizado como *proxy* do grau de preservação da matéria orgânica sedimentar. Isto porque, valores de IPC tendem a diminuir ao longo do tempo devido a degradação da matéria orgânica sedimentar pela atividade bacteriana. Valores de IPC maiores que 2,0 indicam pouca ou nenhuma alteração diagenética na assinatura dos *n*-alcanos (Ortiz *et al.*, 2013). O testemunho NAP61 não apresentou valores de IPC abaixo de 2. Observa-se também uma tendência de aumento deste índice com o aumento da idade, o que é mais um indício da preservação do sinal dos *n*-alcanos terrígenos.

Os valores do índice BIT (*Brached and Isoprenoid Tetraether*) variaram entre 0,12 e 0,28. Este índice é amplamente utilizado como marcador da contribuição relativa da matéria orgânica oriunda do solo para a matéria orgânica total presente no ambiente costeiro (Hopmans *et al.*, 2004). Segundo Schouten *et al.* (2013), valores de BIT maiores que 0,80 são um indicativo de uma maior contribuição

terrígena, enquanto que valores menores que 0,20, indicam uma maior contribuição marinha. Os valores de BIT obtidos neste estudo indicam uma elevada contribuição de crenarqueol para a matéria orgânica presente na Plataforma Continental de São Sebastião.

Figura 13: Variação dos índices de fonte de matéria orgânica longo do testemunho NAP61. IPC = Índice Preferencial de Carbono; TAR = razão terrígeno/marinho; BIT = razão entre os br-GDGTs (solo) e os iso-GDGTs (marinhos); Mar_n-Alc = somatório dos *n*-alcanos marinhos ($nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}$).

A avaliação da variação desses parâmetros ao longo do testemunho NAP61 permitiu a identificação de diferentes períodos com características distintas de contribuição de material terrígeno para a plataforma continental de São Sebastião como mostra a Figura 12.

Figura 14: Variação dos *proxies* geoquímicos ao longo dos diferentes períodos identificados no testemunho NAP61. Linhas tracejadas marcam o limite entre cada período.

A ausência de grandes bacias de drenagem na região da área de estudo faz com que o regime pluviométrico seja a principal fonte de material de origem continental para a costa (Mahiques et al., 1999). Portanto, o aumento ou a diminuição dos valores dos marcadores terrígenos, observadas ao longo do testemunho NAP61, podem estar relacionados às mudanças no regime de precipitação do continente adjacente.

Os períodos entre 530 e 1050, 1200 e 1460, e 1600 e 1900 são caracterizados por valores mais elevados desses marcadores terrígenos. Estes períodos também apresentam valores relativamente mais elevados de COT e mais baixos da razão isotópica do carbono orgânico. É possível também observar um aumento da razão isotópica do carbono orgânico total e uma diminuição do TAR a partir de 800 DC, provavelmente em função de um aumento da produtividade marinha.

Os valores mais elevados dos marcadores terrígenos durante este período provavelmente estão relacionados à um aumento da drenagem continental, evidenciando assim períodos de maior precipitação no continente adjacente. O aumento da drenagem continental pode também ter colaborado com aumento da produtividade marinha a partir de 800 DC. Uma maior produtividade marinha e entrada de matéria orgânica terrígena, por sua vez, podem ter contribuído para o aumento dos valores de COT.

Uma das principais feições climáticas responsável por grande parte da precipitação na região Sudeste brasileira é a Zona de Convergência do Atlântico Sul, caracterizada como uma banda de nebulosidade e precipitação com orientação noroeste-sudeste, que se estende desde a Amazônia até o Sudeste brasileiro e, frequentemente, sobre o Oceano Atlântico Subtropical (Carvalho e Jones, 2009).

A ZCAS corresponde a uma das principais feições do Sistema de Monções Sul Americano, e é uma importante característica da circulação de verão na América do Sul, sendo extremamente importante para a estação chuvosa do sudeste do Brasil (Reboita *et al.*, 2010). O aumento dos marcadores terrígenos durante estes períodos pode, portanto, estar relacionado à intensificação da ZCAS, resultando assim em uma maior drenagem continental na região de estudo.

Em escalas de tempo interanual a decadal, padrões de anomalia de temperatura do Oceano Atlântico Sul tem desempenhado um papel importante na variabilidade do SMSA (Wainer *et al.*, 2014). O dipolo de temperatura entre o Atlântico Nordeste e o Atlântico Sudoeste pode influenciar na variabilidade da precipitação ao longo da América do Sul (Wainer *et al.*, 2014). Este dipolo representa o modo dominante de variabilidade da TSM do Oceano Atlântico Sul, sendo modulado por mudanças na posição e intensidade da Alta Subtropical do Atlântico Sul. Segundo Wainer *et al.* (2014), um dipolo positivo está associado a TSM mais quentes no Atlântico Sudoeste e TSM mais frias no Atlântico Nordeste.

Temperaturas mais elevadas no Atlântico Sudoeste resultam em uma maior evaporação nesta região, e em um consequente aumento do transporte de umidade pelo ASAS para o Sul e Sudeste do Brasil, resultando assim em condições de maior umidade nessas regiões (Wainer *et al.*, 2014). 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).

O aumento da TSM no Atlântico Sul Equatorial, por sua vez, resultaria no deslocamento da Zona de Convergência Intertropical mais para o Sul, elevando assim o transporte de umidade para a bacia Amazônica em função do fortalecimento

dos ventos alísios de NE (Zhang e Delworth, 2005), 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 Sistema de Monções Sul Americano, que se desenvolve com o aumento da convecção sobre o noroeste da bacia Amazônica e avança para a região Sudeste do Brasil através da Zona de Convergência do Atlântico Sul (Gan *et al.*, 2009).

As concentrações mais elevadas dos marcadores terrígenos observadas durante estes períodos, são portanto um indicativo de um aumento na drenagem e erosão continental, provavelmente em função de uma maior precipitação no continente adjacente. Uma provável intensificação da ZCAS pode ter contribuído para este aumento da precipitação na região da área de estudo. Anomalias positivas de TSM no Atlântico Sul podem ter contribuído para o deslocamento mais ao sul da ZCIT e do ASAS. Ambos, por sua vez, podem ter contribuído para uma maior atividade da ZCAS, visto que a mesma pode ser influenciada pela confluência entre os ventos de nordeste da Alta Subtropical do Atlântico Sul (que transportam umidade e calor do Oceano Atlântico para o interior do Brasil), e pelos jatos de baixos níveis a leste dos Andes (que transportam umidade e calor da região amazônica para o sudeste da América do Sul) (Reboita *et al.*, 2010).

Os períodos entre 1050 e 1200, 1400 e 1600, e 1900 e 2006 são caracterizados por valores mais baixos dos br-GDGTs, dos *n*-alcanos terrígenos e das razões Fe/Ca e Ti/Ca, e valores mais elevados da razão isotópica do carbono orgânico total. A diminuição na concentração dos marcadores terrígenos durante estes períodos, são um indício de uma redução na drenagem continental. Estes

períodos também apresentam uma redução nos valores de COT, provavelmente em função da menor contribuição de matéria orgânica terrígena.

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 mais para o norte, ocasionando um enfraquecimento dos ventos alísios de NE, o que por sua vez acarretaria em um menor transporte de umidade para a Bacia Amazônica. Uma menor precipitação na Bacia Amazônica, faria com que houvesse um enfraquecimento do Sistema de Monções Sul Americano e, consequentemente da Zona de Convergência do Atlântico Sul (Chiessi *et al.*, 2009; Vuille *et al.*, 2012), contribuindo assim com uma redução da precipitação na região de estudo.

Sendo assim, esta diminuição na concentração dos marcadores terrígenos observadas nos períodos entre 1050 e 1200, 1400 e 1600, e 1900 e 2006 pode ser um indicativo de uma diminuição no volume de chuvas na região Sudeste, provavelmente em função de um menor transporte de umidade pelo ASAS e uma menor influência da ZCAS.

5.3. Temperatura da Superfície do Mar e Temperatura Média do Ar

A temperatura média do ar obtida através dos índices MBT'/CBT, calculado utilizando os br-GDGTs, variou entre 12,5 °C e 15,3 °C, apresentando um valor médio de 14 °C. Atualmente, a temperatura média do ar para a região de São

Sebastião varia entre 19,7 °C (inverno) e 26,3 °C (verão) (CLIMATE-DATA.ORG), valores os quais são aproximadamente 10 °C acima dos obtidos através dos GDGTs. Estudos de calibração tem demonstrado que diversos fatores podem influenciar nos valores de temperatura média do ar estimados através do GDGTs terrígenos (Peterse *et al.*, 2009; Sachi *et al.*, 2014; Zell *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2011).

A distribuição dos br-GDGTs no ambiente marinho, por exemplo, pode ser alterada em função de processos de produção *in situ* e de degradação desses compostos, o que por sua vez resultaria em erros na paleotemperatura média do ar obtida através dos índices MBT'/CBT (Peterse *et al.*, 2009; Sachi *et al.*, 2014; Zell *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2011). Além disso, alguns estudos tem demonstrado que são necessárias calibrações regionais do MBT'/CBT para a obtenção de valores mais precisos de TMA (Bendle *et al.*, 2010).

Segundo Peterse *et al.*, (2009), o *proxy* MBT'/CBT só deve ser utilizado em sedimentos marinhos sob uma forte influencia terrígena e, portanto, que apresentem valores de BIT elevados. Weijers *et al.* (2014) propôs um valor limite de BIT maior ou igual a 0,10 para a utilização do MBT'/CBT como *proxy* de paleotemperatura continental. Os valores de BIT obtidos neste estudo foram todos superiores a 0,10 e, portanto, os br-GDGTs obtidos na região de estudo podem ser utilizados no cálculo dos índices MBT' e CBT.

A presença de concentrações mais baixas dos br-GDGTs cíclicos obtidos neste estudo também é outro indicativo da origem terrígena dos GDGTs ramificados encontrados na plataforma continental de São Sebastião. Isto porque, o número de anéis de ciclopentano presente nos br-GDGTs está diretamente relacionado ao pH do solo (Weijers *et al.*, 2007). Portanto, um aumento na concentração de br-GDGTs cíclicos está geralmente associado a produção destes compostos no ambiente

marinho, visto que o pH dos oceanos é mais elevado que o pH de solos (*Peterse et al.*, 2009; *Zell et al.*, 2014; *Zhu et al.*, 2011). A baixa proporção relativa dos GDGTs ramificados cíclicos, observados no presente estudo, são, portanto, mais um indicativo da origem terrígena desses compostos.

Adicionalmente, os br-GDGTs e os *n*-alcanos terrígenos obtidos neste estudo apresentaram um padrão semelhante de variação ao longo do tempo, o que é um indicativo que ambos os *proxies* possuem a mesma origem, provavelmente, ambos são transportados para a plataforma continental interna e média de São Sebastião através da drenagem continental. Isto significa que os processos de produção *in situ* e degradação não podem explicar a diferença na temperatura obtida através do MBT'/CBT. Outra possibilidade seria a presença da Serra do Mar próxima a costa (*Mahiques et al.*, 1999), contribuindo assim com o solo que entra na região costeira de São Sebastião. Isto explicaria os valores mais baixos de temperatura, uma vez que a temperatura média anual da Serra do Mar varia entre 14 °C e 18 °C (*Nunes et al.*, 2009).

Devido a falta de uma calibração dos índices MBT'/CBT para a região de estudo, o presente trabalho optou por considerar somente a variação da temperatura média do ar ao longo do tempo, e não o seu valor absoluto.

A temperatura da superfície do mar estimada através das alquenonas (TSM_U^{k'}₃₇) variou entre 22,9 °C e 26,5 °C, com um valor médio de 25,4 °C. Já a temperatura obtida através dos GDGTs (Temp_TEX^H₈₆) variou entre 15,9 °C e 20,4 °C, com um valor médio de 17,2 °C. É possível observar que os valores de TSM obtidos através do índice U^{k'}₃₇ foram mais elevados que os valores obtidos através do índice TEX^H₈₆.

Diferenças entre $U^{k'_{37}}$ e $TEX^{H_{86}}$ podem estar relacionadas a diferenças sazonais na produtividade dos organismos, ou devido a preferência de cada organismo por habitats com profundidades diferentes (Chen *et al.*, 2014). Huguet *et al.* (2007) observaram que a Thaumarchaeota é encontrada preferencialmente em águas subsuperficiais, abaixo da zona eufótica de máxima produtividade. Muito provavelmente porque, alguns grupos de Thaumarchaeota são compostos por organismos nitrificantes, e abaixo da zona eufótica de máxima produtividade encontra-se a zona de nível máximo de amônia (Rommerskirchen *et al.*, 2011).

