

**AMANDA MATTOSINHOS SPERA**

**Registro de variações ambientais dos últimos 3000 anos da Região da Ria do Mamanguá, Rio de Janeiro, utilizando marcadores orgânicos moleculares**

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

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Márcia Caruso Bicego.**

**SÃO PAULO**

**2012**

Universidade de São Paulo  
Instituto Oceanográfico

Registro de variações ambientais dos últimos 3000 anos da Região da Ria do Mamanguá, Rio de Janeiro, utilizando marcadores orgânicos moleculares.

Amanda Mattosinhos Spera

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

Julgada em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

---

Prof. Dr.

---

Conceito

---

Prof. Dr.

---

Conceito

---

Prof. Dr.

---

Conceito

---

Prof. Dr.

---

Conceito

Este trabalho é dedicado aos meus  
pais Ezio e Gracita.

“The farther backward you can look, the  
farther forward you are likely to see.”

Winston Churchill.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE ABREVIações .....</b>	<b>ix</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>x</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Considerações Iniciais .....	1
1.2. <i>Proxies</i> .....	3
1.2.1. Marcadores Orgânicos Moleculares .....	3
1.2.1.1. n- Alcanos de cadeia longa.....	3
1.2.1.2. Alquenonas.....	6
1.2.2. Carbonato de Cálcio .....	9
1.2.3. Razão carbono orgânico – nitrogênio total (Razão C/N).....	10
1.2.4. Isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio total.....	11
<b>2. HIPÓTESE DE TRABALHO E OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. Hipótese de trabalho.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2. Objetivos .....</b>	<b>15</b>
<b>Os objetivos desse trabalho são: .....</b>	<b>15</b>
<b>3. ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>16</b>
3.1. Clima Atual .....	20
3.1.1. Características do clima na Região Sudeste .....	21
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
4.1. Coleta .....	24
4.2. Características composicionais do sedimento .....	25
4.3. Análise dos marcadores orgânicos moleculares .....	27
4.3.1. Tratamento dos reagentes e limpeza do material .....	27
4.3.2. Análise dos n-alcanos e alquenonas .....	27
4.4. Controle de qualidade do método .....	29
4.4.1 Recuperação do padrão <i>surrogate</i> .....	30
4.4.2. Limite de detecção .....	30
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
5.1. Amostras de Sedimentos Superficiais .....	32

5.1.1. Granulometria .....	34
5.1.2. Características composicionais das amostras de sedimento de superfície .....	35
5.1.3. Marcadores Orgânicos Moleculares .....	42
5.2. Amostras de Sedimentos dos Testemunhos .....	49
5.2.1. Testemunho Mam1 .....	49
5.2.1.1. Modelo de Idade e taxa de sedimentação .....	49
5.2.1.2. Razão C/N .....	50
5.2.1.3. Caracterização do Testemunho MAM1 .....	52
5.2.2. Testemunho MAM7 .....	57
5.2.2.1. Modelo de Idade e Taxa de Sedimentação .....	57
5.2.2.2. Razão C/N .....	58
5.2.2.3. Caracterização do Testemunho MAM7 .....	59
<b>6. ABORDAGEM PALEOCLIMÁTICA .....</b>	<b>63</b>
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>68</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>70</b>
<b>9. APÊNDICE .....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Relação entre o índice $U'_{37}$ e a média anual da TSM para o Atlântico Sudoeste. ....	9
Figura 2: Localização da área de estudo. ....	17
Figura 3: Histograma das médias mensais de precipitação ao longo do período entre 1972 e 2011 no município de Parati.....	22
Figura 4: Configuração da Zona de Convergência do Atlântico Sul durante os meses de dezembro, janeiro e fevereiro (esquerda) e julho, agosto e setembro (direita). O ponto vermelho em ambas as imagens indica a localização da área de estudo do presente trabalho (Adaptado de CRUZ <i>et al.</i> , 2005). ....	23
Figura 5: Localização da área de estudo e das estações oceanográficas onde foram coletadas as amostras de sedimento.....	25
Figura 6: Teor de areia nos pontos amostrais ao longo da região da Ria do Mamanguá. ....	34
Figura 7: Variação dos teores de $CaCO_3$ longo da região da Ria do Mamanguá. ....	35
Figura 8: Teores de nitrogênio total ao longo da Região da Ria do Mamanguá. ....	36
Figura 9: Teores de carbono orgânico total ao longo da Região da Ria do Mamanguá. ....	37
Figura 10: Valores da razão entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total (C/N) ao longo da região da Ria do Mamanguá e da Enseada de Paraty-Mirim.....	38
Figura 11: Valores da razão isotópica do carbono orgânico total ( $\delta^{13}C$ ) ao longo da região da Ria do Mamanguá e da Enseada de Paraty-Mirim. ....	39
Figura 12: Contribuição terrestre para o carbono orgânico total encontrado ao longo da região da Ria do Mamanguá e da Enseada de Paraty-Mirim. ....	40
Figura 13: Valores da razão isotópica do nitrogênio ( $\delta^{15}N$ ) total ao longo da região da Ria do Mamanguá e da Enseada de Paraty-Mirim.....	41
Figura 14: Concentração ( $\mu g.g^{-1}$ ) dos n-alcanos analisados na Região da Ria do Mamanguá.....	42
Figura 15: Concentração do somatório ( $\mu g.g^{-1}$ ) de n-alcanos ao longo da região da Ria do Mamanguá.....	43

Figura 16: Valores da Razão Terrígeno/Aquático (TAR) ao longo da região da Ria do Mamanguá.....	44
Figura 17: Valores do Índice Alcano (IA) ao longo da região da Ria do Mamanguá. ....	45
Figura 18: Valores do índice Paq ao longo da região da Ria do Mamanguá. ....	46
Figura 19: Variação da taxa de sedimentação ao longo do testemunho MAM1. ....	50
Figura 20: Correlação linear entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total.....	51
Figura 21: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho MAM1. ....	53
Figura 22: Variação da taxa de sedimentação ao longo do testemunho MAM7. ....	58
Figura 23: Correlação linear entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total.....	59
Figura 24: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho MAM7.. ....	60
Figura 25: Comparação entre os dados de paleoprecipitação obtidos do registro sedimentar da Lagoa de Pumacocha nos Andes Peruanos (BIRD <i>et al.</i> , 2011b) e de espeleotemas coletados em uma caverna no Estado de São Paulo (TAYLOR, 2010) com os dados de TSM e do somatório n-alcenos terrestre obtidos no presente estudo. ....	66



**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Fontes características de n-alcenos de origem biológica (Adaptado: Bianchi e Canuel, 2011). .....	4
Tabela 2: Localização e descrição das amostras coletadas.....	24
Tabela 3: Programação da rampa de aquecimento do <i>GC-FID</i> na determinação do n-alcenos .....	29
Tabela 4: Limite de detecção do método (LDM) para os n-alcenos ( $C_{12} - C_{37}$ ). Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ . .....	31
Tabela 5: Valores dos parâmetros avaliados na Região da Ria do Mamanguá.....	33
Tabela 6: Correlação estatística de Pearson para as amostras de sedimento superficial da Região da Ria do Mamanguá. ....	48

**LISTA DE ABREVIações**

ACAS	Água Central do Atlântico do Sul
APA	Área de Proteção Ambiental
ASAS	Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul
COT	Carbono Orgânico Total
C/N	Razão entre a quantidade de carbono orgânico e nitrogênio total
GC-FID	Cromatógrafo a gás – detector por ionização em chama
IA	Índice Alcano
LDM	Limite de Detecção do Método
LIA	<i>Little Ice Age</i> (Pequena Era do Gelo)
MCA	<i>Medieval Climatic Anomaly</i> (Anomalia Climática Medieval)
NT	Nitrogênio Total
PAQ	Razão entre os n-alcanos de plantas aquáticas e plantas terrestres
SMSA	Sistema de Monções Sul Americano
TAR	Razão entre os n-alcanos terrígenos e marinhos ( <i>Terrigenous to Aquatic Ratio</i> )
S.Terr	Somatório dos n-alcanos terrígenos
% Terr	Porcentagem da matéria orgânica que é composta por material terrestre
TMC	Tamanho médio da cadeia de n-alcanos
TSM	Temperatura da superfície do mar
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico SUL
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar eu gostaria de agradecer à minha orientadora e amiga, Márcia Caruso Bícego, pela oportunidade, pela confiança, pelos ensinamentos, pelo carinho e por todas as palavras de incentivo. Agradeço também pelos puxões de orelha, pois no fim são eles que nos fazem crescer como pessoa e profissionais.

À Satie, a quem tantas vezes fui choramingar quando o FID não funcionava, ou sempre que acontecia algum imprevisto e eu não conseguia terminar de analisar as minhas amostras. Muito obrigada por todo o ensinamento, a ajuda, a paciência e as palavras de conforto.

Ao Lourival por toda a ajuda no laboratório, principalmente durante a reta final.

À Família LabQOM: Ana Cecília, Caios, Dayana, Felipe, Fernanda, Josi, Ju, Lígia, Mauro, Pati, Patrick, Renatos, Silvio, Prof<sup>a</sup> Rosa e Prof Rolf. Muito obrigada pela amizade, companheirismo, ajuda, colaboração e muitos happy hours.

Aos professores Ilana, Chico Bill, Michel e Rubens que muito contribuíram com este trabalho.

Aos meus pais pelo apoio e carinho incondicionais e por sempre acreditarem em mim e no meu trabalho. Ao meu irmão, e maior aliado, pela amizade e paciência nesses últimos meses.

Ao meu namorado, Antônio, pelo carinho, apoio e incentivo. Me aturar faz parte do pacote!

Aos meus irmãos de coração e que me acompanham desde Santa Catarina, César (Garça), Ricardo (Guigui) e Janaína pela amizade e companheirismo.

Às secretárias da pós-graduação e do DOF, Ana Paula, Silvana, Letícia e Angélica; ao Éder e o Wagner por toda a ajuda na parte burocrática e resolução de problemas técnicos.

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

## RESUMO

O presente trabalho utilizou os marcadores orgânicos moleculares (n-alcanos e alquenonas) para avaliar as mudanças no regime pluvial do continente adjacente e na temperatura da superfície do mar nos últimos 3000 anos na Região da Ria do Mamanguá, localizada no litoral sul do Rio de Janeiro. Foram analisadas também amostras de sedimentos superficiais marinhos para verificar a extensão da influência continental na área de estudo. Os resultados das amostras de sedimento superficial mostraram haver uma maior influência terrestre nas áreas mais internas do Saco do Mamanguá e da Enseada de Parati-Mirim, que recebem do continente a matéria orgânica proveniente da Serra do Mar através dos deságues dos rios e da produção dos manguezais. Já os pontos mais externos encontram-se sob uma maior influência da produtividade marinha da plataforma continental adjacente. Os parâmetros avaliados nos testemunhos permitiram a identificação de períodos com maior ou menor contribuição de matéria orgânica terrestre para a Região da Ria do Mamanguá, indicando assim períodos relativamente mais úmidos ou mais secos, respectivamente. Além disso, foi possível identificar nos dados a presença do evento *Little Ice Age*, caracterizado como um período mais úmido e com TSM relativamente mais baixa na região da Ria do Mamanguá.

**Palavras-chaves:** matéria orgânica, indicadores geoquímicos, isótopos estáveis, paleoclimatologia, Saco do Mamanguá, Enseada de Parati-Mirim.

## ABSTRACT

The present study used molecular organic markers (n-alkanes and alkenones) to assess changes in rainfall patterns and in the sea surface temperature over the past 3000 years in the Region of Ria do Mamanguá, located on the southern coast of Rio de Janeiro. Surface sediment samples were also analyzed to verify the extent of the continental influence over the study area. The results of the surface sediment samples revealed a greater terrestrial influence over the innermost areas of the Saco do Mamanguá and Enseada de Parati-Mirim. Both areas receive organic matter from the Serra do Mar through continental runoff and from the mangroves ecosystems. The outermost areas, on the other hand, are under a greater influence of the marine productivity from the continental shelf. The parameters evaluated in sediments cores allowed the identification of periods with greater or lesser contribution from terrestrial organic matter to the Region of Ria do Mamanguá, thus indicating wetter or drier periods, respectively. Furthermore, it was possible to identify the presence of the Little Ice Age event, that was characterized as a period of wetter conditions and with relatively low TSM in the Region of Ria do Mamanguá.