Lopes dos Santos e colaboradores (2010) também observaram uma diferença nos valores de $TSM_{U^{k'_{37}}}$ e $Temp_{TEX^{H_{86}}}$ obtidos em um testemunho coletado na Plataforma Continental Nordeste da África. Segundo os autores, os valores de temperatura da superfície do mar obtidos através das alquenonas se aproximavam dos valores de TSM média anual, enquanto que os valores obtidos através dos iso-GDGTs apresentavam temperaturas próximas ou um pouco menores que a temperatura da termoclina, localizada em torno de 30 m de profundidade (Lopes dos Santos *et al.*, 2010).

Segundo Rommerskirchen *et al.* (2011), valores de temperatura obtidos através do $TEX^{H_{86}}$ podem não estar refletindo a temperatura da superfície do mar, e sim valores de temperatura de subsuperfície, uma vez que as arqueas marinhas responsáveis por sintetizar os iso-GDGTs (Thaumarchaeota) não são capazes competir com o fitoplâncton por nutrientes.

A Figura 13 mostra o valor de $TSM_{U^{k'_{37}}}$ e $Temp_{TEX^{H_{86}}}$, obtidas em amostras de sedimento superficial coletado em diferentes profundidades da Plataforma Continental Sudeste. É possível observar visualmente que a medida em

que em locais de maior profundidade os índices $U^{k'_{37}}$ e $TEX^{H_{86}}$ passam a apresentar uma menor diferença entre seus valores de temperaturas.

Figura 15: Valores de temperatura obtidos através dos índices $U^{k'_{37}}$ e $TEX^{H_{86}}$ para amostras de sedimento superficial de diferentes profundidades da Plataforma Continental Sudeste.

De acordo com Chen *et al.* (2014), regiões de ressurgência podem apresentar uma maior diferença entre os valores de $U^{k'_{37}}$ e $TEX^{H_{86}}$, pois a água de ressurgência pode transportar células de arqueas que tiveram a sua origem em águas subsuperficiais e, portanto, refletem temperaturas mais baixas que as haptofíceas.

Rommerskirchen *et al.* (2011) também observaram uma diferença entre ambos os proxies em regiões de ressurgência. Também foi observado que a medida em que se afastavam da região de ressurgência costeira, a diferença de temperatura obtida através de ambos os índices se tornava menor. Segundo os autores, valores de $TSM_{U^{k'_{37}}}$ refletem as águas superficiais mais quentes da zona eufótica, enquanto que as de $Temp_{TEX^{H_{86}}}$ refletem águas subsuperficiais mais frias.

Durante o verão austral, devido a predominância de ventos do quadrante E-NE, a ACAS avança sobre as áreas costeiras levando ao deslocamento da Água Costeira em direção ao oceano aberto (Mahiques *et al.*, 1999). No inverno, a direção predominante dos ventos passa a ser de SW o que faz com que a ACAS se retraia em direção à quebra da plataforma, enquanto a Água Tropical passa a ocupar a maior parte da plataforma (Mahiques *et al.*, 1999).

Segundo Castro (2014), uma das características da plataforma continental média de São Paulo é a alta estratificação devido à presença da ACAS. Na superfície a TSM varia entre 22 °C e 24 °C, e no fundo os valores de temperatura variam entre 14 °C e 15 °C. Já a termoclina possui valores de temperatura que variam entre 18 °C e 22 °C (Castro, 1996).

A diferença entre os valores de TSM_ $U^{k'}_{37}$ e Temp_ $TEX^{H_{86}}$ podem então estar relacionada a diferença de profundidade na coluna d'água em que se encontram as Haptofíceas e as Thaumarchaeota, que sintetizam as alquenonas e os GDGTs, respectivamente. Como a temperatura média da superfície do mar varia entre 22° e 24 °C (Castro, 1996) os valores se assemelham aos obtidos através do índice $U^{k'}_{37}$, enquanto os valores obtidos através do $TEX^{H_{86}}$ se aproximam aos valores da termoclina (18° – 22 °C) (Castro, 1996). Portanto, no presente trabalho, os valores de temperatura obtidos através do índice $TEX^{H_{86}}$ serão considerados como valores de temperatura de águas subsuperficiais.

A Figura 14 abaixo mostra a variação da TSM, determinada através dos índices $U^{k'}_{37}$ (TSM_ $U^{k'}_{37}$) e $TEX^{H_{86}}$ (Temp_ $TEX^{H_{86}}$), e da temperatura média do ar (TMA) determinada através do índice MBT'/CBT.

Figura 16: Variação da temperatura da superfície do mar determinada através das alquenonas e dos isoGDGTs (TSM_UK'₃₇ e Temp_TEX^H₈₆, respectivamente); e variação da temperatura média do ar (TMA), determinada através dos brGDGTs.

Os valores de temperatura obtidos através dos índices $U^{k'}_{37}$ e $TEX^{H_{86}}$ permitiram identificar as mudanças na temperatura da superfície do mar ($TSM_U^{k'}_{37}$) e das águas subsuperficiais ($Temp_TEX^{H_{86}}$) ao longo dos últimos 1500 anos. A diferença entre os valores de $TSM_U^{k'}_{37}$ e $Temp_TEX^{H_{86}}$ é um indicativo de que, apesar das mudanças ao longo do tempo na TSM e nas águas subsuperficiais, a coluna d'água se manteve estratificada ao longo de todo o período estudado.

Entre 530 e 1200 DC é possível observar os valores mais elevados de $TSM_U^{k'}_{37}$ e valores mais baixos de $Temp_TEX^{H_{86}}$. Cordeiro et al. (2014), comparou valores de TSM obtidos através do índice $U^{k'}_{37}$ com valores de TSM extraídos do World Ocean Atlas, para a região de Cabo Frio. Segundo os autores, os valores de temperatura obtidos através das alquenonas, para a plataforma continental interna e média daquela região, possuem um sinal sazonal, refletindo melhor os valores médios de TSM de inverno/primavera ao invés dos valores médios anuais. Segundo os autores, isto indica que os dados de TSM obtidos nessas regiões provavelmente refletem condições locais, tais como mudanças na intensidade dos eventos de ressurgência costeira e na dinâmica de massa d'água (Cordeiro et al., 2014).

Sendo assim, os valores mais elevados de $TSM_U^{k'}_{37}$ observados no período entre 530 e 1200 pode ser um indicativo do domínio da Água Tropical em grande parte da plataforma continental, provavelmente devido a uma predominância de ventos SW. A dinâmica de massas d'água que atua na plataforma continental interna e média de São Sebastião é influenciada pelo avanço e a retração da Água Central do Atlântico Sul. Quando a passagem de frentes frias na região se torna mais frequente e mais intensa, a direção predominante dos ventos passa a ser de SW, o que faz com que as águas mais quentes e oligotróficas da AT avancem sobre grande parte da plataforma continental, enquanto há uma retração da ACAS em

direção ao oceano (Castro-Filho *et al.*, 1987; Valentin *et al.*, 1987; Rodrigues e Lorenzzeti, 2001; Mahiques *et al.*, 2005).

Os valores mais baixos de Temp_TEX^H₈₆ observados no período entre 530 e 1200 podem ser um indicativo do domínio de uma massa d'água mais fria na subsuperfície, provavelmente a ACAS. A presença da ACAS nas regiões próximas à costa pode fazer com que a profundidade da termoclina varie entre 25 e 30 m, quando a mesma está próxima à costa, e entre 45 e 70 m quando a ACAS se afasta em direção ao talude (Cerdeira e Castro, 2013). Portanto, os valores de temperatura obtidos através dos GDGTs pode ser um indicativo do domínio da ACAS próxima ao fundo.

O período entre aproximadamente 1200 e 1900 passa a apresentar valores mais baixos de TSM_U^{K'}₃₇. Durante este período os valores de Temp_TEX^H₈₆ apresentam um aumento entre aproximadamente 1400 e 1700, quando então eles voltam a diminuir até aproximadamente 1800 DC. Entre aproximadamente 1800 e 1900 é possível observar uma queda mais abrupta da temperatura da superfície do mar. Os valores de TMA apresentam uma tendência de diminuição até aproximadamente 1430 DC, quando então voltam a apresentar uma tendência de aumento até aproximadamente 1800 DC.

A diminuição da TSM no período entre 1200 e 1900 pode estar relacionada à um aumento na frequência dos eventos de ressurgência. O processo de ressurgência na região ao Norte da Ilha de São Sebastião ocorre quando há predominância de ventos do quadrante NE, o que faz com que a ACAS avance sobre as áreas costeiras, levando ao deslocamento da Água Costeira em direção ao oceano aberto (Mahiques *et al.*, 1999).

Além disso, a ressurgência na região da plataforma continental média também é influenciada pela tensão de cisalhamento do vento e pelos vórtices induzidos pelo meandramento da Corrente do Brasil (Castelão e Barth, 2006; Castro, 2014). A tensão de cisalhamento do vento negativa gera um processo de divergência na superfície do oceano, ocasionando o bombeamento da ACAS para cima na coluna d'água (Castelão e Barth, 2006).

Segundo Cerda e Castro (2013), tal processo faz com que a termoclina assuma profundidades mais baixas na coluna d'água (entre 25 e 30 metros). O processo de bombeamento da ACAS para profundidades acima dos 30 m pode ter resultado em temperaturas mais altas na subsuperfície e mais frias na superfícies devido mistura das águas mais quentes presentes na superfície com as águas mais frias da Água Central do Atlântico Sul. Segundo Cerda e Castro (2013), durante os períodos em que a ACAS se encontra próxima a costa é possível ver uma mistura entre essa massa d'água e a AC nas regiões mais próximas à costa.

Venancio *et al.* (2016), compararam valores de TSM obtidos através da análise de $\delta^{18}\text{O}$ em duas espécies de foraminíferos que possuem profundidade de calcificação distintas (uma representativa de águas superficiais e outra de águas subsuperficiais). Os autores interpretaram a diminuição na diferença entre os valores de TSM de ambas as espécies como um sinal da redução da TSM em função da ressurgência da ACAS à profundidades acima de 30 m, e do aquecimento da camada da termoclina em função de sua posição mais rasa na coluna d'água (Venancio *et al.*, 2016).

O período entre 1900 e 2006 é marcado pelo aumento da TSM e da temperatura de subsuperfície. Provavelmente, os valores mais altos de TSM_U^k₃₇ indicam uma predominância da AT na plataforma continental média, e os valores mais

baixos de Temp_TEX^H₈₆ são um indicativo de uma menor influência na ACAS na região da plataforma continental média de São Sebastião.

O período a partir de 1850 é conhecido como Período Quente Atual (*Current Warm Period*), e corresponde a um período de aquecimento, onde grande parte das regiões do globo passaram a apresentar TSM e TMA mais altas (He *et al.*, 2014; Mann *et al.*, 1999). Este aumento da TSM a partir de 1960 também foi documentado em um trabalho realizado na Bacia de Cariaco (Black *et al.*, 2007). Segundo Black e colaboradores (2007), na média os valores TSM do século XX não são os mais elevados de todo o registro obtido para os últimos 800 anos, mas eles apresentam o maior aumento em magnitude, e mais rápida taxa de mudança ao longo do período por eles estudado. No presente estudo, apesar do aumento significativo da TSM a partir de 1900 DC, seus valores ainda são menores dos que observados no período entre 530 e 1200.

Os valores de temperatura média do ar, obtidos através dos índices MBT'/CBT, também apresentam variações ao longo dos últimos 1500 anos. O período entre 530 e 1300 é caracterizado por valores mais elevados de TMA, com uma redução desses valores entre aproximadamente 700 e 900.

O período entre 1300 e 1700 apresenta uma redução nos valores de TMA. Os valores mais baixos de todo o registro estão presente neste período, entre os anos de 1300 e 1500 aproximadamente. A partir de 1800 é possível observar uma tendência geral de aumento da TMA até o presente. Apesar desta tendência de aumento, este período é marcado por uma diminuição significativa da temperatura entre 1900 e 1960.

A Figura 15 a seguir compara os valores de TMA obtidos no presente estudo com um registro da irradiação solar total obtido por Bard e colaboradores (2000),

onde é possível observar os períodos de mínima irradiação solar total identificados como: Mínima de Oort, Mínima de Wolf, Mínima de Spörer e Mínima de Dalton. Os períodos de máxima irradiação solar total identificados como: Máxima Medieval e Máxima Moderna.