**Keywords:** organic matter; geochemical indicators; stables isotopes; paleoclimatology; Saco do Mamanguá; Enseada de Parati-Mirim.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Considerações Iniciais

Mudanças climáticas refletem mudanças significativas no sistema atmosfera-oceano-continente resultando em alterações na atmosfera e nos padrões de circulação oceânica, que por sua vez impactam o clima regional (NOAA, 2012). Atualmente, estudos relacionados às mudanças climáticas tem avaliado qual a influência humana sobre o clima global, principalmente em função dos efeitos do aumento das concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera (INDERMUHLE *et al.*, 2001; SCHILMAN *et al.*, 2001). Para que ações mitigadoras possam ser tomadas, diferentes modelos têm sido desenvolvidos para prever esses efeitos da ação antrópica sobre o clima (SCHILMAN *et al.*, 2001).

Para melhor entender os efeitos da ação humana sobre o clima atual é importante documentar a sua variabilidade natural (KEIGWIN, 1996). A paleoclimatologia constitui uma importante contribuição para a modelagem climática atual, pois fornece um registro das mudanças climáticas no passado sem a intervenção humana. Pode revelar também a sensibilidade do sistema climático, e a frequência na qual essas mudanças podem ocorrer no futuro (SCHILMAN *et al.*, 2001).

O Quaternário corresponde ao período mais recente da história da Terra e abrange cerca de 2 milhões de anos. É constituído por duas épocas o Pleistoceno e o Holoceno. O primeiro, compreende o período entre 2 milhões de anos e 11.500 anos antes do presente e corresponde a última fase glacial, o segundo compreende o período entre 11.500 anos e os dias atuais. O estudo do Holoceno permite avaliar a variabilidade climática ao longo da atual fase interglacial, na qual as atuais condições climatológicas tem se desenvolvido (ROHLING *et al.*, 2002).

Registros de alta resolução mais recentes tem mostrado que o Holoceno, embora mais estável que o final do Pleistoceno, também esteve sujeito a mudanças climáticas. Estes registros demonstram que, apesar de possuírem uma amplitude menor do que as mudanças abruptas do Pleistoceno, as variações climáticas do Holoceno são maiores e mais frequentes do que se reconhecia (O'BRIEN *et al.*, 1995; KEIGWIN, 1996;

BOND *et al.*, 1997; BOND *et al.*, 2001; BIANCHI e McCAVE, 1999). Em particular, muitas oscilações climáticas têm caracterizado os últimos 3000 anos como a *Medieval Climatic Anomaly* (Anomalia Climática Medieval - MCA) e a *Little Ice Age* (Pequena Idade do Gelo - LIA), que são os exemplos mais conhecidos de variabilidade climática em escalas de centenas de anos (SEPÚLVEDA *et al.*, 2009).

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 com uma possível redução da circulação termohalina e, em alguns casos, combinado também com uma série de erupções vulcânicas tropicais (BOND *et al.*, 2001; WANNER *et al.*, 2011).

Atualmente, existem diversas ferramentas para a avaliação de mudanças climáticas no passado (*proxies*). Tais ferramentas podem ser obtidas através da aquisição de registros paleoceanográficos e paleoclimáticos como: testemunhos de gelo e de sedimento marinho, anéis de árvores, pólen, entre outros. Dentre essas opções os testemunhos marinhos estão disponíveis em 70% da superfície da Terra e podem fornecer registros de *proxies* climáticos contínuos (BRADLEY, 1999).

Dentre os *proxies* disponíveis em arquivos sedimentares, a matéria orgânica fóssil é um dos registros mais importantes e abrangentes das mudanças ambientais em escala tanto local quanto global, abrangendo um período de tempo que vai desde o presente até pelo menos três bilhões de anos (SUMMONS, 1993).

Parte dos compostos orgânicos presentes na matéria orgânica são componentes ubíquos e abundantes dos oceanos e lagos. Esses compostos, além de permanecerem nos sedimentos por milhares de anos são indicadores que podem fornecer dados sobre a origem da matéria orgânica como também reconstruir os paleoclimas e os paleoambientes marinhos e continentais (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Apesar do crescente aumento de registros paleoclimáticos na América do Sul, a variação climática durante o Holoceno Superior nesta região ainda não é totalmente compreendida. No geral, esta época parece ter oscilado entre condições de maior ou menor umidade (MAHIQUES *et al.*, 2007). Sendo assim,



o presente trabalho propõe avaliar a variação climática no litoral sudeste brasileiro, localizado na porção tropical do Brasil, através do uso de marcadores orgânicos moleculares (n-alcanos e alquenonas) como *proxies* da variação da entrada de material terrígeno e da temperatura da superfície do mar (TSM) na região.

## **1.2. Proxies**

### **1.2.1. Marcadores Orgânicos Moleculares**

Marcadores orgânicos moleculares são compostos que caracterizam fontes biológicas específicas, possuem alta estabilidade química e elevada capacidade de preservação (MEYERS, 2003; KILLOPS e KILLOPS, 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).

Diversos tipos de compostos orgânicos já são aplicados como marcadores ambientais, por exemplo: n-alcanos, ácidos carboxílicos, n-alcanóis, alquenonas, alcenos, esteróides entre outros. Neste trabalho serão utilizados os n-alcanos e alquenonas.

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

Os n-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia linear que possuem várias fontes, sendo que as biológicas incluem: plantas terrestres, bactérias, microalgas e macroalgas (TISSOT e WELTE, 1978). Estes compostos são ubíquos e apresentam uma boa estabilidade química no ambiente e, por isso têm sido muito usados como marcadores moleculares (DUAN *et al.*, 2010).

Estes compostos estão entre os lipídeos mais abundantes em sedimentos mais antigos devido a sua alta estabilidade química. Isto faz com que estes compostos sejam 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).

A distribuição de n-alcenos em plantas terrestres e algas apresenta uma diferença significativa. As algas sintetizam preferencialmente os n-alcenos de baixo peso molecular, com moléculas que contenham 15 a 21 carbonos. A proporção entre os homólogos pares e ímpares é frequentemente próxima a um em algas marinhas. Os alcenos n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>17</sub> e n-C<sub>19</sub> são predominantes nos hidrocarbonetos sintetizados por esses organismos (BRASSEL, 1993; EGLINTON e EGLINTON, 2008).

Em contraste às algas, as plantas terrestres tendem a apresentar n-alcenos de cadeia longa (n-C<sub>23</sub> a n-C<sub>35</sub>) e com uma predominância dos homólogos com número ímpar de carbono. Os alcenos dominantes nos hidrocarbonetos alifáticos produzidos por esses organismos são o n-C<sub>27</sub>, o n-C<sub>29</sub> e o n-C<sub>31</sub> (EGLINTON e HAMILTON, 1967). Os n-alcenos de cadeia longa são constituintes das ceras cuticulares das folhas, e conferem às plantas proteção contra dessecação (BRASSEL, 1993). A Tabela 1 apresenta a distribuição predominante de n-alcenos em diferentes organismos.

A predominância de n-alcenos de cadeia ímpar de carbono é uma consequência da biossíntese dos alcenos a partir dos ácidos graxos. Esses tem predominantemente número par de átomos de carbono, e a formação dos n-alcenos ocorre através de uma descarboxilação enzimática (KILLOPS e KILLOPS, 2005; EGLINTON & EGLINTON, 2008).

Tabela 1: Fontes características de n-alcenos de origem biológica (Adaptado: Bianchi e Canuel, 2011).

<b>Organismo</b>	<b>Nº C dominante</b>	<b>Nº Carbonos</b>
Alga	C <sub>15</sub> , C <sub>17</sub> e C <sub>19</sub>	15 - 21
Macrófitas Aquáticas	C <sub>21</sub> , C <sub>23</sub> e C <sub>25</sub>	21 - 25
Plantas Superiores	C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> e C <sub>31</sub>	23 - 35

Para avaliar as mudanças na contribuição terrestre para o ambiente marinho, Bourbonniere e Meyers (1996) desenvolveram o índice TAR que

utiliza a diferença entre as cadeias sintetizadas por organismos marinhos e terrestres como mostra a Equação 1:

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

Valores mais altos 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, como por exemplo, o aumento da concentração dos n-alcanos de cadeia longa como consequência de um acréscimo da drenagem continental devido a uma maior precipitação (RULLKÖTTER, 2006).

O tipo de molécula sintetizada pelas plantas terrestres pode ser dependente de fatores ambientais relacionados ao clima como temperatura e umidade. O sinal de vegetação terrestre nos sedimentos pode estar diretamente relacionado com as condições climáticas que controlam a erosão e o transporte desses marcadores para o ambiente marinho (EGLINTON e EGLINTON, 2008). Por exemplo, em resposta ao estresse hídrico, as plantas terrestres tendem a produzir n-alcanos com cadeias carbônicas maiores para promover uma cobertura de cera mais eficiente e assim evitar a perda de água (RULLKÖTTER, 2006; SACHSE *et al.*, 2006). Esta variação no número de carbono nas cadeias de n-alcanos pode ser avaliada através do índice Tamanho Médio da Cadeia (TMC) (Equação 2)

$$TMC = \frac{(\sum[C_i] \times i)}{[\sum C_i]} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

$C_i$  = concentração de n-alcanos contendo  $i$  átomos de carbono ( $i = 24 - 34$  átomos de carbono).

Desta forma, n-alcanos contendo um tamanho médio da cadeia menor geralmente refletem ambientes de menor temperatura e/ou maior a umidade.

Horikawa *et al.* (2010) observaram que esta adaptação fisiológica das plantas sob estresse hídrico também faz com que haja uma diferença entre a distribuição dos homólogos n-C<sub>31</sub> e n-C<sub>29</sub>. Plantas terrestres sob um maior estresse hídrico exibem o máximo da distribuição de n-alcanos no n-C<sub>31</sub>, enquanto as de clima mais úmido possuem máximo no n-C<sub>29</sub>. Há ainda uma distinção entre os n-alcanos de origem terrígena introduzidos por plantas vasculares (C<sub>3</sub>) e aqueles produzidos por gramíneas (C<sub>4</sub>) (ZHANG *et al.*, 2006). Enquanto as primeiras tendem a produzir maiores quantidades de n-C<sub>27</sub> e n-C<sub>29</sub>, as gramíneas produzem mais n-C<sub>31</sub> e n-C<sub>33</sub> (ZECH *et al.*, 2009; DAMSTÉ *et al.*, 2011). O Índice Alcano (IA) (Equação 3) é estimado através dessa diferença entre os homólogos n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>31</sub> (SCHEFUß *et al.*, 2003). Plantas de clima mais seco e/ou do tipo C<sub>4</sub> exibem o máximo da distribuição de n-alcanos no n-C<sub>31</sub> e possuem valores de IA > 0,5. Plantas de clima mais úmido e/ou do tipo C<sub>3</sub> possuem máximo no n-C<sub>29</sub> e seu valor de IA é menor do que 0,5 (ZHANG *et al.*, 2006).

$$IA = \frac{C_{31}}{C_{31} + C_{29}} \quad (\text{Equação 3})$$

### 1.2.1.2. Alquenonas

A distribuição da temperatura na superfície 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). A reconstrução da temperatura da superfície do mar ao longo dos ciclos glaciais e interglaciais fornece um parâmetro fundamental para a descrição das interações atmosfera/oceano durante esses períodos (CACHO *et al.*, 1999).

Os efeitos das influências externas manifestam-se nos constituintes lipídicos de organismos que se adaptam para sobreviver no seu habitat em mudança para assim manter a sua viabilidade em condições ambientais

variáveis, tais como flutuações na temperatura da superfície do mar. (BRASSEL, 1993).

Um das principais famílias de lipídios sensíveis à temperatura compreendem as alquenonas, que são cetonas de cadeia longa (C<sub>37</sub> a C<sub>39</sub>) e que possuem de 2 a 4 insaturações (ROSELL-MELÉ e McCLYMONT, 2007). O uso deste marcador geoquímico como *proxy* para reconstrução da TSM foi investigado primeiramente pelo grupo de Geoquímica Orgânica da Universidade de Bristol no início dos anos 80, e tem como base a análise do conteúdo de alquenonas com 37 carbonos e 2 ou 3 insaturações (GAINES *et al.*, 2009).