Figura 17: Comparação da variação da temperatura média do ar (TMA – presente trabalho), obtida através do índice MBT'/CBT, com a variação da irradiação solar total (IRS – Bard et al., 2000). O = Mínima de Oort; Med = Máxima Medieval; W = Mínima de Wolf; S = Mínima de Spörer; M = Mínima de Maunder; D = Mínima de Dalton; Mod = Máxima Moderna (He et al., 2014).

É possível observar que a variação da irradiação solar total, ao longo do Holoceno Tardio, parece ter influenciado na variação da TMA na região do continente adjacente próxima à Plataforma Continental de São Sebastião. O período caracterizado pelas valores mais baixos de TMA (1300 – 1500 DC) corresponde ao período de mínima de Spörer, que ocorreu entre aproximadamente 1460 e 1550. A diminuição da irradiação solar durante este período pode ter contribuído com a diminuição da TMA obtida para a região de estudo.

Já os períodos de TMA mais elevadas, como entre 900 e 1300, e 1960 e 2006, correspondem aos períodos da Máxima Medieval (1100 e 1250 DC) e da Máxima Moderna (1950 – presente) (He et al., 2014). Provavelmente o aumento da irradiação solar durante estes períodos pode ter colaborado com o aumento da TMA na região Sudeste do Brasil.

Embora a discussão dos registros da TSM e da entrada de material terrígeno tenha sido feita separadamente, no geral, foi possível observar que as mudanças observadas em ambos os parâmetros parecem estar relacionadas à mudanças no gradiente de temperatura entre os oceanos Atlântico Sul e Atlântico Norte, e às mudanças no regime de ventos predominantes. O aumento ou diminuição da TSM no Atlântico Sul pode influenciar no regime de chuvas das regiões Sul e Sudeste do Brasil através do transporte de umidade para essas regiões através do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul e através da posição da Zona de Convergência Intertropical.

O descolamento da ZCIT mais ao sul, o fortalecimento dos alísios de NE e a presença de TSM mais quentes no Atlântico Equatorial Sul podem ter contribuído com o aumento do transporte de umidade para a região de formação do SMSA e com isso ter acarretado na intensificação do SMSA/ZCAS. Um fortalecimento do

ASAS também contribuiria para uma maior atividade da ZCAS através da confluência entre os ventos de nordeste do ASAS (que transportam umidade e calor do oceano Atlântico para o interior do Brasil) e o jatos de baixos níveis a leste dos Andes (que transportam calor e umidade da região amazônica para o sudeste da América do Sul). O fortalecimento do ASAS também contribuiria com o fortalecimento dos ventos do quadrante de NE (Johns *et al.*, 1998), favorecendo assim a ocorrência de eventos de ressurgência na plataforma continental interna e média de São Sebastião, resultando assim em valores de TSM mais baixos.

5.4. Eventos Climáticos dos últimos 1500 anos

A Anomalia Climática Medieval (MCA – *Medieval Climate Anomaly*) e a Pequena Idade do Gelo (LIA – *Little Ice Age*) constituem os eventos de variabilidade climática mais conhecidos em escalas secular anos nos últimos 1500 anos (Sepúlveda *et al.*, 2009).

A Anomalia Climática Medieval ocorreu entre 950 e 1250 DC e é caracterizada como um período de temperaturas mais elevadas em grande parte do Hemisfério Norte (Mann *et al.*, 2009; Diaz *et al.*, 2011). Uma menor atividade vulcânica e elevada incidência solar estão entre os prováveis contribuintes para o aquecimento durante este período (Crowley, 2000). Além disso, acredita-se que a MCA representa um período longo de condições de La Niña e de fases positivas da Oscilação do Atlântico Norte (NAO – *North Atlantic Oscillation*) e da Oscilação Multidecadal do Atlântico (Diz *et al.*, 2011). Apesar de evidências mostrarem que esses modos de variabilidade foram ao menos responsáveis por parte da assinatura regional da MCA, as causas por trás da persistência mais longa dessas anomalias

de circulação, tanto por forçantes externas quanto por internas, ainda é incerta (Diz *et al.*, 2011).

A Figura 16 mostra a comparação entre os dados de GDGTs terrígenos e Fe/Ca do testemunho NAP61 com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ de um testemunho sedimentar de uma lagoa nos Andes peruanos (Pumacocha – 10,70 °S; 76,06 °W) (Bird *et al.*, 2011), e de espeleotemas de uma caverna no Estado de São Paulo (Cristais – 24° 34' 41'S; 48° 35' 00' W) (Vuille *et al.*, 2012).

Segundo Bird *et al.* (2011), os valores mais elevados de $\delta^{18}\text{O}$ observados em Pumacocha durante a MCA são um indício de uma menor precipitação na região dos Andes peruanos. Os autores relacionaram essa diminuição na precipitação com a desintensificação do Sistema de Monções Sul Americano. Tais condições também foram observadas em outros trabalhos realizados na região dos Andes (Apaéstegui *et al.*, 2014; Kanner *et al.*, 2013), no Nordeste brasileiro (Novello *et al.*, 2012) e na costa Uruguaia (Perez *et al.*, 2015).

Essa diminuição da intensidade do SMSA ocorreu em resposta à um posicionamento mais ao norte da ZCIT, em função de TSM mais altas no Atlântico Norte (Apaéstegui *et al.*, 2014; Kanner *et al.*, 2015; Perez *et al.*, 2015). Além disso, alguns trabalhos mostram indícios de que uma fase positiva de AMO pode levar a uma redução na intensidade do SMSA, 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).

Já dados obtidos através de um testemunho sedimentar coletado em um lago no Estado do Rio Grande do Norte apresentam indícios de condições mais úmidas nessa região durante a MCA (Vianna *et al.*, 2014). Segundo Vianna *et al.* (2014), o regime de precipitação desta região sofre influência direta da ZCIT e, portanto,

condições mais úmidas seriam um indicativo de uma ZCIT deslocada mais ao sul. Ainda segundo os autores, a diferença observada entre seus dados e os demais pode ser um indício de que a variação latitudinal da ZCIT durante a MCA tenha sido maior do que a esperada, podendo atingir uma posição mais ao sul durante o verão austral (Vianna *et al.*, 2014).

Figura 18: Comparação entre os dados de paleoprecipitação obtidos em espeleotemas coletadas na caverna Cristais no SE brasileiro (Vuille *et al.*, 2012), e em um testemunho sedimentar coletado na Lagoa de Pumacocha nos Andes Peruanos (Bird *et al.*, 2011) com os dados de TSM e br-GDGTs do testemunho NAP61.

Como mostra a Figura 17, os valores de br-GDGTs e da razão Fe/Ca obtidos no presente estudo apresentam uma tendência de diminuição ao longo do período que corresponde à MCA. A diminuição nos valores desses marcadores ocorre a partir de 1050 DC, e provavelmente está relacionada à diminuição no regime de chuvas no continente adjacente. Assim, como mostram os dados obtidos no presente estudo, registros de paleoprecipitação obtidos em espeleotemas coletados em uma caverna em Botuverá (SC) mostram que o período equivalente ao MCA não foi necessariamente caracterizado por condições mais secas nas regiões Sudeste e Sul do Brasil (Bernal *et al.*, 2016).

Uma posição mais ao norte da ZCIT e o consequente enfraquecimentos dos ventos alísios de NE ocasionariam um menor transporte de umidade para a bacia Amazônica, enfraquecendo assim o SMSA e, consequentemente, a ZCAS (Chiessi *et al.*, 2009; Vuille *et al.*, 2012). Tais mecanismos podem ter colaborado para a redução da precipitação na região de São Sebastião a partir de 1050 DC, indicando assim uma redução do sistema de chuvas mais tardia na região SE do Brasil.

Durante este período, também é possível observar valores de TSM mais elevados na região de estudo. Um provável fortalecimento dos ventos de SW durante este período pode ter contribuído com a presença da AT em grande parte da Plataforma Continental de São Sebastião, resultando assim em valores mais elevados de TSM durante este período. O enfraquecimento dos sistemas atmosféricos subtropicais permite a intrusão de frentes frias, às quais estão associadas aos ventos de SW (Piola *et al.*, 2008). O aumento da frequência de frentes frias pode ter ocorrido em função da predominância de condições semelhantes às de La Niña durante o MCA (Lessa *et al.*, 2016; Makou *et al.*, 2010), contribuindo assim para a permanência da AT na Plataforma Continental.

Outro evento de destaque nos últimos 1500 anos é a Pequena Idade do Gelo que ocorreu entre 1400 e 1700, e é caracterizada como um período de temperaturas mais baixas em grande parte do Hemisfério Norte (Mann *et al.*, 2009). A LIA corresponde ao mais recente de uma série de eventos de resfriamento que ocorreram ao longo de todo o Holoceno. Tais eventos são conhecidos na literatura como Eventos Bond e possuem uma periodicidade de aproximadamente 1500 anos (Bond *et al.*, 1997; Bond *et al.*, 2001).

Uma única forçante não seria suficiente para se compreender o complexo padrão espaço-temporal desses eventos. O processo apontado como o mais provável seria uma diminuição da incidência solar combinado a uma possível redução da circulação termohalina (Bond *et al.*, 2001; Wanner *et al.*, 2011). A LIA se correlaciona com uma série de mínima solar (Mínima de Maunder ~ 1645 – 1715 DC; Mínima de Dalton ~ 1790 – 1830 DC) e um período de elevada atividade vulcânica (Chambers *et al.*, 2014; Wanner *et al.*, 2011). Mais recentemente, Miller *et al.* (2012) atribuíram o início da LIA à um episódio de quatro grandes erupções vulcânicas ricas em enxofre que ocorreram ao longo de 50 anos.

Registros climáticos obtidos em diferentes regiões da América do Sul mostram a presença de condições mais úmidas durante a LIA (Apaéstegui *et al.*, 2014; Bernal *et al.*, 2016; Bird *et al.*, 2011; Kanner *et al.*, 2013; Perez *et al.*, 2015; Stríkis *et al.*, 2011). Através da Figura 17 é possível observar valores mais baixos de $\delta^{18}\text{O}$ nos registros obtidos em Pumacocha e em Cristais durante este período. Segundo os autores, esta redução nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ é um indicativo do fortalecimento do SMSA e da ZCAS (Bird *et al.*, 2011; Vuille *et al.*, 2012).

Atualmente, o gradiente latitudinal de TSM entre o Atlântico Equatorial Norte e Sul desempenha um papel importante na variabilidade da precipitação nas regiões

tropicais da América do Sul. Provavelmente este mecanismo também desempenhou um papel importante na variabilidade climática dessas regiões ao longo do Holoceno (Kanner *et al.*, 2013). Quando a ZCIT se encontra deslocada mais ao sul, o fortalecimento dos alísios de NE e a presença de TSM mais quentes no Atlântico Equatorial Sul podem aumentar o transporte de umidade para o continente e com isso ocasionar a intensificação do sistema de monções (Kanner *et al.*, 2013).

Através de dados de Ti e Fe obtidos na Bacia de Cariaco, Huag *et al.* (2001), demonstraram esse deslocamento mais ao sul da ZCIT durante a LIA. Simulações climáticas mostram que o esfriamento do Atlântico Norte durante a LIA pode ter resultado em uma intensificação dos alísios de nordestes como consequência de um reajuste na célula de Hadley, que se torna assimétrica devido a uma maior necessidade de transporte de calor para o norte, resultando assim em deslocamento da ZCIT mais para o sul (Broccoli *et al.*, 2006).

Vuille *et al* (2012) observaram esta relação entre a intensificação do SMSA e TSM mais baixas no Atlântico Norte. Segundo os autores, isto é um indício de que a posição da ZCIT é um importante modulador da intensidade do SMSA, em escala de tempo multidecadal a centenal, através da sua sensibilidade a variações de temperatura no Hemisfério Norte.

Os dados de GDGTs terrígenos e da razão Fe/Ca obtidos na plataforma continental de São Sebastião mostram que, durante a LIA, o aumento da entrada de material terrígeno na região ocorreu a partir de aproximadamente 1500, se mantendo até aproximadamente 1900 DC. Concentrações mais elevadas de br-GDGTs são um indício de uma maior entrada de matéria orgânica oriunda de solos no ambiente marinho, provavelmente em função de uma maior drenagem continental

(Hopmans *et al.*, 2004). Portanto, o aumento desses marcadores durante este período é um indicativo do aumento da precipitação na região de estudo.