As alquenonas são compostos ubíquos nos sedimentos marinhos, e também tem sido observadas em sedimentos lacustres. Sua presença como constituintes significativos de sedimentos contemporâneos cumpre o critério de que marcadores paleoclimáticos devem ocorrer globalmente (BRASSEL, 1993). Além disso, estes marcadores moleculares não são influenciados pelas mudanças de salinidade ou composição isotópica dos oceanos (BRADLEY, 1999).

Esses compostos são sintetizados por algumas algas da classe Haptophyceae, incluindo os coccolitoforídeos *Emiliana huxleyi* e *Gephyrocapsa oceânica* (VOLKMAN *et al.*, 1980; MARLOWE *et al.*, 1984a; MARLOWE *et al.*, 1984b), sendo particularmente abundantes na primeira espécie. A *E. huxleyi* além de ser ubíqua, tem povoado a superfície das águas oceânicas desde o Pleistoceno Médio (MEYERS, 1997).

Apesar de ainda não se saber ao certo o papel desempenhado pelas alquenonas na fisiologia das haptofíceas, estudos tem demonstrado que estes organismos respondem a mudanças na temperatura da água através da alteração molecular da composição de suas membranas celulares. Especificamente, à medida que diminui a temperatura da água aumenta o número de insaturações das alquenonas (BRADLEY, 1999).

Um índice de insaturação  $U_{37}^k$  (Equação 4) foi primeiramente desenvolvido por Brassel *et al.* (1986), através de equações empíricas que proporcionaram um ajuste linear entre o índice e a temperatura de crescimentos das algas cultivadas.

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

No entanto, a alquenona  $C_{37:4}$  possui a sua distribuição limitada a altas latitudes, o que fez com que fosse desenvolvido um índice simplificado que não incorporava o  $C_{37:4}$  (PRAHL e WAKEHAM, 1987):

$$U_{37}^{k'} = \{[C_{37:2}]/([C_{37:2}] + [C_{37:3}])\} \quad (\text{Equação 5})$$

A utilização do  $U_{37}^{k'}$  como um *proxy* de temperatura exige uma boa calibração desse índice (BENTHIEN e MULLER, 2000). O trabalho de calibração realizado com culturas da alga *E. huxleyi* mostrou valores semelhantes entre a correlação  $U_{37}^{k'}$  e a temperatura (PRAHL e WAKEHAM, 1987).

Muller *et al.* (1998) realizaram uma nova calibração para o oceano global com amostras de sedimento de superfície coletados entre 60°N e 60°S. A relação entre o índice  $U_{37}^{k'}$  e a temperatura (T) em graus Celsius foi dada pela seguinte equação:

$$U_{37}^{k'} = 0,033 T (^{\circ}\text{C}) + 0,044 \quad (\text{Equação 6})$$

A equação acima mostrou uma excelente correlação entre o índice  $U_{37}^{k'}$  e a TSM, com um erro padrão de  $\pm 1,5$  °C. Esta calibração apresenta uma linearidade entre os valores de  $U_{37}^{k'}$  e a média anual de TSM global para temperaturas entre 0 e 29 °C (MULLER *et al.*, 1998).

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 Muller *et al.* (1998) e média anual para as regiões acima de 32°S (Figura 1). Além disso, segundo os autores, apesar de a produção primária dos coccolitoforídeos 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 MULLER, 2000).

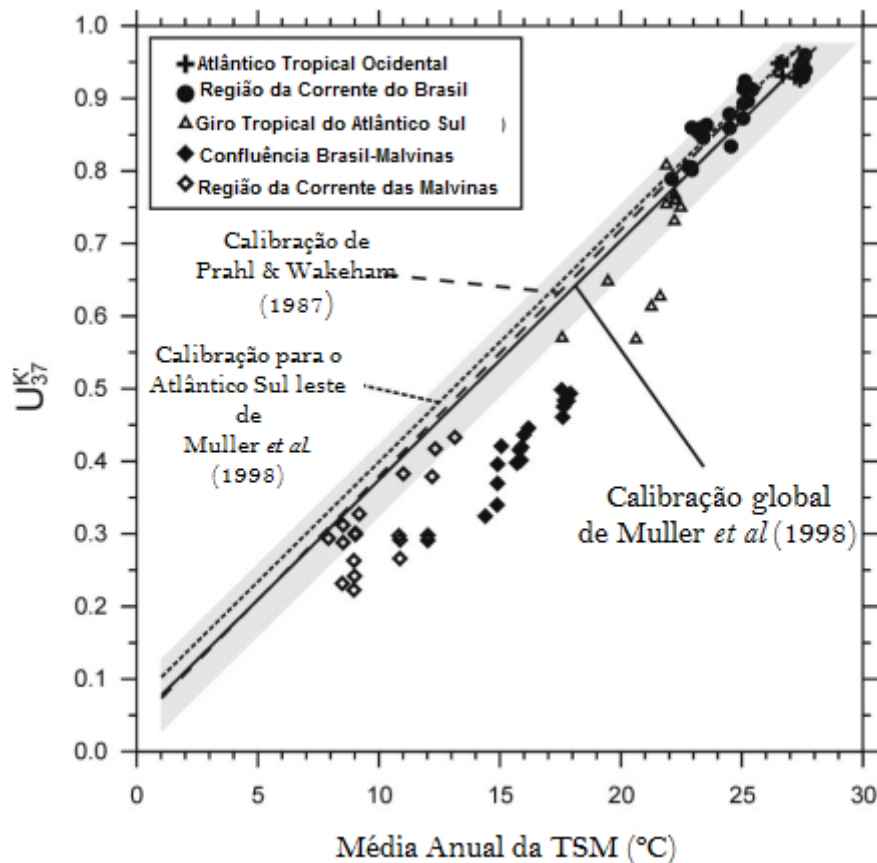


Figura 1: Relação entre o índice  $U_{37}^k$  e a média anual da TSM para o Atlântico Sudoeste. A área sombreada indica o erro padrão estimado para a calibração global de Muller *et al* (1998) ( $\pm 0,05$  unidade de  $U_{37}^k$  ou  $\pm 1,5$  °C) (Fonte: BENTHIEN e MULLER, 2000).

### 1.2.2. Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) corresponde a um dos principais componentes biogênicos dos sedimentos marinhos. O acúmulo de  $\text{CaCO}_3$  nos sedimentos depende da produção fitoplanctônica e bentônica e da dissolução na coluna d'água durante a sedimentação. Sedimentos contendo teores de superiores a 30% são considerados como ricos em carbonato, indicando um elevado acúmulo no sedimento (SCHNEIDER *et al.*, 2005).

Três fatores governam o conteúdo de  $\text{CaCO}_3$  encontrado nos sedimentos (DAMUTH, 1975; VOLAT *et al.*, 1980):

- Variações na produtividade planctônica.
- Dissolução das testas calcárias durante e após a deposição.
- Diluição por material não-carbonático através do aumento no aporte de material terrígeno.

### 1.2.3. Razão carbono orgânico – nitrogênio total (Razão C/N)

A abundância e a razão dos elementos que fazem parte dos ciclos biológicos (C, H, N, O, S e P) são capazes de fornecer informações sobre as fontes e a ciclagem da matéria orgânica sedimentar. A razão entre o carbono orgânico e o nitrogênio total é muito utilizada na diferenciação entre as fontes marinhas e terrestres da matéria orgânica (BIANCHI e CANUEL, 2011).

As algas marinhas apresentam valores de C/N que variam entre 4 e 8, enquanto que as plantas terrestres possuem valores de C/N acima de 12 (MEYERS, 1997; PRAHL *et al.*, 1980). Essa distinção da razão C/N na matéria orgânica ocorre em função das diferenças nos componentes estruturais das fontes. As plantas terrestres são constituídas principalmente por compostos ricos em carbono, como a lignina e a celulose. As algas, por outro lado, são compostas principalmente de proteínas, que possuem um alto teor de nitrogênio (BIANCHI e CANUEL, 2011).

O uso da razão C/N como *proxy* em estudos paleoceanográficos requer alguns cuidados, pois a degradação seletiva de alguns compostos durante a diagênese pode alterar os valores de C/N na matéria orgânica sedimentar. Por exemplo, a decomposição algal pode diminuir os componentes proteicos e com isso resultar em uma razão C/N mais alta. Já as reações de nitrato-redução podem resultar em valores de C/N superestimados, uma vez que há a adsorção da amônia e liberação do carbono no sedimento (MEYERS, 1997).

A granulometria é outro fator que interfere na razão C/N. Sedimentos mais grossos pode conter uma proporção maior de detritos de plantas terrestres intactos, o que faz com que seus valores de C/N sejam mais altos. Já nos sedimentos mais finos, em função da sua maior superfície de contato e



carga elétrica negativa dos grãos, pode ocorrer a adsorção da amônia e com isso gerar valores mais baixos de C/N (MEYERS, 1997).

Além disso, a maioria dos métodos analíticos utilizados para a determinação do nitrogênio, em amostras de sedimento, são feitos levando em consideração o nitrogênio orgânico e inorgânico presentes na amostra. No geral, as concentrações de nitrogênio inorgânico em amostras de sedimento são baixas quando comparadas com as do orgânico, e isso gera razões C/N que fielmente representam a origem da matéria orgânica. No entanto, amostras contendo uma baixa concentração de matéria orgânica podem conter uma alta fração de nitrogênio inorgânico, que por sua vez acaba gerando valores subestimados da razão C/N (MEYERS, 1997).

A distinção entre o tipo de nitrogênio (orgânico ou inorgânico) presente no sedimento pode ser acessada através da relação entre os teores de carbono orgânico total e nitrogênio total presentes na amostra. A presença de uma forte correlação linear positiva entre os dados é um indicativo da origem orgânica do nitrogênio.

#### 1.2.4. Isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio total

O princípio fundamental da utilização de isótopos estáveis em estudos ambientais está baseado nas variações da concentração 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.:  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) (FRY, 2006). A variação isotópica de um elemento é dada pela terminologia “delta *per 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):

$$\delta X\text{‰}_{(\text{amostra})} = \left( \frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} \right) \times 1000 \quad (\text{Equação 7})$$

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

$R_{\text{amostra}}$  = razão isotópica da amostra ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ );

$R_{\text{padrão}}$  = razão isotópica do padrão ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ );

A definição  $\delta$  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 & 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 ( $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ ) nela presentes (MEYERS, 1997).

Processos biológicos são os principais causadores de variações na razão isotópica do carbono, sendo a fotossíntese o processo mais importante (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  $\text{C}_3$ , também conhecido como Ciclo de Calvin, o qual envolve a fixação do  $\text{CO}_2$  a partir da sua conversão enzimática pela Rubisco. A principal causa do fracionamento isotópico durante a fotossíntese, em plantas  $\text{C}_3$ , é a discriminação do  $^{13}\text{CO}_2$  pela Rubisco durante a carboxilação. Neste caso, o fracionamento isotópico gera uma diferença de -20 ‰ entre o  $\delta^{13}\text{C}$  das plantas  $\text{C}_3$  ( $\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$ ) e a fonte de dióxido de carbono inorgânico, neste caso o  $\text{CO}_2$  atmosférico ( $\delta^{13}\text{C} = 7\text{‰}$ ) (MEYERS, 1997). Esse metabolismo é característico de plantas arbóreas e de algumas plantas de cultivo como arroz e trigo.

Já as plantas do tipo  $\text{C}_4$  utilizam um mecanismo de fixação do  $\text{CO}_2$  chamado Ciclo de Hatch-Slack que possui um mecanismo para evitar a perda de água o que faz com que não ocorra a discriminação do  $^{13}\text{C}$ . Com isso o fracionamento durante a fixação do  $\text{CO}_2$  nas plantas  $\text{C}_4$  é menor do que nas

plantas C<sub>3</sub> gerando valores maiores de  $\delta^{13}\text{C}$  (LEHNINGER, 1982; PANCOST e PAGANI, 2006).

As algas marinhas também utilizam o Ciclo de Calvin no processo de fixação do CO<sub>2</sub>. No entanto, as principais fontes de carbono inorgânico no ambiente marinho são o CO<sub>2</sub> dissolvido e o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. O CO<sub>2</sub> dissolvido possui valores de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 7 \text{ ‰}$ , quando em equilíbrio com o CO<sub>2</sub> atmosférico) menores do que o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{ ‰}$ ) e o fitoplâncton preferencialmente irá utilizar a primeira forma quando disponível. A proporção entre esses compostos é uma função do pH do ambiente, o que faz com que o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> seja a fonte predominante de carbono inorgânico no meio marinho. Dessa forma, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dessas plantas acabam sendo maiores em relação aos das plantas vasculares (MEYERS, 1997).

Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da matéria orgânica sedimentar produzida a partir do CO<sub>2</sub> atmosférico em plantas C<sub>3</sub> variam entre -23‰ e -34‰, e em plantas C<sub>4</sub> entre -9‰ e -17‰ (SCHUBERT e CALVERT, 2001; ZHOU *et al.*, 2006). Já a matéria orgânica marinha possui valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que variam entre -20‰ e -22‰ (MEYERS, 1994).

Em ambientes costeiros, as fontes de carbono e nitrogênio consistem em misturas complexas entre fontes autóctones e alóctones. No entanto, a contribuição terrestre para a matéria orgânica de uma determinada região costeira pode ser acessada através dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (PRAHL *et al.*, 1994) conforme a Equação 8 abaixo:

$$\% Terr = \frac{(\delta^{13}\text{C}_{amostra} - \delta^{13}\text{C}_{marinho})}{(\delta^{13}\text{C}_{terrestre} - \delta^{13}\text{C}_{marinho})} \quad \text{Equação 8}$$

Onde,

$\delta^{13}\text{C}_{amostra}$  = Valor da razão isotópica do carbono orgânico da amostra

$\delta^{13}\text{C}_{marinho}$  = Valor do *end-member* marinho

$\delta^{13}\text{C}_{terrestre}$  = Valor do *end-member* terrestre

A razão isotópica do nitrogênio total ( $\delta^{15}\text{N}$ ) também pode ser utilizada na distinção entre as fontes marinhas e terrestres da matéria orgânica. A utilização do  $\delta^{15}\text{N}$  em estudos geoquímicos baseia-se no princípio de há uma diferença

na composição isotópica das fontes marinhas e terrestres de nitrogênio inorgânico (MEYERS, 1997). O valor de  $\delta^{15}\text{N}$  do nitrato dissolvido na água do mar varia entre 7‰ e 10‰, enquanto que o do nitrogênio atmosférico é de aproximadamente 0‰. Isto faz com que a matéria orgânica sedimentar produzida pelo plâncton marinho apresente valores da razão isotópica do nitrogênio entre 5‰ e 7‰, e a produzida pelas plantas terrestre um valor em torno de 2‰.

Mudanças no ciclo biogeoquímico do nitrogênio podem influenciar nos valores de  $\delta^{15}\text{N}$ . Em condições sub-óxicas, há um enriquecimento do isótopo mais pesado ( $^{15}\text{N}$ ) na coluna d'água em função do processo de denitrificação, que faz com que ocorra a liberação do  $^{14}\text{N}$  para a atmosfera, tornando o nitrato dissolvido enriquecido em  $^{15}\text{N}$ . Por outro lado, o processo de fixação faz com que haja um empobrecimento da razão isotópica do nitrogênio (SCHUBERT e CALVERT, 2001; GAYE-HAAKE *et al.*, 2005). Além disso, a degradação seletiva de compostos orgânicos e o fracionamento isotópico durante a degradação são alguns dos processos diagenéticos que também podem afetar a assinatura isotópica do nitrogênio (FREUDENTHAL *et al.*, 2001).

## 2. HIPÓTESE DE TRABALHO E OBJETIVOS

### 2.1. Hipótese de trabalho

*Os testemunhos obtidos na Região da Ria do Mamanguá possuem registros da variação temporal do regime pluvial do continente adjacente e da temperatura da superfície do mar. Essas mudanças podem ser observadas através da variação da entrada de n-alcanos terrígenos e da paleotemperatura da água do mar baseada no índice  $U'_{37}$ . Além disso, essas mudanças nos marcadores orgânicos moleculares ao longo do tempo permitem a identificação de eventos abruptos do Holoceno Superior como a Little Ice Age e a Medieval Climate Anomaly.*

### 2.2. Objetivos

**Os objetivos desse trabalho são:**

- Avaliar extensão da influência terrestre na Região da Ria do Mamanguá através da distribuição dos marcadores moleculares terrestres, em amostras de sedimento superficial ao longo da área de estudo.
- Avaliar mudanças no regime de precipitação, através da variação da entrada de material terrestre, e da temperatura da superfície do mar da Região da Ria do Mamanguá através da variação dos n-alcanos terrígenos e paleotemperatura da água do mar baseada no índice  $U^K_{37}$  em amostras de sedimento de dois testemunhos.
- Correlacionar essas mudanças com os principais eventos de escala regional e global dos últimos 3000 anos, como a *Little Ice Age* e a *Medieval Climate Anomaly*.

### **3. ÁREA DE ESTUDO**

A Região da Ria do Mamanguá está localizada na região Sudeste do Brasil, no litoral sul do estado do Rio de Janeiro, próxima ao município de Parati e à Baía da Ilha Grande. Desde 1992, esta região é considerada como parte da Reserva Florestal da Juatinga e da Área de Proteção Ambiental de Cairuçu (APA Cairuçu) (GASALLA, 1995).

Esta área é composta pela Enseada de Parati-Mirim e pelo Saco do Mamanguá (Figura 2), e está inserida no domínio da Mata Atlântica, o que faz com que apresente uma grande biodiversidade. Além disso, a zona aquática dessa região é considerada uma importante área de criação e reprodução de organismos marinhos da Baía da Ilha Grande (GASALLA, 1995).

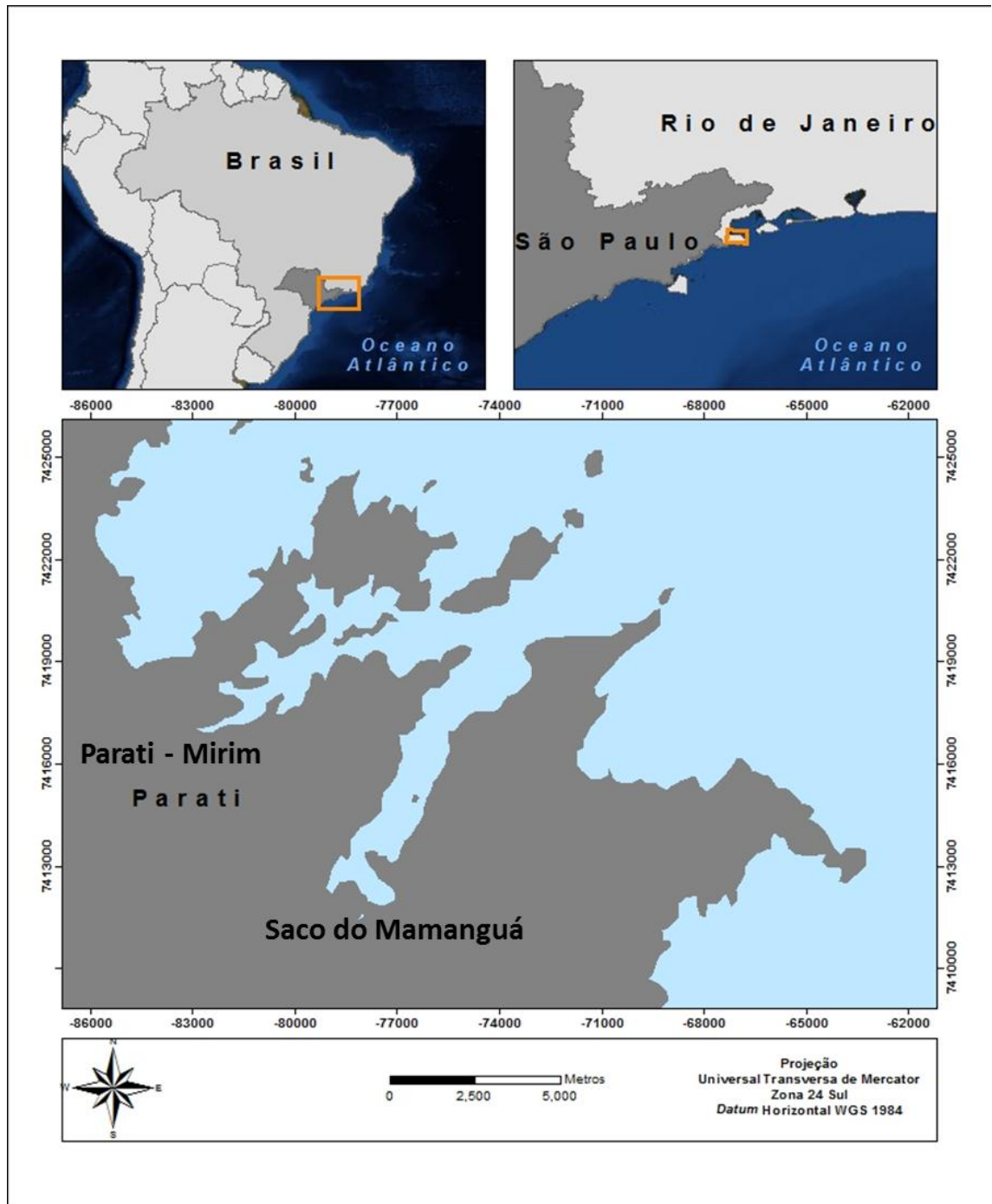


Figura 2: Localização da área de estudo.

O Saco do Mamanguá tem a morfologia típica de uma ria, e possui aproximadamente 8 km de comprimento e 1,5 km de largura com profundidade média de 5 metros, e máxima de 10 metros decrescendo em direção ao fundo, onde se desenvolve um ecossistema de manguezal (GASALLA, 1995).

A palavra ria foi introduzida na literatura geral geomorfológica por von Richthofen (1886) *apud* Castaing e Guilcher (1995) para caracterizar estuários rodeados por montanhas que não são glaciais e, portanto, não são fiordes, mas são vales de rios antigos que foram alagados pela subida do nível do mar durante o Holoceno. As rias, historicamente, tem sido consideradas um tipo de estuário. No entanto, apenas uma pequena parcela deste ambiente apresenta uma maior influência da drenagem continental, sendo somente esta parte caracterizada como um estuário (EVANS e PREGO, 2003).

A Ria do Mamanguá compreende a interface entre o continente e o mar, o que faz com que esta região, receba o aporte de matéria orgânica proveniente dos rios que ali deságuam, e também se encontre sob a influência da variação das marés.

Estes locais funcionam como eficientes aprisionadores de sedimentos, sendo que as sequências sedimentares geradas ao longo do seu preenchimento contêm evidências das mudanças climáticas que ocorreram durante o Holoceno (GARCIA-GARCIA *et al.*, 2005).

A área continental da Área de Proteção Ambiental do Caiuru é composta por oito bacias hidrográficas. As mais importantes são as dos rios Mateus Nunes, Meros e Parati-Mirim, sendo que esta última possui a maior área de contribuição e a drenagem com maior dimensão e volume de água. As baías que originam a região mais interna do Saco do Mamanguá e da Enseada de Parati-Mirim formam os principais coletores das águas superficiais, uma vez que recebem as águas drenadas pelas mais importantes bacias hidrográficas da APA (BRASIL, 2005).

Esta parte mais interna do Saco do Mamanguá corresponde ao corpo receptor dos rios Turvão, Iriró, Caiuru e Mamanguá, que deságuam criando uma zona de alta turbidez, onde se verifica uma redução da salinidade, sendo caracterizada como um estuário. Recebe constante subsídio alóctone de sedimentos, matéria orgânica e nutrientes. Apresenta uma dinâmica semi-lêntica em virtude do aporte de água doce e da baixa força de correntes de maré. As características ambientais predominantes desta zona favorecem o estabelecimento de um manguezal com densa cobertura de *Rhizophora mangle* (BERNARDES, 1996).



A parte mais interna da Enseada de Parati-Mirim, também conhecida como Saco do Fundão, corresponde ao corpo receptor do Rio Meros e do córrego da Cachaça. Este ambiente também é caracterizado como estuarino e apresenta circulação restrita ocasionada por um fluxo induzido por gradientes de densidade, e onde a circulação gerada pela maré é pouco intensa. Esta região também possui a presença de um sistema de manguezal (BRASIL, 2005).