Na região sudeste do Brasil grande parte do período chuvoso se concentra durante o verão/primavera (Nunes *et al.*, 2009). A ZCAS corresponde a uma das principais características da circulação de verão na América do Sul, sendo de extrema importância para a estação chuvosa do Sudeste brasileiro (Reboita *et al.*, 2010). Portanto a intensificação da SMSA e consequente da ZCAS durante a LIA pode ter contribuído para o aumento da precipitação na região de São Sebastião.

Os dados de TSM obtidos através das alqueionas mostram que durante a LIA, entre 1400 e aproximadamente 1650 DC a coluna d'água se encontrava mais homogênea, provavelmente em função de um aumento na frequência dos eventos de ressurgência. O movimento da ACAS em direção à costa ocorre quando há uma predominância de ventos alísios NE (Castro - Filho *et al.*, 1987). O aumento da TSM no Atlântico Sul também contribui para o deslocamento do ASAS mais ao sul, resultando assim em uma intensificação dos ventos do quadrante de NE (Johns *et al.*, 1998).

Souto *et al.* (2011) também observaram um aumento na frequência dos eventos de ressurgência durante a LIA na região de Cabo Frio. Segundo os autores, uma posição mais ao sul da ZCIT e do ASAS podem ter contribuído para a intensificação dos alísios de NE, e com isso favorecido a ocorrência de eventos de ressurgência. O mesmo mecanismo também pode ter contribuído para a presença da ACAS na plataforma continental interna de São Sebastião durante este período.

6. CONCLUSÕES

A análise dos marcadores geoquímicos (*n*-alcanos, alquenonas, GDGTs, Fe/Ca, Ti/Ca e $\delta^{13}\text{C}$) no testemunho NAP61 permitiu a identificação das mudanças paleoceanográficas e paleoclimáticas na região próxima a Ilha de São Sebastião, durante os últimos 1500 anos.

Foi possível observar mudanças na contribuição de material terrígeno para a região da Plataforma Continental Interna e Média de São Sebastião. Os períodos entre os anos 530 e 1050, 1200 e 1400, e 1600 e 1900 são caracterizados por uma maior contribuição terrígena, enquanto que os períodos entre 1050 e 1200, 1400 e 1600, e 1900 e 2006 apresentaram uma redução na entrada de material terrígeno.

O aumento ou a diminuição da contribuição de material terrígeno para as regiões costeiras estão relacionados às mudanças na drenagem e erosão continental e, portanto, podem representar períodos de maior ou menor precipitação, respectivamente. Variações ao longo do tempo no regime de precipitação da região Sudeste do Brasil parecem estar relacionadas ao dipolo de temperatura entre os Oceanos Atlântico Nordeste e Sudoeste, e às mudanças na intensidade da Zona de Convergência do Atlântico Sul.

Os valores de temperatura obtidos através do índice U^{K}_{37} se aproximam dos valores de temperatura da superfície do mar, enquanto que os valores de temperatura obtidos através do índice $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ se aproxima mais dos valores de temperatura de subsuperfície.

O período entre 530 e 1200 DC foi caracterizado pela presença de temperaturas da superfície do mar mais elevadas e temperaturas de subsuperfície mais baixas. O período entre 1200 e 1900 foi marcado redução da TSM e um aumento da temperatura de subsuperfície. Já o período entre 1900 e 2006

apresenta um aumento tanto da TSM quanto da temperatura de subsuperfície. A variação da TSM ao longo do tempo parece sofrer uma maior influência dos regimes de ventos, os quais são responsáveis por um aumento ou uma redução da frequência dos eventos de ressurgência. Já as mudanças nos valores de temperatura de subsuperfície parecem estar relacionadas com a entrada e saída da ACAS próxima às regiões costeiras, e com os processos de mistura na coluna d'água.

As variações na temperatura média do ar podem estar relacionadas com mudanças na irradiação solar total. O período representado pelos menores valores de TMA (1300 a 1500 DC) de todo o registro, coincide com o período de mínima solar conhecido como Spörer (1450 a 1550 DC). Já os períodos representados pelos valores mais elevados de TMA (900 a 1300, e 1960 a 2006 DC) correspondem aos períodos de máxima irradiação solar conhecidos como Máxima Medieval (1100 a 1250 DC) e Máxima Moderna (1950 – presente).

Ao avaliar a variação dos dados obtidos no presente estudo ao longo dos períodos correspondentes aos principais eventos climáticos dos últimos 1500 anos (Anomalia Climática Medieval e a Pequena Idade do Gelo), foi possível observar que:

- Durante a MCA, houve uma redução na entrada de material terrígeno na região de estudo a partir de 1050 DC. Durante a MCA, uma provável desintensificação da Zona de Convergência do Atlântico Sul, que corresponde a uma das principais responsáveis pela precipitação na região Sudeste do Brasil, durante este período pode ter contribuído para a redução da drenagem e erosão continental da região de estudo.

- Durante a LIA é houve um aumento da contribuição terrígena a partir de aproximadamente 1500 DC, que se manteve até aproximadamente 1900. Durante a LIA, o esfriamento do Atlântico Norte pode ter ocasionado um deslocamento mais ao sul da ZCIT, o que por sua vez, pode ter contribuído indiretamente para o fortalecimento do SMSA/ZCAS. O fortalecimentos da ZCAS durante este período pode então ter contribuído com o aumento da precipitação na região de Sudeste do Brasil.

No geral, foi possível observar que o gradiente de TSM entre o Oceano Atlântico Norte e o Atlântico Sul parece desempenhar um papel importante desencadeando ou amplificando as mudanças climáticas observados nos trópicos. Este dipolo de temperatura pode ocasionar mudanças na posição da Zona de Convergência Intertropical e no regime de ventos predominantes, que por sua vez irão influenciar, direta e indiretamente, nas mudanças na circulação marinha de superfície e no regime de chuvas da região.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-KASSIM, T. A. T; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt: I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, p. 135-158, 1996.
- ALTABET, M. A.; FRANCOIS, R. Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface ocean nitrate utilization. **Global Biogeochemical Cycles**, v.8, p.103-116, 1994.
- ALVES, L. M.; MARENGO, J. A.; CAMARGO JÚNIOR, H.; CASTRO, C. Início da estação chuvosa na região Sudeste do Brasil: parte I – estudos observacionais. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 20, n. 3, p. 385-394, 2005.

AMO, M.; MINAGAWA, M. Sedimentary record of marine and terrigenous organic matter delivery to the Shatsky Rise, western North Pacific, over the last 130 kyr. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1299-1312, 2003.

ÂNGULO, R. J. et al. Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. **Radiocarbon**, v.47, p.67-73, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Brasília, DF, 2003.

APAÉSTEGUI, J.; CRUZ, F. W.; SIFEDDINE, A.; VUILLE, M.; ESPINOZA, J. C.; GUYOT, L.; KHODRI, M.; STRIKIS, N.; SANTOS, R. V.; CHENG, H.; EDWARDS, L.; CARVALHO, E.; SANTINI, W. 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**, v.10, p. 1967-1981, 2014.

ARZ, H. W.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G. Correlates Millennial-Scale changes in surface hydrography and terrigenous sediment yield inferred from Last-Glacial marine deposits off Northeastern Brazil. **Quaternary Research**, v.50, p. 157-166, 1998.

ARZ, H. W.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G. The deglacial history of the western tropical Atlantic as inferred from high resolution stable isotope records off northeastern Brazil. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 167, p.105-117, 1999.

BAKER, P. A.; FRITZ, S. C. Nature and causes of quaternary climate variation of tropical South America. **Quaternary Science Reviews**, v. 124, p. 31-47, 2015.

BARD, E.; RAISBECK, G.; YIOU, F.; JOUZEL, J. Solar irradiance during the last 1200 years based on cosmogenic nuclides. **Tellus**, v.52, p. 985-992, 2000.

BARREIRO, M.; CHANG, P.; SARAVANAN, R. Variability of the South Atlantic Convergence Zone simulated by an atmospheric general circulation model. **Journal of Climate**, v. 15, n.7, p. 745-763, 2002.

BARREIRO, M.; CHANG, P.; SARAVANAN, R. Simulated precipitation responde to SST forcing and potential predictability in the region of the South Atlantic

Convergence Zone. **Climate Dynamics**, v.24, n.1, p. 105-114, 2005.

BENDLE, J. A. et al. Major changes in glacial and Holocene terrestrial temperatures and sources of organic recorded in the Amazon fan by tetraether lipids. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v.11, p.1525 - 2027, 2010.

BENTHIEN, A.; MÜLLER, P. J. Anomalously low alkenone temperatures caused by lateral particle and sediment transport in the Malvinas Current region, western Argentina Basin. **Deep-Sea Research I**, v. 47, p. 2369-2393, 2000.

BERNAL, J. P.; CRUZ, F. W.; STRIKIS, N. M.; WANG, X.; DEININGER, M.; CATUNDA, M. C. A.; ORTEGA-OBREGÓN, C.; CHENG, H., EDWARDS, R. L., AULER, A. S. High-resolution South American monsoon history recorded by a speleothem from Botuverá Cave, Brazil. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 450, p. 186-196, 2016.

BIANCHI, G. G.; McCABE, I. N. Holocene periodicity in North Atlantic climate and deep ocean flow south of Iceland. **Nature**, v. 397, p. 515-517, 1999.

BIANCHI, T. S.; CANUEL, E.A. **Chemical biomarkers in aquatic ecosystems**. New Jersey: Princeton University Press, 2011.

BIRD, B. W.; ABBOTT, M. B.; VUILLE, M.; RODBELL, D. T.; STANSELL, N. D.; ROSENMEIER, M. F. A 2,300 – year- long annually resolved record of the South American summer monsoon from the Peruvian Andes. **Proceedings of National Academy of Science**, v. 108, n. 21, p. 8583-8588, 2011a.

BLAAUW, M. Methods and code for “classical” age-modelling of radiocarbon sequences. **Quaternary Geochronology**, p.1-7, 2010.

BLACK, D. E.; ABAHAZI, M. A.; THUNELL, R. C.; KAPLAN, A.; TAPPA, E. J.; PETERSON, L. C. An 8 century tropical Atlantic SST record from the Cariaco Basin: baseline variability, twentieth century warming, and Atlantic hurricane frequency. **Paleoceanography**, v. 22, 2007.

BLAGA, C.I.; REICHART, G.J.; VISSERS E.W.; LOTTER, A.F.; ANSELMETTI, F.S.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Seasonal changes in glycerol dialkyl glycerol tetraether

concentrations and fluxes in a perialpine lake: Implications for the use of the TEX86 and BIT proxies. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.75, p.6416–6428, 2011.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 2, p. 352–359, 1996.

BOND, G. et al. A pervasive millennial-scale cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Times. **Science**, v. 278, p. 1257-1266, 1997.

BOND, G. et al. Persistent solar influence on North Atlantic climate during Holocene. **Science**, v. 296, p. 2130-2136, 2001.

BRADLEY, R. S. **Paleoclimatology: reconstructing climates of the Quaternary**. California: International Geophysics Series, 1999.

BRASSEL, S. C.; EGLINTON, G.; MARLOWE, I. T.; PFLAUMANN, U.; SARNTHEIN, M. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. **Nature**, v. 320, p. 129-133, 1986.

BRASSEL, S. C. Application of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. (Eds). **Organic Geochemistry: Principles and Applications**. New York: Plenum Press, 1993. p. 699-738.

BROCCOLI, A. J.; DAHL, K. A.; STOUFFER, R. J. Response of the ITCZ to northern Hemisphere cooling. **Geophysical Research Letters**, v. 33, 2006.

CANUEL, E. A.; RINGELBER, D. R.; GUCKERT, J. B.; RAU, G. H. 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, 1995.

CARVALHO, L. M. V.; JONES, C. Zona de Convergência do Atlântico Sul. 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, 2009. p. 95 - 109.

CASTELÃO, R. M.; BARTH, J. A. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: the importance of wind stress curl. **Geophysical Research Letters**, v. 33, 2006.

CASTRO, B. M. **Correntes e massas de água da Plataforma Continental Norte de São Paulo**. 1996. 248p. Tese (Livre-Docência) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

CASTRO, B. M. Summer/winter stratification variability in the central part of the South Brazil Bight. **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 15-23, 2014.

CASTRO-FILHO, B. M.; MIRANDA, L. B.; MIYAO, S. Y. 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, 1987.

CERDA, C.; CASTRO, B. M. Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf waters between São Sebastião (24°S) and Cabo de São Tomé (21°S). **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 5-14, 2014.

CITAC/EUROCHEM. **Guide to Quality in Analytical Chemistry: an aid to accreditation**. 2002.