A zona estuarina-lagunar do Saco do Mamanguá caracteriza-se por um pequeno e permanente gradiente dos parâmetros ambientais como temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido, e apresenta aspectos não usuais de um estuário com correntes de maré pouco intensas. A profundidade máxima desta zona é de 10 m. Devido ao pequeno gradiente de temperatura e salinidade, esta zona pode ser classificada como um estuário bem misturado. No verão a estratificação vertical é acentuada com a influência da massa de Água Central do Atlântico Sul (ACAS) nas camadas mais profundas que enriquece a região com suas águas frias e ricas em nutrientes, contribuindo para que esta estação apresente características diferenciadas de biomassa, densidade e diversidade biológica (BERNARDES, 1996).

A zona de conexão entre o Saco do Mamanguá e a plataforma continental corresponde à área de comunicação natural e permanente entre a ria e a plataforma continental adjacente. Constitui a porta de entrada e saída do sistema onde ocorre o intercâmbio de água, nutrientes e matéria orgânica entre essas regiões. A plataforma continental adjacente é caracterizada por águas claras, elevada salinidade e profundidade média de 15 metros. Caracteriza-se por apresentar alta hidrodinâmica e sedimentos arenosos com fragmentos calcários de origem biológica (BERNARDES, 1996).

A região nas adjacências do Saco do Mamanguá é escassamente ocupada por populações ribeirinhas. O aporte significativo de material continental encontra-se na área de dependência do regime de drenagens pluviais. Esta área pode ser considerada livre de despejos por ação antrópica, principalmente industrial (SOARES, 1992; GASALLA, 1995).

O Embasamento Precambriano que cerca esta área atinge o mar com altitudes máximas próximas à costa. Com relação à variação do nível relativo do mar no tempo geológico, uma amostra de ostras de um matacão rochoso ao

leste da Baía da Ilha Grande, datada de 5.200 anos A.P., indicou que o nível marinho antigo nesta região seria de + 4,8m (SUGUIU e MARTIN, 1978).

Atualmente existem poucos dados sobre as características físicas, químicas e geológicas do Saco de Mamanguá. Apenas um trabalho realizado entre 09/89 e 05/90 relata algumas características da região (AMBRÓSIO JR *et al.*, 1991). Segundo os autores, a salinidade teve uma baixa variação (entre 34,4 e 35,5) devido à pequena descarga de água doce e da circulação pouco intensa. A estrutura térmica apresentou-se com condições praticamente isotérmicas (entre 22° e 24°C), com exceção do mês de março, no qual foi observada uma acentuada estratificação térmica em função da presença de uma massa de água com forte influência da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) (AMBRÓSIO JR *et al.*, 1991).

### **3.1. Clima Atual**

A América do Sul apresenta diversos padrões de clima e tempo, como características tropicais, subtropicais e extratropicais. Isto ocorre devido a sua considerável extensão meridional e orografia proeminente (GARREAUD *et al.*, 2009). Este continente está localizado entre os oceanos Pacífico e Atlântico, o que faz com que receba grande influência dos mesmos na circulação atmosférica da região. Da mesma forma, a circulação do oceano Atlântico Sul, principalmente as regiões costeiras, recebe a influência da circulação atmosférica continental (WAINER e TASCHETTO, 2006).

Algumas das principais características da circulação atmosférica da América do Sul são: a presença dos Andes ao longo da toda a costa oeste do continente, que atua como uma barreira natural para o fluxo troposférico (GARREAUD *et al.*, 2009) e a presença da Floresta Amazônica, que contribui para que a região apresente um dos climas mais úmidos do mundo. Além disso, apresenta outras características como, a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), a baixa do Chaco no verão, as friagens de inverno na região equatorial e o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) (WAINER & TASCHETTO, 2006).

### 3.1.1. Características do clima na Região Sudeste

No Brasil, a Região Sudeste compreende uma das regiões com o clima mais diversificado do país. Isto ocorre em função de diversos fatores como a sua localização latitudinal, na borda oriental da América do Sul entre 14° a 25° sul, sua distribuição longitudinal, cuja área se estende desde a zona costeira atlântica até aproximadamente 1000 km de distância do mar, e sua topografia, o gradiente altitudinal varia desde o nível do mar até níveis superiores a 2000 m, o que se reflete nos padrões de temperatura e precipitação (SANT'ANNA NETO, 2005; NUNES *et al.*, 2009).

Também influenciam nessa diversificação os aspectos dinâmicos da atmosfera que atuam direta ou indiretamente no sistema de chuvas. Por exemplo, a Zona de Convergência do Atlântico Sul e as frentes frias, principais responsáveis pela precipitação pluvial, e o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul e o Vórtice Ciclônico de Ar Superior que podem ocasionar grandes períodos de estiagem na região (MINUZZI *et al.*, 2007) .

A região sudeste possui a maior parte de suas terras localizadas na região tropical, o que favorece sua ampla exposição à radiação solar e, conseqüentemente, a ocorrência de intensos movimentos convectivos (NUNES *et al.*, 2009).

A distribuição espacial da pluviosidade na Região Sudeste é influenciada pelo relevo e pela atuação das frentes polares. O regime de precipitação sazonal nessa região é tipicamente tropical, apresentando dois períodos bem caracterizados: um que concentra grande parte da precipitação (verão) e outro com decréscimo acentuado da pluviosidade (inverno) (NUNES *et al.*, 2009). A Figura 3 mostra o histograma das médias mensais de precipitação ao longo de uma sequência histórica (1972 – 2011) registrada pela estação meteorológica de Parati, operada pelo CPRN (código 02344007), obtida através do site HidroWeb da Agência Nacional de Águas (ANA). É possível observar que os maiores índices pluviométricos estão centrados entre os meses de setembro e abril, sendo que os meses com os maiores valores de precipitação se concentram nos meses de verão.

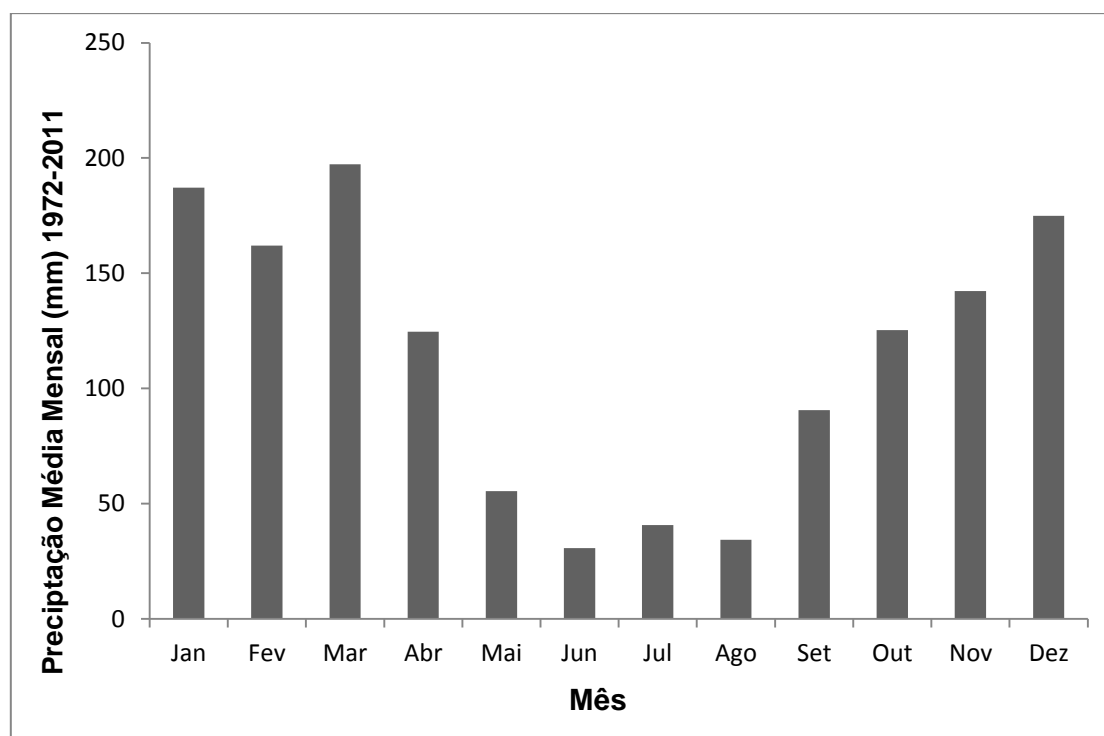


Figura 3: Histograma das médias mensais de precipitação ao longo do período entre 1972 e 2011 no município de Parati.

Segundo Quadro (1993), durante a estação chuvosa, a Zona de Convergência do Atlântico Sul é um dos principais fenômenos que influenciam a precipitação na Região Sudeste. A ZCAS é uma das principais feições do Sistema de Monções Sul Americano (SMSA), e trata-se de uma banda de nebulosidade e chuvas com orientação noroeste-sudeste, que se estende desde a Amazônia até o Sudeste brasileiro e, frequentemente, sobre o oceano Atlântico Subtropical, e que se associa a um escoamento convergente de umidade na baixa troposfera (CARVALHO & JONES, 2009). Segundo Rao *et al.* (2001), 50% ou mais da chuva anual na região SE ocorre durante os meses de dezembro, janeiro e fevereiro, período em que a ZCAS é dominante (Figura 4) (WAINER & TASCHETTO, 2006).

No entanto, o início da estação chuvosa varia ao longo da região e interanualmente (ALVES *et al.*, 2005). Segundo Alves *et al.* (2005), o início da estação chuvosa no Sudeste está associado aos padrões de circulação de mesoescala e à atuação das frentes frias e da ZCAS. O mesmo começa mais cedo na parte sul da região, em função da ação das frentes polares, e possui um atraso de dois a três meses mais ao norte, o que coincide com a atuação da ZCAS em dezembro.

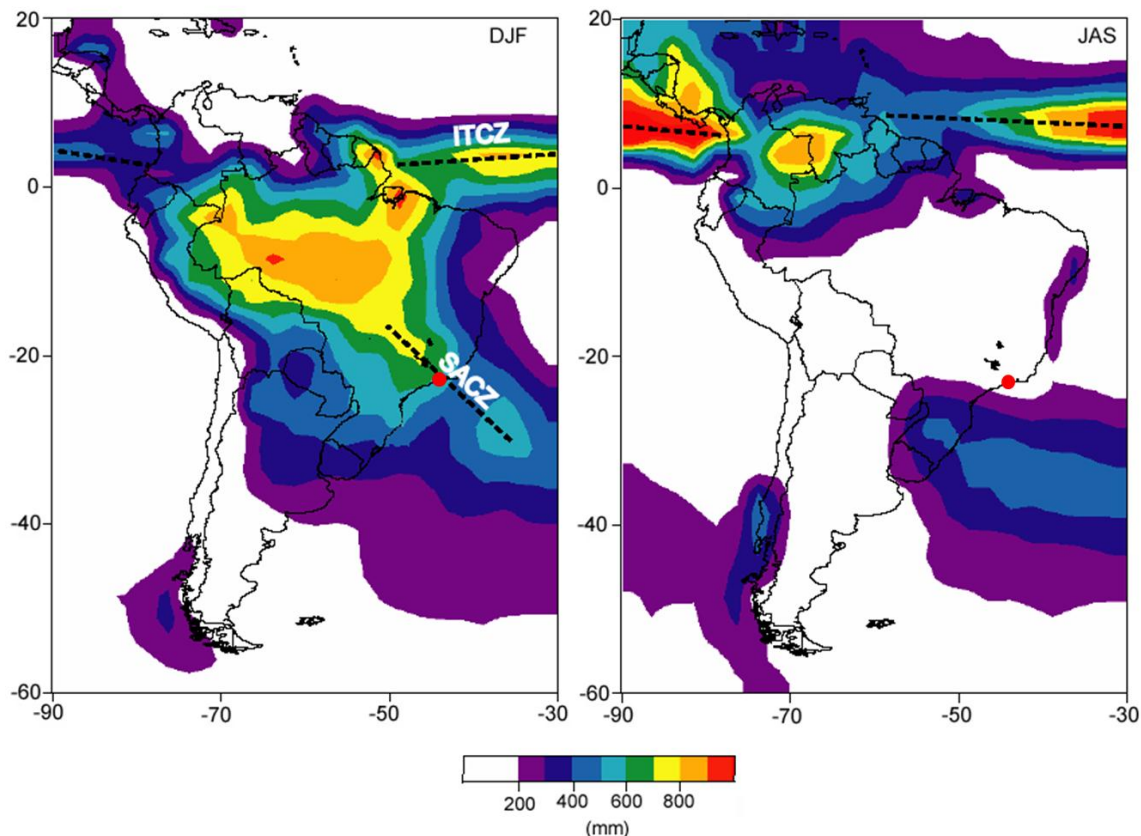


Figura 4: Configuração da Zona de Convergência do Atlântico Sul durante os meses de dezembro, janeiro e fevereiro (esquerda) e julho, agosto e setembro (direita). O ponto vermelho em ambas as imagens indica a localização da área de estudo do presente trabalho (Adaptado de CRUZ *et al.*, 2005).