CHAMBERS, F. M.; BRAIN, S. A.; MAUQUOY, D.; MCCARROL, J.; DALEY, T. The 'Little Ice Age' in the Southern Hemisphere in the context of the last 3000 years: peat-based proxy climate data from Tierra del Fuego. **The Holocene**, v. 24, n.12, p. 1649-1656, 2014.

CHEN, W.; MOHTADI, M.; SCHEFUß, E.; MOLLENHAUER, G. Organic-geochemical proxies of sea surface temperature in surface sediments of the tropical eastern Indian Ocean. **Deep Sea Research Part I Oceanography Research Papers**, v.88, p.17–29, 2014.

CHIANG, J. C. H. KUSHNIR, Y.; GIANNINI, A. Deconstructing Atlantic Intertropical Convergence Zone variability: influence of the local cross-equatorial sea surface temperature gradient and remote forcing from the eastern equatorial Pacific. **Journal of Geophysical Research**, v.107, 2002.

CHIESSE, C. M.; MULITZA, S.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G.; MARENGO, J. A. Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon. **Geophysical Research Letters**, v. 36, 2009.

CLARK JR, R. C.; BLUMER, M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and

sediment. **Limnol Oceanogr.**, v.12, n. 1, p. 79-87, 1967.

CLIMATE-DATA. Disponível em :< <http://pt.climate-data.org>>. Acesso em: 10 Jan. 2016.

CORDEIRO, L. G. M. S.; BELEM, A. L.; BOULOUBASSI, I.; RANGEL, B.; SIFEDDINE, A.; CAPILLA, R.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Reconstruction of southwestern Atlantic sea surface temperatures during the last century: Cabo Frio continental shelf (Brazil). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v.415, p. 225-232, 2014.

CROWLEY, T. J. et al. Causes of climate change over the past 1000 years. **Science**, v.289, p.270-277, 2000.

DENOUEX, G.; GARDINALI, P.; WADE, T. L. Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Selected Ion Monitoring (SIM) mode. **NOAA Technical Memorandum NOS ORCA**, n. 130, p. 129-139, 1998.

DIAZ, H. F.; TRIGO, R.; HUGHES, M. K.; MANN, M. E.; XOPLAKI, E.; BARRIOPEDRO, D. Spatial and temporal characteristics of climate in Medieval times revisited. **American Meteorological Society**, p.1487-1500, 2011.

DRUMOND, A.; NIETO, R.; GIMENO, L.; AMBRIZZI, T. A Lagrangian identification of major sources of moisture over Central Brazil and La Plata Basin. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, 2008.

EGLINTON, G.; CALVIN, M. Chemical fossils. **Scientific American**, v. 216, p. 32-43, 1967.

EGLINTON, T. I.; EGLINTON, G. Molecular proxies for paleoclimatology. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 275, p. 1-16, 2008.

FAHL, K.; STEIN, R. Modern organic carbon deposition in Laptev Sea and adjacent continental slope: surface water productivity vs. terrigenous input. **Organic Geochemistry**, v.26, p. 379-390, 1997.

- FERREIRA, P. A. L. **Aplicação do modelo de migração vertical de ^{137}Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes em ambientes costeiros.** 2014. 104p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- FLEURY, S.; MARTINEZ, P.; CROSTA, X.; CHARLIER, K.; BILLY, I.; HANQUIEZ, V.; BLANZ, T.; SCHNEIDER, R. R. Pervasive multidecadal variations in productivity within the Peruvian upwelling system over the last millennium. **Quaternary Science Reviews**, v.125, p. 78-90, 2015.
- FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos river bar: a study in the significance of grain parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 27, n. 1, p. 3-27, 1957.
- FREUDENTHAL, T. et al. Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 11, p. 1795-1808, 2001.
- FRY, B. **Stable isotope ecology.** Berlin: Springer, 2006.
- GAN, M.; RODRIGUES, L. R. R.; RAO, V. B. Monção na América do Sul. IN: CAVALCANTI, I. A. F.; FERREIRA, N. J.; DIAS, M. A. F.; JUSTI, M. G. A. (Org.). **Tempo e clima no Brasil.** São Paulo: Oficina de Textos, 2009. p. 298-316.
- GLIOZZI, A.; PAOLI, G.; DEROSA, M.; GAMBACORTA, A. Effect of isoprenoid cyclization on the transition temperature of lipids in thermophilic archaeobacteria. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.735, p.234-242, 1983.
- GOVIN, A.; HOLZWARTH, U.; HESLOP, D.; FORD KEELING, F.; ZABEL, M., MULITZA, S.; COLLINS, J. A.; CHIESSE, C. M.; Distribution of major elements in Atlantic surface sediments (36° N – 49 ° S): imprint of terrigenous input and continental weathering. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems.**, v. 13, n.1, 2012.
- GYLLENCREUTZ, R.; MAHIQUES, M. M.; ALVES, D. V. P.; WAINER, I. K. C. Mid – to Late-Holocene paleoceanographic changes on the southeastern Brazilian shelf based on grain size records. **The Holocene**, p.1-13, 2010.
- HE, Y.; CHENG, Z.; WANG, Z.; WANG, H.; SONG, M.; LIU, W.; LIU, Z. Late Holocene coupled moisture and temperatures changes on the northern Tibetan Plateau. **Quaternary Science Reviews**, v.80, p. 47-57, 2014.

HOPMANS, E. C.; SCHOUTEN, S.; PANCOST, R. D.; VAN DER MEER, M. T. J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Analysis of intact tetraether lipids in archaeal cell material and sediments by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **Rapid Communication in Mass Spectrometry**, v.14, p. 585-589, 2000.

HOPMANS, E.C.; WEIJERS, J.W.H.; SCHEFUß, E.; HERFORT, L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; SCHOTEN, S. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. **Earth and Planetary Scientific Letters**, v.224, p.107–116, 2004.

HORÁK-TERRA, I.; CORTIZAS, A. M.; LUZ, C. F. P.; LÓPES, P. R.; SILVA, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. 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**, v. 437, p. 117-131, 2015.

HORIKAWA, K. et al. Latitudinal and downcore (0-750 ka) changes in n-alkane chain lengths in the eastern equatorial Pacific. **Quaternary Research**, v. 73, p. 573-582, 2010.

HU, B. et al. Late Holocene elemental and isotopic carbon and nitrogen records from the East China Sea Inner Shelf: implications for monsoon and upwelling. **Marine Chemistry**, p.1-35, 2014.

HAUG, G. H.; KONRAD A. HUGHEN, K. A.; SIGMAN, D. M.; PETERSON, L. C.; RÖHL, U. Southward migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene. **Science**, v. 293, n. 5533, p. 1304-1308, 2001.

HUGUET, C.; KIM, J.H.; DE LANGE, G.J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; SCHOUTEN, S. Effects of long term oxic degradation on the U37K', TEX86 and BIT organic proxies. **Organic Geochemistry**, v.40, p.1188–1194, 2007.

JOHNS, W. E.; LEE, T. N.; BEARDSLEY, R. C.; CANDELA, J.; LIMEBURNER, R.; CASTRO, B. Annual cycle and variability of the North Brazil current. **Journal of Physical Oceanography**, v. 28, p. 103-107, 1998.

JONES, C. D.; CARVALHO, L. Climate change in South American Monsoon System: presente climate and CMIP5 projections. **Journal of Climatology**, v. 26, p. 6257-6286, 2012.

KANNER, L. C.; BURNS, S. J.; CHENG, H.; EDWARDS, R. L.; VUILLER, M. 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**, v. 74, p. 1-10, 2013.

KEIGWIN, L.D. The Little Ice Age and Medieval Warm Period in the Sargasso Sea. **Science**, v. 274, p. 1504-1508, 1996.

KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. Massachusetts: Blackwell Publishing Ltd, 2005.

KIM, J.H.; VAN DER MEER, J.; SCHOUTEN, S.; HELMKE, P.; WILLMOTT, V.; SANGIORGI, F.; KOÇ, N.; HOPMANS, E.C.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.S. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.74, p.4639–4654, 2010.

KNIGHT, J. R.; FOLLAND, C. K.; SCAIFE, A. A. Climate impacts of the Atlantic Multidecadal Oscillation. **Geophysical Research Letters**, v. 33, 2006.

KODAMA, Y. M. Large-scale common features of subtropical precipitation zones (the Baiu frontal zone, the SPCZ, and the SACZ), Part I: characteristics of subtropical frontal zones. **Journal of the Meteorological Society of Japan**, v.70, p. 813-835, 1992.

KONG, D.; ZONG, Y.; JIA, G.; WEI, G.; CHEN, M.; LIU, Z. The development of late Holocene coastal cooling in the northern South China Sea. **Quaternary International**, v. 349, p. 300-307, 2014.

LEHNINGER, A. L. **Principles of biochemistry**. Worth Publishers, 1982. 1010p.

LESSA, D. V. O.; VENANCIO, I. M.; SANTOS, T. P.; BELEM, A. L.; TURCQ, B. J.; SIFEDDINE, A.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Holocene oscillations of Southwest

Atlantic shelf circulation based on planktonic foraminifera from an upwelling system (off Cabo Frio, Southeastern Brazil). **The Holocene**, p. 1-13, 2016.

LOPES DOS SANTOS, R. A.; PRANGE, M.; CASTAÑEDA, I. S.; SCHEFUß, E.; MULITZA, S.; SCHULZ, M.; NIEDERMEYER, E. M.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; SCHOUTEN, S. Glacial-interglacial variability in Atlantic meridional overturning circulation and thermocline adjustments in the tropical North Atlantic. **Earth and Planetary Science Letters**, v.300, p. 407-414, 2010.

LOURENÇO, R.A. **Aplicação de Marcadores Orgânicos Moleculares em estudos oceanográficos e paleoceanográficos: Estudo de caso na Margem Continental Superior do Sudeste do Brasil**. 2007. 158f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

MAHIQUES, M. M.; MISHIMA, Y.; RODRIGUES, M. Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, southeastern Brazilian Shelf. **Continental Shelf Research**, v. 19, p. 775-798, 1999.

MAHIQUES, M. M.; SILVEIRA, I. C. A.; SOUSA, S. H. M.; RODRIGUES, M. Post-LGM sedimentation on the outer shelf-upper slope of the northernmost part of São Paulo Bight, southern Brazil. **Marine Geology**, v.181, p.387-400.

MAHIQUES, M. M. et al. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 24, p. 1685-1697, 2004.

MAHIQUES, M. M.; BÍCEGO, M. C.; SILVEIRA, I. C. A.; SOUSA, S. H. M.; LOURENÇO, R. A.; FUKUMOTO, M. M. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.77, n.3, p.535-548, 2005.

MAHIQUES, M. M. et al. Sedimentary changes on the Southeastern Brazilian upper slope during the last 35,000 years. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 79, n.01, p. 171-181, 2007.

MAKOU, M. C.; EGLINTON, T. I.; OPPO, D. W.; HUGHEN, K. A. Postglacial changes in El Niño and La Niña behavior. **Geology**, v. 38, n.1, p. 43-46, 2010.

MANN, M. E.; BRADLEY, R. S.; HUGHES, M. K. Northern Hemisphere temperatures during the past millennium: inferences, uncertainties and limitations. **Geophysical Research Letter**, v.26, p. 759-762, 1999.

MANN, M. E. et al. Global signature and dynamical origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. **Science**, v. 326, p.1256-1260, 2009.

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. Recent developments on the South American monsoons system. **International Journal of Climatology**, v.32, p. 1-21, 2012.

MARLOWE, I. T. et al. Long chain (n-C37-C39) Alkenones in the Prymnsiophyceae: distribution of alkenones and lipids and their taxonomic significance. **British Phycology Journal**, v. 19, p. 203-216, 1984a.

MARLOWE, I. T. et al. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 135–141, 1984b.

MAYEWESKI, P. A. et al. Holocene climate variability. **Quaternary Research**, v.62, p.243-255, 2004.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5/6, p. 213-250, 1997.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 2, p. 261-289, 2003.

MILLER, G. H.; GEIRSDÓTTIR, A.; ZHONG, Y.; LARSEN, D. J.; OTTO-BLIESNER, B. L.; HOLLAND, M. M.; BAILEY, D. A.; REFSNIDER, K. A.; LEHMAN, S. J.;

SOUTHON, J. R.; ANDERSON, C.; BJÖRNSSON, H.; THORDARSON, T. Abrupt onset of the Little Ice Age triggered by volcanism and sustained by sea-ice/ocean feedbacks. **Geophysical Research Letters**, v.39, 2012.

MINUZZI, R. B.; SEDIYAMA, G. C.; BARBOSA, E. M.; MELO JÚNIOR, J. C. F. Climatologia do comportamento do período chuvoso da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.22, n.3, p.338-344, 2007.

MULLER, P.J.; KIRST, G.; RUHLAND, G.; VON STORCH, I.; ROSELL-MELÉ, A. Calibration of the alkenone paleotemperature index UK' 37 based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N – 60°S). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 1757–1772, 1998.

WHAT ARE GDGTs AND WHY DO WE CARE. Produced by NAFAS, D. Disponível: < <http://organicgeochemistry.me>>. Acesso em: 20 Out. 2015.

NIETO-MORENO, V. et al. Climate conditions in the westernmost Mediterranean over the last two millennia: an integrated biomarker approach. **Organic Geochemistry**, v.55, p.1-10, 2013.

NOVELLO, V. F.; CRUZ, F. W.; KARMANN, I.; BURNS, S. J.; STRIKIS, N. M.; VUILLE, M.; CHENG, H.; EDWARDS, R. L.; SANTOS, R. V.; FRIGO, E.; BARRETO, E. A. S. Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope records. **Geophysical Research Letters**, v. 39, 2012.

NUNES, L. H.; VICENTE, A. K.; CANDIDO, D. H. 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, 2009. p. 243-256.

O'BRIEN, S. R. et al. Complexity of the Holocene climate as reconstructed from a Greenland ice core. **Science**, v. 270, p. 1962-1964, 1995.

O'LEARY, M. H. Carbon isotopes in photosynthesis. **BioScience**, v. 38, n.5, p. 328-336, 1988.

OLIVEIRA, F. M.; MACARIO, K. D.; SIMONASSI, J. C.; GOMES, P. R. S.; ANJOS, R. M.; CARVALHO, C.; LINARES, R.; ALVES, E. Q.; CASTRO, M. D.; SOUZA, R. C

C. L.; MARQUES JR., A. N. Evidence of strong storm events possibly related to the Little Ice Age in sediments on the southern coast of Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, p. 233-239, 2014.

ORTIZ, J. E. et al. A 220 ka paleoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis. **Organic Geochemistry**, v.55, p.85-97, 2013.

PALMA, C. et al. A major and minor element geochemistry of deep-sea sediments in the Azores Platform and southern seamount region. **Marine Pollution Bulletin**, v. 75, p. 264-275, 2013.

PANCOST, R. D.; BOOT, C. S. The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 92, p. 239-261, 2004.

PANCOST, R. D.; PAGANI, M. Controls on the carbon isotopic composition of lipids in marine environment. **Handbook of Environmental Chemistry**, v. 2, p. 209-249, 2006.

PETERSE, F.; KIM, J.H.; SCHOUTEN, S.; KRISTENSEN, D.K.; KOÇ, N.; SINNINGHÉ DAMSTÉ, J.S. Constraints on the application of the MBT/CBT palaeothermometer at high latitude environments (Svalbard, Norway). **Organic Geochemistry**, v.40, p.692–699, 2009.

PETERSE, F., VAN DER MEER, J.; SCHOUTEN, S.; WEIJERS, J.W.H.; FIERER, N.; JACKSON, R.B.; KIM, J.-H.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Revised calibration of the MBT–CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether membrane lipids in surface soils. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.96, p.215–229, 2012.

PETERSON, L. C.; HUAG, G. H. Variability in the mean latitude of the Atlantic Intertropical Convergence Zone as recorded by riverine input of sediments to the Cariaco Basin (Venezuela). **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v.234, p.97-113, 2006.

PEREZ, L.; RODRÍGUEZ-GARCIA, F.; HANEBUTH, T. J. J. Variability in terrigenous sediment supply offshore of the Rio de la Plata (Uruguay) recording the continental

climatic history over the past 1200 years. **Climate of the Past Discussions**, v. 11, p. 1343-1369, 2015.

PIOLA, A. R.; ROMERO, S. I.; ZAJACZKOVSKI, U. Space time variability of the Plata plume inferred from ocean color. **Continental Shelf Research**, v.28, p. 1556-1567, 2008.

PRAHL, F. G.; WAKEHAM S. G. Calibration of insaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assessment. **Nature**, v.330, n. 6146, p. 367-369, 1987.

QUAMAR, M. R.; BERA, S. B. Vegetation and climate change during mid and late Holocene in northern Chhattisgarh (central India) inferred from pollen records. **Quaternary International**, v.349, p.357-366, 2014.

REBOITA, M. S.; GAN, M. A.; ROCHA, R. P.; AMBRIZZI, T. Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 25, n. 2, p. 185-204, 2010.

REIMER, P. J. et al. INTCAL 13 and MARINE13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP. **Radiocarbon**, v.55, n.4, p.1869-1887, 2013.

RODRIGUES, R. R.; LORENZZETTI, J. A. A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the Southeast Brazilian coastal upwelling. **Continental Shelf Research**, v.21, p.371-394, 2001.

ROMMERSKIRCHEN, F.; CONDON, T.; MOLLENHAUER, G.; DUPONT, L.; SCHEFUSS, E. Miocene to Pliocene development of surface and subsurface temperatures in the Benguela Current system. **Paleoceanography**, v.26, p.1–15, 2011.

ROSELL-MELÉ, A.; McCLYMONT, E. L. Biomarkers as paleoceanographic proxies. **Developments in Marine Geology**, v. 1, p. 441-490, 2007.

RULLKÖTTER, J. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Ed.). **Marine Geochemistry**. 2nd ed. Berlin: Springer, 2006. cap. 4, p. 125-146.

SANCHI, L.; MÉNOT, G.; BARD, E. Insights into continental temperatures in the northwestern Black Sea area during the Last Glacial period using branched tetraether lipids. **Quaternary Science Review**, v.84, p.98–108, 2014.

SHINTANI, T.; YAMAMOTO, M.; CHEN, M. T. Paleoenvironmental changes in the northern South China over the past 28,000 years: a study of the TEX₈₆ derived sea surface temperature and terrestrial biomarkers. **Journal of Asian Earth Sciences**, v.40, p. 1221-1229, 2011.

SCHLESINGER, M. E.; RAMANKUTTY, N. An oscillation in the global climate system of period 65-70 years. **Nature**, v.367, p.723-726, 1994.

SCHOUTEN, S., HOPMANS, E.C., SCHEFUß, E., SINNINGHÉ DAMSTÉ, J.S. Distributional variations in marine crenarchaeol membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? **Earth and Planetary Science Letters**, v.204, p.265–274, 2002.

SCHOUTEN, S.; HUGUET, C.; HOPMAN, E.C.; KIENHUIS, M. V. M.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Improved analytical methodology and constraints on analysis of the TEX₈₆ paleothermometer by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization – mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 2940-2944, 2007.

SCHOUTEN, S., HOPMANS, E.C., SINNINGHÉ DAMSTÉ, J.S. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. **Organic Geochemistry**, v.54, p.19–61, 2013.

SEPÚLVEDA, J.; PANTOJA, S.; HUGHEN, K. A.; BERTRAND, S.; FIGUEROA, D.; LEÓN, T.; DRENZEK, N. J.; LANGE, C. Late Holocene sea-surface temperature variability in northern Patagonia, Chile (Jacaf Fjord, 44°S). **Quaternary Research**, v. 72, n. 3, p. 400-409, 2009.

SOUTO, D. D.; LESSA, D. V. O.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; SIFEDDINE, A.; TURCQ, B. J.; BARBOSA, C. F. Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: a 1200 years record of upwelling productivity. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 299, p. 49-55, 2011.

STRÍCKS, N. M.; CRUZ, F. W.; CHENG, H.; KARMANN, I.; EDWARDS, R. L.; VUILLE, M.; WANG, X.; PAULA, M. S.; NOVELLO, V. F.; AULER, A. S. Abrupt variations in South American monsoon rainfall during the Holocene based on speleothem record from central-eastern Brazil. **Geology**, v. 39, n. 11, p. 1075- 1078, 2011.

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.

TISSOT, A. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. Berlin: Springer-Verlag, 1978.

UDA, I.; SUGAI, A.; ITOH, Y. H.; ITOH, T. Variation in molecular species of polar lipids from *Thermoplasma acidophilum* depends on growth temperature. **Lipids**, v.36, p.103-105, 2001.

VALENTIN, J. L.; ANDRÉ, D. L.; JACOB, S. A. Hydrobiology in the Cabo Frio (Brazil) upwelling: two-dimensional structure and variability during a wind cycle. **Continental Shelf Research**, v.7, n.1, p.77-88, 1987.

VEENA, M.P.; ACHYUTHAN, H.; EASTOE, C.; FAROOQUI, A. A multiproxy reconstruction of monsoon variability in the late Holocene, South India. **Quaternary International**, v.325, p.63-73, 2014.

VEIGA, J.A.P.; ORSINI, J.A.M.; RAO, V.B. A influência das anomalias de TSM dos oceanos Atlântico e Pacífico sobre as chuvas de monção da América do Sul. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.17, n.2, p.181-194, 2002.

VENANCIO, I. M.; GOMES, V. P.; BELEM, A. L.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Surface to subsurface temperature variations during the last century in a western boundary upwelling system (Southeastern, Brazil). **Continental Shelf Research**, v. 125, p. 97-106, 2016.

VERA, C. et al. The South American Low-Level Jet experiment. **American Meteorological Society**, v.87, p.63-67, 2006.

VIANNA, J. C. C.; SIFEDDINE, A.; TURCQ, B.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; MOREIRA, L. S.; GOMES, D. F.; CORDEIRO, R. C. A late Holocene paleoclimate reconstruction from Boqueirão Lake sediments, northeastern Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, p. 117-126, 2014.

VOLKMAN, J. K. et al. Long chains alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. **Phytochemistry**, v. 19, p. 2619-2622, 1980.

WADE, T. L.; CANTILLO, Y. A. Use of standards and reference material in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. **Chemistry Workbook**. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 77, Silver Spring, Maryland, 59p, 1994

WAINER, I; PRADO, L. F.; KHODRY, M.; OTTO-BLIESNER, B. Reconstruction of the South Subtropical Dipole index for the past 12,000 years from surface temperature proxy. **Scientific Reports**, v.4, 2014.

WANNER, H.; SOLOMINA, O.; GROSJEAN, M.; RITZ, S. P.; JETEL, M. Structure and origin of Holocene cold events. *Quaternary Science Reviews*, v. 30, n. 21/22, p. 3109-3123, 2011.

WEIJERS, J.W.H.; SCHOUTEN, S.; SPAARGAREN, O.C.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX86 proxy and the BIT index. **Organic Geochemistry**, v.37, p.1680–1693, 2006.

WEIJERS, J.W.H.; SCHOUTEN, S.; VAN DEN DONKER, J.C.; HOPMANS, E.C.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.71, p.703–713. 2007.

WEIJERS, J.W.H.; SCHEFUß, E.; KIM, J.-H.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; SCHOUTEN, S. Constraints on the sources of branched tetraether membrane lipids in distal marine sediments. **Organic Geochemistry**, v.72, p.14–22, 2014.

WHITE, W. M. Stable Isotope Geochemistry. In:_____. **Geochemistry**. Disponível em: <www.imwa.info/White-geochemistry.html>. Acesso em: 17 set. 2011.

WUTECHER, C.; SCHOUTEN, S.; COOLEN, M. J. L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.

Temperature-dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX₈₆ paleothermometry. **Paleoceanography**, v.19, p.4028, 2004.

VUILLE, M.; BURNS, S. J.; TAYLOR, B. L.; CRUZ, F. W.; BIRD, B. W.; ABBOTT, M. B.; KANNER, L. C.; CHENG, H.; NOVELLO, V. F. A review of the South American monsoon history as recorded in stable isotopic proxies over the past two millennia. **Climate of the Past**, v. 8, n. 1, p. 1309-1321, 2012.

ZELL, C.; KIM, J.-H.; HOLLANDER, D.; LORENZONI, L.; BAKER, P.; SILVA, C.G.; NITTROUER, C.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Sources and distributions of branched and isoprenoid tetraether lipids on the Amazon shelf and fan: Implications for the use of GDGT-based proxies in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.39, 293–312, 2014.

ZEMBRUSCHI, S. G. *et al.* Estudo preliminar das províncias geomorfológicas da margem continental brasileira. In: XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DE Geologia, 2000, Belém. **Anais...** Belém: 1972, p. 187-210.

ZHANG, R.; DELWORTH, T. L. Impact of Atlantic multidecadal oscillations on India/Sahel rainfall and Atlantic hurricanes. **Geophysical Research Letters**, v.33, p.L17712, 2006.