Barbieri (2007) observou que o período da estação chuvosa no sudeste também está ligado ao posicionamento e intensidade do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul e ao deslocamento dos sistemas frontais que chegam a ela. Segundo o autor, o início da estação chuvosa ocorre quando os ventos fortes de leste (procedentes da circulação anticiclônica do Atlântico Sul) que atingem a região enfraquecem, fazendo com que a mesma seja atingida pelo escoamento de noroeste, o qual transporta umidade da Região Amazônica para as Regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Coleta

As amostras de sedimento foram coletadas através do projeto de pesquisa “Mudanças na Produtividade e na Circulação Oceânica na Margem Continental Sul-Sudeste Brasileira durante o Holoceno: Evidências Micropaleontológicas e Geoquímicas” (Processo FAPESP Nº 2007/54657-0), em desenvolvimento no Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica do Instituto Oceanográfico da USP, sob coordenação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Silvia Helena de Mello e Sousa.

A coleta foi realizada em fevereiro de 2009 com o barco Veliger II do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Foram coletadas amostras de sedimento de superfície em 10 estações oceanográficas (MAM1 a MAM10) com amostrador de fundo tipo Petersen modificado. Em duas dessas estações foram coletados testemunhos (MAM1 e MAM7) usando *vibro corer*. Os pontos de coleta estão plotados na Figura 5. A Tabela 2 apresenta o posicionamento e a profundidade das amostras. Os testemunhos coletados tinham 172 e 128 cm de comprimento para os pontos MAM1 e MAM7, respectivamente, e cada um deles foi seccionado em intervalos regulares de 2 cm.

Tabela 2: Localização e descrição das amostras coletadas.

<b>Ponto</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Profundidade</b>
MAM1*	23° 17' 24"	44° 38' 54"	4
MAM2	23° 16' 19"	44° 38' 54"	6,7
MAM3	23° 15' 13"	44° 37' 15"	9
MAM4	23° 14' 17"	44° 36' 18"	10,7
MAM5	23° 13' 26"	44° 35' 13"	14,5
MAM6	23° 12' 53"	44° 34' 27"	18
MAM7*	23° 14' 38"	44° 40' 25"	3
MAM8	23° 14' 14"	44° 39' 23"	5
MAM9	23° 13' 57"	44° 38' 37"	7,5
MAM10	23° 13' 46"	44° 37' 35"	4,10

\* Testemunho datado

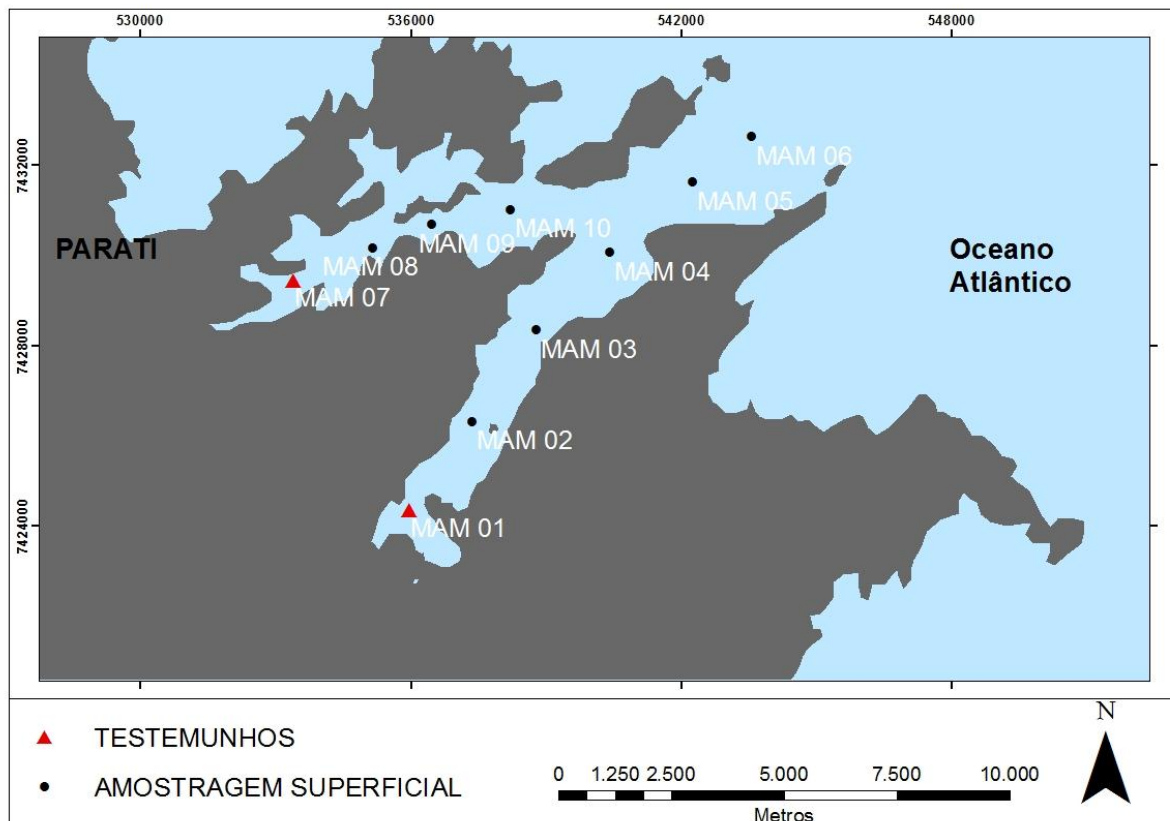


Figura 5: Localização da área de estudo e das estações oceanográficas onde foram coletadas as amostras de sedimento.

#### 4.2. Características composicionais do sedimento

As características composicionais do sedimento foram determinadas segundo os seguintes descritores: granulometria, teor de carbonato de cálcio (%  $\text{CaCO}_3$ ); teor de carbono orgânico total (% COT); teor do nitrogênio total (% NT); razão isotópica do carbono orgânico ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e do nitrogênio total ( $\delta^{15}\text{N}$ ).

A caracterização granulométrica foi realizada pelo Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo através de um sedimentômetro Malvern 2000 segundo as fórmulas de Folk e Ward (1957).

Para a determinação do teor de carbonato de cálcio no sedimento uma alíquota de sedimento de aproximadamente 500 mg foi tratada com 2 mL de  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e homogeneizada, permanecendo em ácido por 24h. Foram adicionados duas a três gotas de  $\text{HCl}$  concentrado (P.A.) a fim de certificar a total eliminação do  $\text{CaCO}_3$  e em seguida água Milli Q até um volume de 9 mL e centrifugadas a 2500 rpm durante 12 minutos. O sobrenadante foi descartado e

a lavagem das amostras foi repetida por cinco ou seis vezes até a total eliminação do HCl. As amostras foram secas em estufa a 60 °C e o teor de CaCO<sub>3</sub> determinado pela diferença de massa de sedimento inicial e final.

O teor de carbono orgânico total e razão isotópica de carbono orgânico foram determinados em alíquota de sedimento submetido à remoção do CaCO<sub>3</sub>. Aproximadamente 10 mg de sedimento foram acondicionados em cartuchos de estanho (5 x 9 mm) e submetidos a análise elementar e isotópica no analisador elementar Costec Instruments Elemental Combustion System acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS (EA-IRMS).

O teor de nitrogênio total e sua razão isotópica foram determinados em alíquota de 10 mg sedimento sem a remoção de CaCO<sub>3</sub> acondicionados em cápsula de estanho, sendo submetidas a análise elementar e isotópica no EA-IRMS.

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

$$\delta = \left( \frac{R \text{ amostra}}{R \text{ padrão}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

R amostra: razão isotópica medida na amostra.

R padrão: razão isotópica medida no padrão de referência.

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

$$\% \text{ Amostra} = \left( \frac{\% \text{ padrão} \times \text{massa padrão}}{\text{área do padrão}} \right) \times \text{área amostra} \quad (\text{Equação 10})$$



O padrão adotado na quantificação em massa foi o Solo LECO 502-309 – LECO Corporation.

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).

### **4.3. Análise dos marcadores orgânicos moleculares**

#### **4.3.1. Tratamento dos reagentes e limpeza do material**

Durante as análises foram utilizados somente solventes grau resíduo. 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 é isenta de qualquer contaminação por compostos orgânicos visto que sua extração foi feita com n-hexano (7 x 30 ml de n-hexano/2 L de água).

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

#### **4.3.2. Análise dos n-alcenos e alquenonas**

Em todas as amostras foram analisados os n-alcenos com cadeia entre 12 e 37 carbonos (n-C<sub>12</sub> – n-C<sub>37</sub>), além dos isoprenóides pristano e fitano, e as alquenonas C<sub>37:2</sub>, C<sub>37:3</sub>, C<sub>38:2Me</sub> e C<sub>38:2Et</sub>.

As análises seguem o protocolo de rotina usado no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP (LOURENÇO, 2007), com algumas adaptações. Segundo esse procedimento, três gramas do sedimento seco foram adicionados de padrões *surrogate* (hexadeceno e eicoseno; 100 µl a 5 ng µl<sup>-1</sup>) e extraídos em Soxhlet com 40 mL da mistura de diclorometano/n-hexano (1:1 v/v) por 8 horas. 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.

O processo de purificação foi feito em uma coluna de vidro preenchida com 2 g de sílica e 1 g de alumina, o extrato então foi eluído com 6 ml de n-hexano e 10 ml de mistura diclorometano/n-hexano (9:2 v/v) obtendo-se os hidrocarbonetos alifáticos e as alquenonas.

O eluente obtido foi novamente concentrado, sendo então adicionado o padrão interno (tetradeceno; 50 µl a 10 ng µl<sup>-1</sup>) e então o volume final de 100 µl foi corrigido no fluxo de nitrogênio para posterior análise em cromatógrafo a gás.

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 0,25 mm x 0,25 µm, sendo a fase estacionária composta por 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano. O gás de arraste foi o H<sub>2</sub> (pureza > 99,999%), com pressão constante de 7,24 psi no injetor. A temperatura no injetor foi programada para ser 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-alcenos

	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	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 referência obtido na AccuStandard (EUA) contendo os n-alcenos n-C<sub>12</sub> a n-C<sub>37</sub>.

Para realizar a quantificação dos compostos foi necessária a construção de uma curva analítica, ou seja, uma regressão linear entre a concentração dos compostos 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<sup>-1</sup>) de uma mistura de padrões externos contendo os n-alcenos n-C<sub>12</sub> a n-C<sub>37</sub>, 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 analisados. Os padrões *surrogates* (hexadeceno e eicoseno) e o padrão interno (tetradeceno) foram utilizados, respectivamente, para a quantificação dos analitos e controle do desempenho do método.

As alquenonas foram identificadas através de um padrão de alquenonas fornecido pelo laboratório do Dr. Fredrick Prah da Universidade do Estado do Oregon, Corvallis, USA. Sua quantificação foi feita através do padrão *surrogate* eicoseno.

#### 4.4. Controle de qualidade do método

O controle de qualidade das análises é o conjunto de técnicas e atividades operacionais que são usadas para fornecer requerimentos de

qualidade. Descreve medidas individuais, as quais são relativas à qualidade de amostras, individual ou em grupo (CITAC/EURACHEM, 2002).

#### 4.4.1 Recuperação do padrão *surrogate*

A adição dos *surrogates* foi uma forma de controle do procedimento metodológico na qual foi possível estimar perdas ou ganhos durante o procedimento analítico. A sua recuperação é calculada em função da quantidade de padrão adicionado no início com a quantidade obtida no término do processo (Wade et al. 1994) e a partir dele são feitas as correções nas quantificações de todos os compostos analisados. O limite de recuperação aceito para os hidrocarbonetos foi de 50 a 120% (DENOUX *et al.*, 1998) . Todas as amostras apresentaram recuperação dentro deste intervalo.