ZHU, C.; WEIJERS, J.W.H.; WAGNER, T.; PAN, J.M.; CHEN, J.F.; PANCOST, R.D. Sources and distributions of tetraether lipids in surface sediments across a large river-dominated continental margin. **Organic Geochemistry**, v.42, p.376–386, 2011.

8. APÊNDICE

Tabela I: Resultados dos parâmetros analisados no testemunho NAP61.

Ano Histórico	% C org Total	d13C/12C	Fe/Ca	Ti/Ca	BIT	brGDGT	TEX_SST	Uk_SST	Sterr	Smar	TAR	IPC
2006	0.57	-22.80	9.02	0.24	0.21	600.41	17.18	24.73	1002.80	88.87	11.28	3.05
2002	0.55	-22.30	8.74	0.24	0.17	494.37	18.93	24.85	1057.25	91.18	11.60	2.66
1998	0.82	-21.52	8.38	0.23	0.17	504.39	17.19	24.52	1195.44	106.02	11.28	2.33
1994	0.53	-22.57	8.37	0.25	0.18	461.73	19.21	25.11	1175.95	70.89	16.59	2.18
1991	0.28	-22.03	8.82	0.24	0.20	595.69	17.77	25.34	951.03	65.69	14.48	3.03
1983	0.50	-21.91	8.41	0.21	0.17	526.54	17.17	24.67	1040.47	81.98	12.69	2.41
1980	0.56	-22.50	10.35	0.27	0.19	527.51	17.63	25.20	986.17	70.28	14.03	2.71
1976	0.20	-22.75	9.78	0.25	0.17	544.30	17.51	25.58	977.33	69.12	14.14	2.72
1972	0.26	-22.32	9.54	0.24	0.17	767.43	18.22	25.63	850.05	56.61	15.02	2.77
1969	0.23	-21.48	8.17	0.22	0.15	386.96	16.93	24.92	875.06	40.31	21.71	2.40
1965	0.42	-22.25	7.87	0.25	0.17	445.25	17.11	25.37	826.55	71.26	11.60	3.07
1961	0.30	-21.45	7.99	0.25	0.17	459.29	17.98	25.16	886.03	62.11	14.27	2.98
1957	0.64	-22.45	7.98	0.21	0.14	534.25	19.32	25.13	597.78	113.78	5.25	2.65
1954	0.46	-22.25	10.01	0.25	0.13	548.65	18.29	24.73	847.51	66.83	12.68	2.59
1950	0.34	-21.88	8.73	0.23	0.17	465.98	18.46	25.18	942.25	68.46	13.76	2.58
1946	0.26	-22.58	9.91	0.25	0.13	404.40	17.98	25.10	919.64	61.54	14.94	3.07
1943	0.23	-21.78	9.38	0.25	0.15	397.75	20.43	24.56	916.88	72.78	12.60	3.36
1939	0.24	-22.29	9.43	0.24	0.18	447.80	19.11	23.89	992.62	73.86	13.44	3.70
1935	0.33	-21.22	8.87	0.23	0.19	485.11	18.50	24.53	1253.93	54.64	22.95	2.96
1932	0.42	-22.46	9.14	0.24	0.17	568.12	17.66	24.35	1182.67	91.63	12.91	3.19
1928	0.30	-22.44	10.62	0.26	0.22	385.08	16.80	24.40	1269.53	74.40	17.06	2.97
1924	0.23	-22.40	10.06	0.26	0.17	189.07	18.29	24.36	959.61	81.78	11.73	4.24
1920	0.21	-21.02	9.15	0.25	0.17	439.88	18.85	24.06	1267.04	74.18	17.08	3.12
1917	0.24	-22.37	9.68	0.26	0.21	518.85	16.97	24.55	1469.10	89.23	16.47	3.05
1913	0.66	-22.18	6.92	0.20	0.21	458.20	17.96	24.46	1358.96	75.54	17.99	4.26
1909	0.45	-21.89	6.88	0.21	0.17	634.08	17.22	24.24	1911.48	91.51	20.89	2.69
1902	0.55	-22.29	9.41	0.25	0.26	539.59	16.40	23.52	1309.25	98.40	13.31	4.33
1898	0.82	-22.10	8.89	0.24	0.17	611.09	16.91	23.53	1451.54	79.17	18.33	4.67
1894	1.29	-22.29	11.86	0.29	0.16	733.92	16.95	23.45	1554.42	102.25	15.20	5.01
1891	1.07	-22.13	12.58	0.31	0.18	594.00	17.62	24.13	1789.98	98.69	18.14	3.62
1887	0.95	-22.32	12.52	0.31	0.20	684.70	16.93	24.12	1574.54	89.78	17.54	3.24
1883	0.41	-22.83	11.08	0.27	0.20	719.49	17.88	24.30	1352.09	76.60	17.65	4.83
1880	0.81	-22.58	8.57	0.25	0.21	673.91	16.56	24.25	1730.69	86.79	19.94	4.62
1876	0.76	-22.46	10.83	0.27	0.20	741.44	18.27	24.14	1258.25	92.09	13.66	3.82
1872	0.97	-22.13	11.57	0.28	0.21	669.92	18.12	24.27	1533.93	75.65	20.28	3.46
1869	0.66	-22.33	12.47	0.29	0.23	575.18	16.69	24.69	1901.51	82.35	23.09	3.09
1865	0.21	-21.62	13.04	0.32	0.23	671.51	18.20	24.55	1444.43	75.26	19.19	4.90
1861	0.28	-22.79	10.09	0.25	0.22	634.23	17.26	23.83	1346.74	72.03	18.70	4.53
1857	0.29	-23.00	9.98	0.25	0.22	633.41	16.47	24.37	1287.43	66.24	19.44	5.49
1854	0.33	-22.98	9.39	0.25	0.20	680.11	18.42	23.22	922.58	89.69	10.29	3.76
1850	0.86	-22.27	9.51	0.26	0.20	666.35	16.59	23.58	1253.92	92.06	13.62	4.42
1846	0.34	-23.03	10.21	0.26	0.21	540.50	15.88	22.94	951.84	58.97	16.14	4.31
1843	0.86	-22.14	10.84	0.25	0.18	708.34	17.36	23.25	947.10	56.94	16.63	3.99
1839	1.39	-22.20	11.11	0.27	0.19	885.77	19.50	24.76	1220.87	103.21	11.83	4.36
1835	1.48	-22.19	10.42	0.27	0.18	699.06	16.26	24.45	1319.99	73.52	17.95	4.29
1832	0.78	-22.27	11.01	0.27	0.20	722.22	16.52	24.45	1342.11	69.52	19.31	4.63
1828	1.20	-22.18	9.40	0.24	0.21	737.17	15.96	24.88	1100.53	61.94	17.77	3.81
1818	1.15	-22.05	9.29	0.26	0.19	739.68	16.93	24.29	1255.61	87.55	14.34	4.67
1810	1.57	-21.96	10.20	0.27	0.20	737.94	16.51	24.33	1144.17	82.55	13.86	4.76
1793	1.12	-22.29	10.41	0.26	0.18	726.26	17.17	24.48	1260.36	88.07	14.31	4.64
1784	1.39	-22.31	11.25	0.28	0.24	679.30	16.12	24.90	1502.77	120.85	12.44	4.47
1775	1.43	-22.25	12.32	0.29	0.22	634.52	16.56	24.28	1153.70	83.53	13.81	4.30
1766	1.60	-22.23	11.84	0.28	0.17	676.75	16.56	25.18	1337.69	82.32	16.25	4.37
1758	1.13	-22.21	9.53	0.26	0.19	698.59	17.53	24.93	1662.72	67.41	24.66	3.32
1749	1.29	-22.41	9.57	0.25	0.18	689.45	17.06	25.55	1448.22	85.42	16.95	3.41
1740	1.40	-22.17	12.19	0.29	0.19	697.85	16.08	24.65	1510.16	63.88	23.64	2.87

Tabela I (Continuação): Resultados dos parâmetros analisados no testemunho NAP61.

Ano	Histórico	% C org Total	d13C/12C	Fe/Ca	Ti/Ca	BIT	brGDGT	TEX SST	UK SST	Sterr	Smar	TAR	IPC
1731		1.31	-22.15	9.36	0.23	0.20	586.41	16.21	25.34	1230.86	60.36	20.39	4.57
1732		1.03	-22.25	9.80	0.25	0.20	480.02	16.74	25.17	1061.48	57.38	18.38	4.13
1714		1.09	-22.16	8.97	0.25	0.17	532.38	16.22	24.77	1134.79	56.12	20.22	4.31
1705		1.02	-22.34	8.19	0.23	0.18	481.48	16.38	24.80	966.97	52.51	18.42	4.59
1696		0.94	-22.17	9.80	0.27	0.18	449.14	17.03	24.05	887.60	64.50	13.76	3.97
1687		0.92	-22.35	9.07	0.24	0.19	475.76	16.05	24.20	937.09	59.79	15.67	4.14
1679		1.07	-22.45	8.77	0.23	0.21	607.91	16.08	24.95	1037.39	81.00	12.81	3.92
1661		0.97	-22.27	8.77	0.26	0.22	499.79	17.44	25.27	1048.32	47.77	21.95	4.22
1652		0.91	-22.27	9.83	0.25	0.21	591.50	16.10	24.48	1016.95	39.94	25.46	4.37
1644		1.28	-22.46	10.49	0.26	0.12	911.15	20.16	25.34	1225.95	58.14	21.09	4.26
1635		1.37	-22.27	10.39	0.26	0.20	610.87	16.49	25.36	1217.62	46.46	26.21	4.32
1626		0.81	-22.39	8.85	0.24	0.19	614.43	18.53	25.25	1321.37	50.97	25.92	4.53
1608		1.19	-22.48	10.94	0.26	0.19	471.73	17.85	25.30	1252.31	37.53	33.37	3.89
1600		1.15	-22.54	9.39	0.25	0.22	476.28	18.94	25.22	1285.03	38.19	33.65	2.98
1591		0.84	-22.68	9.61	0.25	0.21	482.13	18.48	24.57	1008.35	40.67	24.80	4.52
1582		0.91	-22.65	9.14	0.22	0.25	510.35	17.11	24.31	1053.41	46.80	22.51	4.28
1573		1.01	-22.52	8.94	0.23	0.21	516.17	16.40	25.66	1261.22	53.10	23.75	4.38
1565		1.05	-22.47	8.51	0.22	0.13	586.79	18.80	25.37	1265.33	67.81	18.66	4.38
1556		1.04	-22.47	9.15	0.24	0.18	394.87	17.84	25.58	1047.45	67.99	15.40	4.27
1547		0.80	-22.70	8.87	0.24	0.19	424.60	17.29	24.57	926.73	41.40	22.38	4.27
1538		0.40	-22.72	7.51	0.19	0.21	491.38	17.47	25.25	1116.55	52.57	21.24	4.21
1529		1.11	-22.61	7.33	0.21	0.20	455.80	18.76	25.45	2089.37	77.90	26.82	1.99
1521		0.74	-22.42	8.08	0.23	0.20	431.07	17.10	23.29	1154.97	58.30	19.81	4.13
1512		0.75	-22.85	7.31	0.22	0.17	403.35	17.80	25.00	1208.07	66.01	18.30	4.21
1503		0.95	-22.48	6.49	0.18	0.21	375.34	16.75	24.61	1039.36	44.71	23.25	4.34
1494		0.83	-22.40	7.84	0.22	0.15	383.47	18.66	25.65	931.20	45.54	20.45	4.28
1486		1.49	-22.54	8.25	0.23	0.24	418.16	18.03	25.35	1155.63	47.70	24.23	4.49
1477		1.21	-22.56	5.82	0.18	0.14	376.68	19.20	25.52	1001.80	50.82	19.71	3.86
1468		0.50	-22.19	7.75	0.20	0.20	369.41	17.43	24.80	975.37	42.18	23.12	3.84
1459		0.82	-22.61	6.24	0.19	0.19	412.93	19.33	25.67	1047.24	48.92	21.41	3.67
1450		0.52	-22.89	7.68	0.21	0.24	409.89	16.76	25.34	1178.08	52.60	22.40	3.86
1442		0.84	-22.52	7.54	0.21	0.25	412.31	17.97	24.20	930.57	46.80	19.89	3.94
1433		0.45	-22.40	7.86	0.21	0.15	279.42	19.71	25.26	1121.18	50.19	22.34	4.17
1424		0.64	-22.78	7.98	0.21	0.16	513.25	17.67	25.00	1260.76	47.41	26.59	4.10
1415		0.44	-22.85	8.88	0.23	0.20	414.19	18.17	24.64	1128.28	51.07	22.09	4.07
1407		0.81	-22.55	7.03	0.19	0.23	422.36	17.07	24.63	1182.03	55.28	21.38	3.94
1398		0.46	-22.38	7.56	0.20	0.14	347.16	19.91	25.52	1076.82	42.87	25.12	4.20
1389		0.78	-23.04	6.93	0.19	0.27	568.24	16.50	26.11	1780.77	55.13	32.30	2.38
1380		0.77	-21.94	7.31	0.20		474.46	17.61	26.43	2072.41	88.23	23.49	2.13
1371		0.32	-23.98	9.00	0.23	0.17		16.33	24.91	1195.84	60.62	19.73	4.50
1363		0.26	-22.72	8.20	0.21	0.20	449.65	17.61	25.97	1304.35	70.81	18.42	4.25
1354		0.27	-22.24	8.73	0.21	0.20	514.59	16.72	25.42	1455.49	67.67	21.51	4.59
1345		1.08	-22.73	9.49	0.23	0.20	606.59	17.32	25.35	1399.97	89.83	15.58	4.20
1336		0.94	-22.32	9.16	0.23	0.24	573.90	16.53	25.56	1471.33	82.09	17.92	4.56
1328		0.64	-22.37	7.23	0.19	0.20	586.16	17.35	25.91	1493.88	76.03	19.65	4.60
1319		0.65	-22.66	6.33	0.19	0.21	611.68	16.38	25.06	1570.73	77.22	20.34	4.73
1310		0.91	-22.55	8.06	0.21	0.21	586.76	17.96	25.00	1575.82	78.70	20.02	5.03
1301		0.37	-21.93	7.03	0.18	0.22	396.92	17.37	25.75	1222.62	128.92	9.48	4.68
1292		0.37	-22.51	7.97	0.21	0.20	435.19	16.63	25.32	1137.14	65.99	17.23	4.60
1284		1.19	-22.37	7.14	0.17	0.20	506.37	16.30	25.24	1258.24	85.23	14.76	4.33
1275		0.85	-22.09	7.67	0.20	0.23	448.50	17.89	24.99	1509.98	65.69	22.99	4.58
1266		0.72	-22.53	6.34	0.17	0.25	425.26	16.12	25.68	1527.85	77.57	19.70	4.43
1257		0.87	-22.16	5.77	0.18	0.26	428.30	17.06	25.68	1581.27	79.55	19.88	4.27
1249		1.02	-22.49	4.87	0.17	0.24	453.07	16.48	25.18	1518.32	93.30	16.27	4.46
1240		1.19	-22.52	6.25	0.19	0.24	434.82	16.46	25.05	1360.36	67.31	20.21	4.58
1231		1.00	-22.49	5.64	0.18	0.25	481.21	16.72	24.96	1402.88	45.95	30.53	4.97