#### 4.4.2. 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 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) fortificados com padrão externo de referência ( $100 \mu\text{l}$  a  $0,5 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$ ). As replicatas foram submetidas ao mesmo processo analítico das amostras e o LDM foi obtido através da Equação 11:

$$\text{LDM} = t_{(n-1)} \times \sigma \quad (\text{Equação 11})$$

Onde,

n = número de replicatas

$\sigma$  = 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-alcenos (C<sub>12</sub> – C<sub>37</sub>). Valores em µg g<sup>-1</sup>.

Composto	LD1 (µg g <sup>-1</sup> )	LD2 (µg g <sup>-1</sup> )	LD3 (µg g <sup>-1</sup> )	LD4 (µg g <sup>-1</sup> )	LD5 (µg g <sup>-1</sup> )	LD6 (µg g <sup>-1</sup> )	LD7 (µg g <sup>-1</sup> )	σ	LDM (µg g <sup>-1</sup> )
C12	0.006	0.008	0.003	0.004	0.003	0.007	0.004	0.002	0.007
C13	0.007	0.009	0.004	0.007	0.005	0.008	0.006	0.002	0.005
C14	0.000	0.005	0.003	0.009	0.004	0.008	0.015	0.005	0.016
C15	0.005	0.008	0.004	0.009	0.006	0.008	0.006	0.002	0.006
C16	0.001	0.005	0.004	0.011	0.007	0.011	0.014	0.005	0.015
C17	0.007	0.010	0.006	0.016	0.011	0.010	0.011	0.003	0.010
Pristano	0.008	0.009	0.005	0.015	0.012	0.009	0.012	0.003	0.011
C18	0.009	0.010	0.005	0.016	0.011	0.010	0.012	0.003	0.011
Fitano	0.008	0.010	0.006	0.018	0.014	0.009	0.015	0.004	0.013
C19	0.006	0.009	0.004	0.018	0.014	0.008	0.013	0.005	0.015
C20	0.001	0.005	0.003	0.011	0.008	0.012	0.014	0.005	0.015
C21	0.005	0.008	0.004	0.010	0.011	0.008	0.008	0.002	0.007
C22	0.005	0.011	0.004	0.008	0.007	0.010	0.009	0.002	0.008
C23	0.005	0.008	0.004	0.009	0.008	0.009	0.008	0.002	0.007
C24	0.006	0.010	0.004	0.008	0.007	0.011	0.010	0.003	0.008
C25	0.004	0.008	0.004	0.007	0.006	0.009	0.008	0.002	0.006
C26	0.003	0.006	0.002	0.006	0.005	0.009	0.008	0.002	0.007
C27	0.003	0.006	0.002	0.006	0.005	0.009	0.008	0.002	0.008
C28	0.004	0.006	0.003	0.006	0.006	0.008	0.010	0.002	0.008
C29	0.003	0.005	0.002	0.007	0.005	0.008	0.009	0.002	0.007
C30	0.004	0.006	0.003	0.007	0.005	0.007	0.008	0.002	0.006
C31	0.004	0.005	0.002	0.008	0.005	0.007	0.008	0.002	0.006
C32	0.005	0.005	0.002	0.009	0.005	0.006	0.007	0.002	0.007
C33	0.006	0.006	0.003	0.010	0.005	0.006	0.007	0.002	0.006
C34	0.006	0.006	0.003	0.010	0.006	0.006	0.007	0.002	0.006
C35	0.007	0.006	0.005	0.013	0.007	0.006	0.007	0.003	0.008
C36	0.009	0.006	0.005	0.013	0.008	0.007	0.008	0.002	0.008
C37	0.009	0.007	0.005	0.014	0.010	0.007	0.008	0.003	0.009
AlkC37:3	0.009	0.007	0.005	0.014	0.010	0.007	0.008	0.003	0.009
AlkC37:2	0.009	0.007	0.005	0.014	0.010	0.007	0.008	0.003	0.009
AlkC38:2et	0.009	0.007	0.005	0.014	0.010	0.007	0.008	0.003	0.009
AlkC38:2me	0.009	0.007	0.005	0.014	0.010	0.007	0.008	0.003	0.009

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Amostras de Sedimentos Superficiais**

Para avaliar a extensão da influência continental na Região da Ria da Mamanguá foram analisados marcadores terrígenos em 10 amostras de sedimento superficial distribuídas ao longo do Saco do Mamanguá e da Enseada de Parati-Mirim. A Tabela 5 a seguir apresenta os parâmetros avaliados em cada ponto amostral do presente estudo.

Tabela 5: Valores dos parâmetros avaliados na Região da Ria do Mamanguá.

<b>Amostra</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Lama (%)</b>	<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>COT (%)</b>	<b>NT (%)</b>	<b>C/N</b>	<b>δ<sup>13</sup>C (‰)</b>	<b>δ<sup>15</sup>N (‰)</b>	<b>S.Terr (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>%Terr</b>	<b>TAR</b>	<b>IA</b>	<b>Paq</b>
<b>Mam 1</b>	52.4	47.6	6.0	3.1	0.26	11.2	-23.8	2.20	3.62	69.2	27.2	0.38	0.20
<b>Mam 2</b>	48.6	51.4	6.9	2.5	0.23	9.9	-22.3	3.59	2.12	47.8	12.1	0.45	0.12
<b>Mam 3</b>	36.3	63.7	5.6	2.6	0.25	9.9	-22.2	3.58	0.96	45.5	6.8	0.50	0.10
<b>Mam 4</b>	39.5	60.5	6.8	2.8	0.28	9.4	-22.1	2.45	1.11	44.9	9.4	0.49	0.13
<b>Mam 5</b>	19.5	80.6	8.2	2.2	0.24	8.5	-22.6	2.80	0.77	50.9	10.2	0.52	0.10
<b>Mam 6</b>	22.3	77.7	7.6	2.2	0.20	10.1	-22.3	3.15	0.71	47.3	10.0	0.55	0.12
<b>Mam 7</b>	35.1	64.9	6.1	2.8	0.23	11.5	-23.1	1.98	2.85	58.4	27.0	0.37	0.18
<b>Mam 8</b>	36.9	63.1	11.9	2.4	0.21	10.0	-22.7	2.46	1.54	53.2	11.1	0.44	0.15
<b>Mam 9</b>	37.9	62.1	10.1	2.9	0.23	11.5	-23.5	2.97	2.57	64.8	13.8	0.45	0.09
<b>Mam 10</b>	40.3	59.7	12.3	2.8	0.21	11.6	-22.4	2.62	1.08	48.0	4.8	0.51	0.14

Lama = silte + argila; CaCO<sub>3</sub> = carbonato de cálcio; COT = carbono orgânico total; NT = nitrogênio total; C/N = razão carbono orgânico/nitrogênio total; δ<sup>13</sup>C = razão isotópica do carbono orgânico; δ<sup>15</sup>N = razão isotópica do nitrogênio total; S.Terr = somatório dos n-alcanos terrígenos n-C27, n-C29 e n-C31; % Terr = porcentagem da matéria orgânica que é composta por material terrestre; TAR = razão terrígeno/aquático; IA = índice alcano; Paq = razão macrófita aquática/planta terrestre.

### 5.1.1. Granulometria

A Figura 6 apresenta os teores de areia dos pontos amostrais analisados ao longo da Região da Ria do Mamanguá.

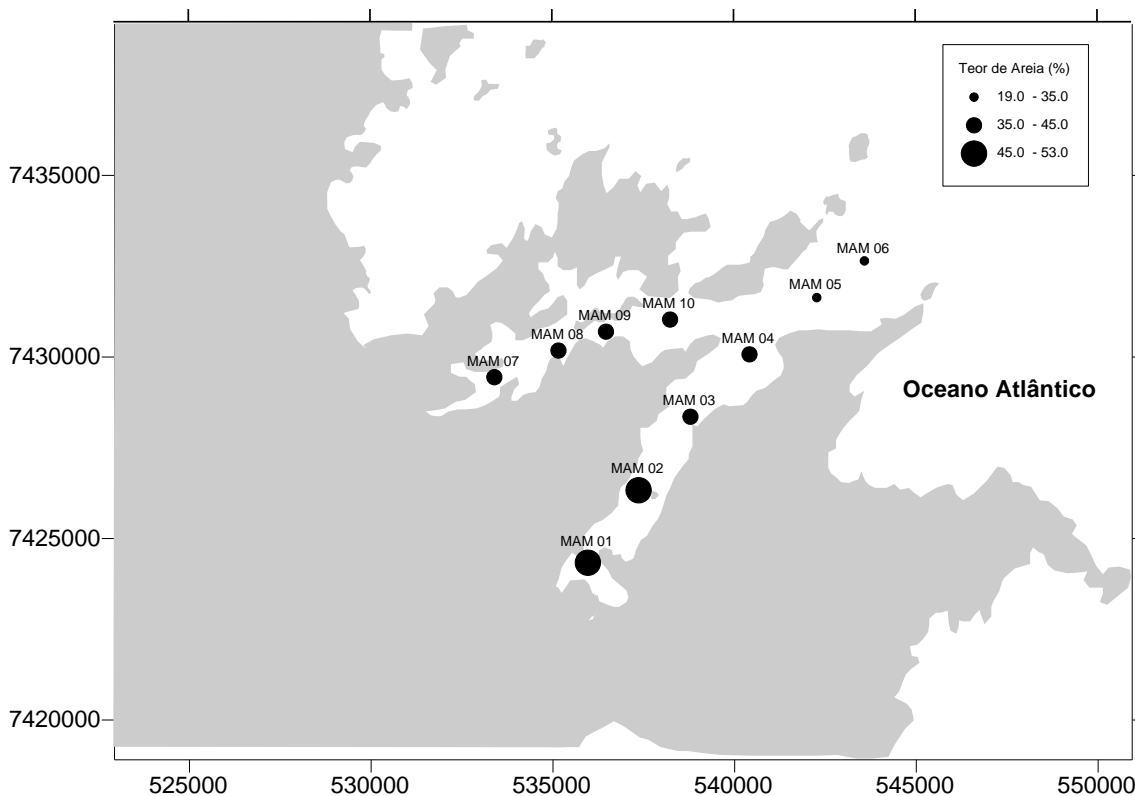


Figura 6: Teor de areia nos pontos amostrais ao longo da região da Ria do Mamanguá.

Os maiores teores de areia (45% a 53%) foram encontrados nos pontos Mam 1 e Mam 2. Já os menores teores de areia (19% a 35%) foram encontrados nos pontos Mam 5 e Mam 6. Os demais pontos localizados no Saco do Mamanguá e na enseada de Parati-Mirim apresentaram valores de areia que variaram entre 35% e 45%. Segundo Brasil (2005), a parte mais interna do Saco do Mamanguá corresponde ao corpo receptor dos rios Turvão, Iriró, Cairuçu e Mamanguá, enquanto que o Saco do Fundão corresponde ao corpo receptor do Córrego da Cachaça e do Rio Meros, sendo esse último um dos principais rios da região. Estes rios e riachos provavelmente constituem uma das principais fontes de areia e silte para o sistema.



### 5.1.2. Características composicionais das amostras de sedimento de superfície

A Figura 7 apresenta a distribuição dos teores de carbonato de cálcio ao longo da região estudada. Os menores teores de  $\text{CaCO}_3$  foram observados ao longo de todo o Saco do Mamanguá e na parte mais interna da Enseada de Parati-Mirim (Saco do Fundão).