Tabela I (Continuação): Resultados dos parâmetros analisados no testemunho NAP61.

Ano	Histórico	% C org Total	d13C/12C	Fe/Ca	Ti/Ca	BIT	brGDGT	TEX_SST	UK_SST	Sterr	Smar	TAR	IPC
1213		0.36	-22.02	7.06	0.20	0.23	262.67	16.47	26.09	693.06	41.39	16.74	4.96
1205		0.26	-22.10	7.01	0.19	0.24	249.22	18.15	25.99	673.25	15.60	43.16	5.02
1196		0.24	-22.82	6.76	0.20	0.22	265.60	16.62	26.45	714.13	47.07	15.17	4.92
1178		0.78	-22.57	7.37	0.20	0.21	324.04	16.57	26.06	911.07	15.51	58.73	5.12
1170		0.78	-22.58	6.89	0.19	0.24	370.20	16.77	26.00	939.06	42.82	21.93	5.28
1161		0.97	-22.91	6.13	0.18	0.21	371.91	17.54	26.24	960.77	57.26	16.78	5.70
1152		0.99	-22.39	7.65	0.21	0.23	352.81	17.44	26.14	925.95	64.77	14.30	5.16
1143		0.80	-22.43	7.31	0.20	0.24	375.41	18.07	26.47	913.60	35.31	25.87	4.97
1135		0.60	-22.49	8.10	0.22	0.25	349.25	17.64	26.45	894.73	45.36	19.72	5.44
1126		0.74	-22.38	8.21	0.22	0.22	372.20	16.72	26.14	875.26	29.98	29.19	5.26
1117		0.88	-22.24	7.14	0.21	0.20	500.51	17.12	25.96	895.36	56.56	15.83	4.81
1108		0.95	-22.41	7.21	0.20	0.23	480.36	17.56	26.29	1005.42	63.46	15.84	5.26
1099		0.93	-22.39	7.65	0.21	0.27	542.75	16.72	26.32	1119.67	41.58	26.93	5.38
1091		0.80	-22.46	7.22	0.20	0.28	645.26	16.92	26.22	1157.43	41.42	27.95	5.15
1082		0.91	-22.40	7.93	0.22	0.22	540.00	16.75	26.15	1036.48	47.25	21.93	5.32
1073		0.59	-22.67	7.30	0.20	0.25	413.05	16.48		878.53	55.44	15.85	4.89
1056		1.00	-22.30	7.36	0.20	0.21	403.07	17.21	25.90	981.68	73.82	13.30	3.74
1047		1.06	-22.27	9.26	0.25	0.23	505.56	18.42	26.01	976.47	78.65	12.42	4.71
1038		0.61	-22.30	9.32	0.24	0.21	578.18	16.34	26.02	1084.94	41.82	25.95	4.97
1029		0.73	-22.35	8.97	0.23	0.19	578.18		25.85	1105.35	27.10	40.79	6.39
1020		0.52	-22.34	11.03	0.27	0.18	451.19	17.73	25.93	909.28	57.51	15.81	4.91
1012		0.88	-22.25	8.83	0.23	0.16	678.36	18.82	26.04	1049.74	71.52	14.68	4.88
1003		1.08	-22.47	10.64	0.25	0.19	747.40	17.36	25.94	1045.89	57.36	18.23	4.83
994		0.90	-22.28	9.75	0.23	0.21	778.64	19.62	25.95	1110.85	56.78	19.56	5.05
985		0.59	-22.45	9.38	0.24	0.21	651.89	17.47	25.96	886.96	53.94	16.44	4.84
977		0.86	-22.41	7.95	0.22	0.19	616.03	17.49	25.97	1441.58	57.44	25.10	5.31
968		0.83	-22.36	7.55	0.22	0.21	655.88	17.50	25.55	950.56	44.46	21.38	5.31
959		0.85	-22.55	5.98	0.22	0.19	632.62	16.57	25.75	807.50	48.57	16.63	4.96
950		0.39	-22.69	5.50	0.21	0.17	744.42	18.80	25.61	994.78	53.82	25.82	4.68
941		0.71	-22.59	6.12	0.19	0.18	880.28	16.87	25.65	936.31	53.82	17.40	5.15
933		0.57	-22.09	8.00	0.22	0.19	676.49	18.16	25.82	1004.06	38.46	26.11	5.10
924		0.68	-22.27	9.66	0.22	0.19	941.61	17.83	25.85	1153.79	42.57	27.11	5.40
915		0.56	-22.43	9.72	0.24	0.21	611.89	16.82	26.01	930.91	55.67	16.72	5.07
906		0.37	-22.52	7.92	0.21	0.16	493.52	17.00	26.10	782.40	34.95	22.39	4.91
898		0.51	-22.50	7.50	0.21	0.17	693.79	17.10	26.11	885.60	50.34	17.59	5.12
889		0.68	-22.36	8.17	0.21	0.19	543.98	17.36	26.05	839.55	64.02	13.11	4.97
871		0.39	-22.47	9.10	0.23	0.20	411.51	18.36	26.38	1360.51	59.94	22.70	5.21
862		0.68	-22.36	7.70	0.21	0.20	794.53	16.89	26.34	1226.14	42.90	28.58	5.56
854		0.56	-21.69	7.34	0.20	0.19	660.71	16.80	26.41	981.96	45.02	21.81	5.60
845		0.53	-22.32	7.53	0.21	0.19	637.84	16.29	26.28	1028.69	17.69	58.15	5.60
827		0.74	-22.07	7.89	0.21	0.25	762.21	18.73	26.03	893.42	63.80	14.00	4.58
819		0.40	-23.20	8.22	0.21	0.25	662.12	17.08	26.05	929.22	34.21	24.24	4.84
810		0.43	-22.17	7.94	0.23	0.25	662.12	17.51	26.00	965.73	23.12	41.77	5.54
801		0.35	-23.09	8.22	0.24	0.25	682.49	16.78	26.06	1073.72	28.83	37.24	5.56
792		0.27	-22.23	9.29	0.24	0.23	658.56	17.29	26.41	1001.61	44.05	22.74	5.04
783		0.33	-23.47	8.30	0.23	0.25	585.80	16.67	26.19	1132.45	31.15	36.35	5.29
775		0.36	-22.59	7.29	0.21	0.27	604.52	17.95	26.37	1058.96	30.20	35.06	5.51
766		0.30	-22.89	7.58	0.22	0.27	615.59	17.42	26.22	1013.90	26.58	38.15	5.36
757		0.27	-22.95	7.80	0.23	0.24	685.28	16.73	26.28	1120.20	46.48	24.10	4.78
748		0.34	-22.38	8.00	0.21	0.25	628.17	17.33	26.12	1213.36	24.73	49.06	5.32
740		0.27	-23.67	7.14	0.20	0.24	588.23	17.31	26.53	965.71	33.54	28.79	4.89
731		0.20	-23.02	7.95	0.22	0.20	614.70	17.44	26.18	811.81	26.19	31.00	4.76
722		0.26	-23.20	9.88	0.26	0.24	448.05	17.04	26.11	851.18	28.21	30.17	5.17
713		0.22	-22.39	9.84	0.25	0.20	483.60	17.69	26.03	1098.49	27.75	39.59	4.87
696		0.34	-23.08	8.73	0.22	0.23	577.23	17.67	26.49	988.53	35.63	27.75	4.52
687		0.26	-23.86	8.14	0.20	0.20	602.08	17.15	25.99	1086.66	30.61	35.50	6.18

Tabela I (Continuação): Resultados dos parâmetros analisados no testemunho NAP61.

Ano Histórico	% Corg Total	d13C/12C	Fe/Ca	Ti/Ca	BIT	brGDGT	TEX_SST	UK_SST	Sterr	Smar	TAR	IPC
678	0.26	-23.39	7.03	0.18	0.22	602.37	16.88	25.69	1255.76	42.74	29.38	3.29
669	0.34	-23.41	8.66	0.22	0.23	555.93	16.07	25.84	964.61	30.53	31.59	5.37
661	0.34	-22.53	8.99	0.23	0.25	565.10	17.39	25.73	866.16	59.85	14.47	4.68
652	0.25	-23.18	7.03	0.20	0.24	516.32	16.44	25.90	914.94	35.30	25.92	5.38
643	0.32	-23.45	6.52	0.20	0.25	663.27	18.19	25.78	929.30	25.67	36.20	5.35
634	0.43	-22.61	7.25	0.21	0.23	547.45	17.26	26.33	928.93	34.32	27.07	5.44
626	0.32	-22.78	7.82	0.21	0.23	950.08	16.88	25.79	878.32	23.76	36.97	5.40
608	0.28	-23.61	6.91	0.20	0.24	587.52	17.66	25.97	888.20	32.75	27.12	4.67
599	0.30	-23.09	7.46	0.20	0.24	690.37	16.22	25.77	758.97	25.01	30.35	5.30
590	0.29	-23.28	7.12	0.20	0.24	557.81	17.78	26.29	931.71	32.23	28.90	5.76
582	0.25	-22.89	7.08	0.20	0.24	569.10	16.63	26.17	785.60	26.87	29.24	5.56
573	0.28	-23.29	6.64	0.20	0.24	517.94	17.41	26.03	1325.57	25.22	52.57	2.35
564	0.47	-23.30			0.27	500.49	16.24	25.84	901.96	27.07	33.31	5.80
555	0.28	-22.64			0.24	578.65	16.67	26.36	951.09	31.40	30.29	5.22
547	0.37	-22.75			0.25	576.17	17.18	25.76	950.74	28.29	33.60	5.53
538	0.38	-22.50			0.25	509.81	16.08	25.58	940.51	49.80	18.89	5.48
529	0.28	-22.73			0.27	496.27	16.17	25.57	914.75	22.28	41.06	5.71