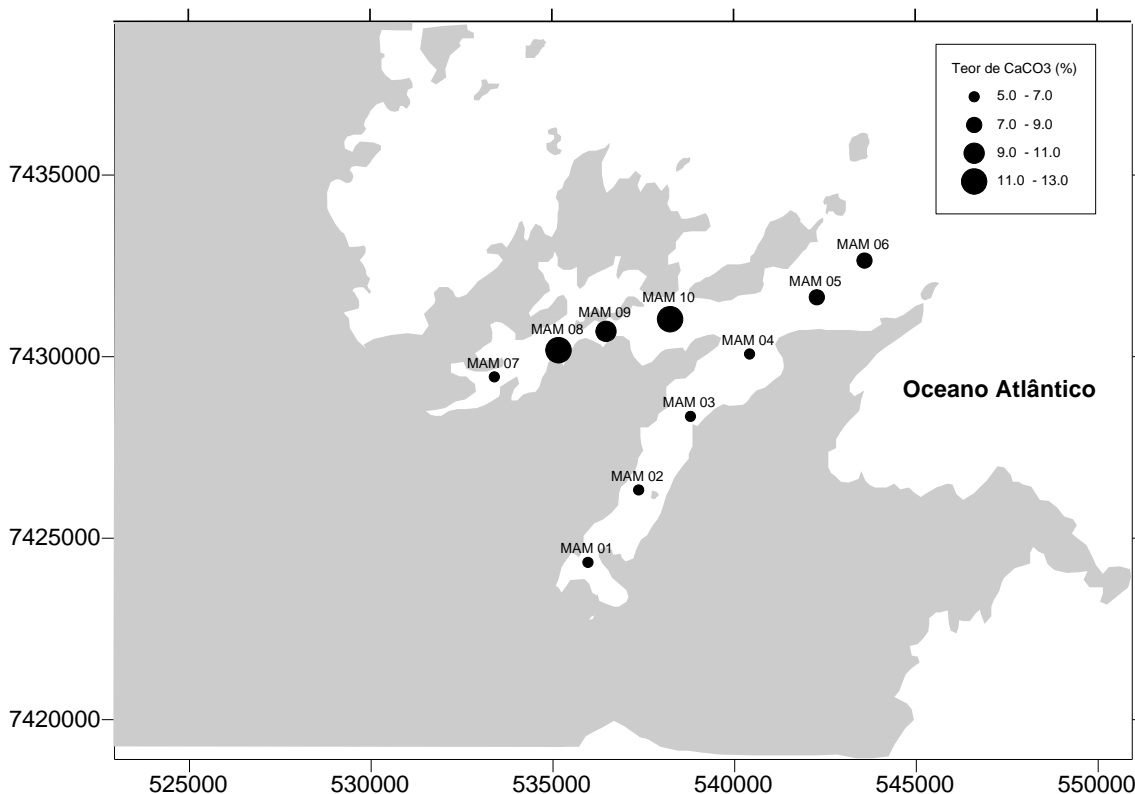


Figura 7: Variação dos teores de  $\text{CaCO}_3$  longo da região da Ria do Mamanguá.

A quantidade de  $\text{CaCO}_3$  presente em amostras de sedimento depende da produção fitoplanctônica e bentônica, da dissolução na coluna d'água durante a sedimentação e da diluição deste material por material terrígeno (DAMUTH, 1975; VOLAT *et al.*, 1980). Sendo assim, os teores mais baixos de carbonato de cálcio encontrados nas estações dentro do Saco do Mamanguá (Mam 1, Mam 2, Mam 3 e Mam 4) e no Saco do Fundão (Mam 7) provavelmente são oriundos da diluição deste material por material terrestre em função de um maior aporte continental nesta região. Segundo Brasil (2005), a parte mais interna do Saco do Mamanguá corresponde ao corpo receptor dos

rios Turvão, Iriró, Cairuçu e Mamanguá, enquanto que o Saco do Fundão corresponde ao corpo receptor do Córrego da Cachaça e do rio Meros, sendo esse último um dos principais rios da região. Apesar de também estar próximo de uma das principais bacias de drenagem da região, o rio Parati-Mirim, o ponto Mam 10 apresentou teores mais altos de  $\text{CaCO}_3$ , provavelmente devido a uma maior influência marinha nesse local. Já os pontos Mam 5 e Mam 6 correspondem aos pontos mais próximos da plataforma continental adjacente, e portanto sobre uma maior influência da mesma. Além disso, esses pontos encontram-se mais afastados da área de drenagem continental e, portanto, a diluição por material terrestre nessa região deve ser menor.

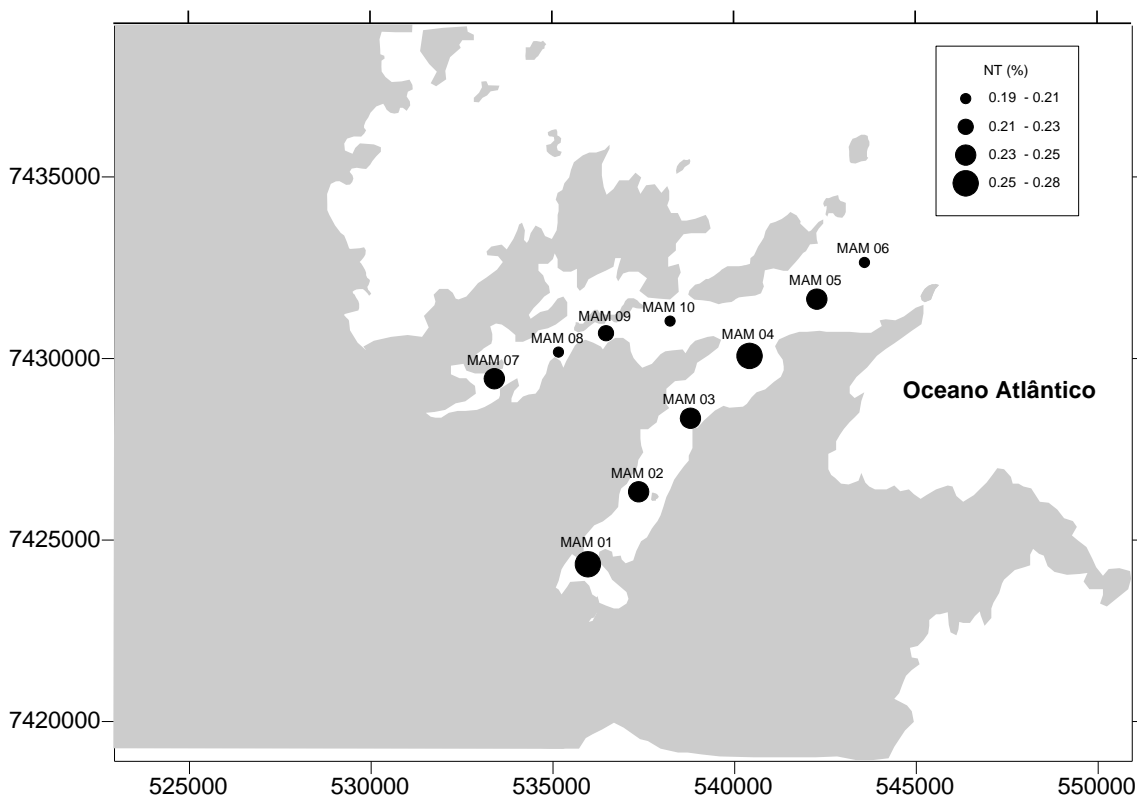


Figura 8: Teores de nitrogênio total ao longo da Região da Ria do Mamanguá.

O nitrogênio total apresentou valores que variaram entre 0,19% e 0,28% (Figura 8), sendo que os valores mais altos foram encontrados nos pontos Mam 1 e Mam 4, Mam 7, Mam 9 e Mam 10. Estes pontos estão localizados próximos às áreas de desembocadura dos rios e riachos que deságuam no interior do Saco do Mamanguá e no Saco do Fundão, e que provavelmente além de contribuírem com material terrestre para a ria, também contribuem

com nutrientes, que acabam por promover a produtividade primária local. O ponto Mam 4 se encontra na região de transição entre a ria e a plataforma continental adjacente, o que provavelmente faz com que esse local se beneficie dos nutrientes oriundos de ambos os ambientes e, com isso, promova a produtividade primária local.

Regiões próximas à costa possuem valores de carbono orgânico total que variam entre 0,3 e 1% (RULLKÖTTER, 2005). Foram encontrados valores de COT acima de 2% ao longo de toda a Região da Ria do Mamanguá, o que indica elevados teores de carbono orgânico ao longo de toda a área de estudo (Figura 9). As porcentagens mais altas de COT foram encontradas nos pontos Mam 1, Mam 4, Mam 7, Mam 9 e Mam 10. Com exceção do Mam 4, os demais pontos amostrais encontram-se próximos a desembocaduras de rios e riachos que provavelmente contribuem para os elevados teores de COT ali encontrados.

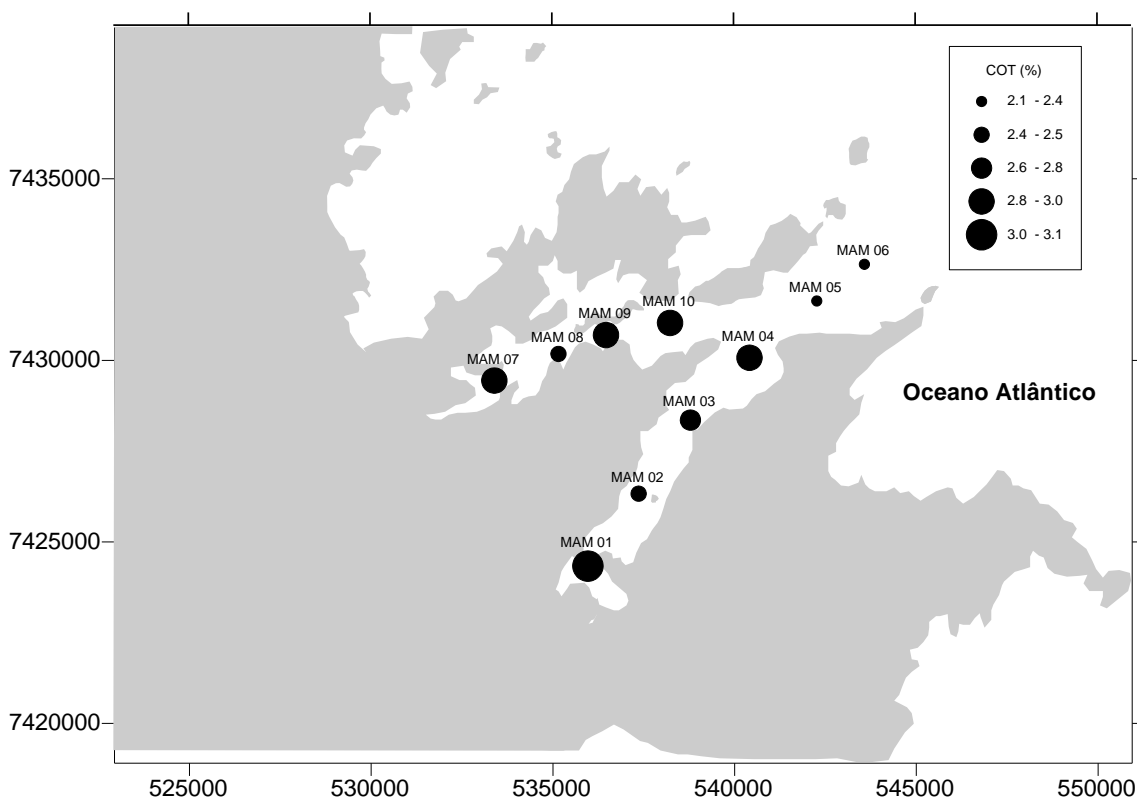


Figura 9: Teores de carbono orgânico total ao longo da Região da Ria do Mamanguá.

Em regiões costeiras, devido a sua proximidade ao continente, a matéria orgânica ali presente é composta por uma mistura de fontes marinhas e terrestres. Neste ambiente, o uso dos valores da razão isotópica do carbono orgânico total ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e da razão C/N ajuda na identificação das possíveis fontes da matéria orgânica (MEYERS, 1994; LAMB *et al.*, 2006). A matéria orgânica de origem terrestre possui valores das razões  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N que variam entre -23‰ e -34‰, e acima de 12, respectivamente (SCHUBERT e CALVERT, 2001; ZHOU *et al.*, 2006; MEYERS, 1997; PRAHL *et al.*, 1980 ). Já a matéria orgânica marinha possui valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N que variam entre -20‰ e -22‰, e 4 e 8, respectivamente (MEYERS, 1994).

Os valores da razão C/N e da razão isotópica do carbono orgânico (Figuras 10 e 11, respectivamente) mostraram que a matéria orgânica presente na Região da Ria do Mamanguá é composta por uma mistura entre as fontes marinha e terrestre.

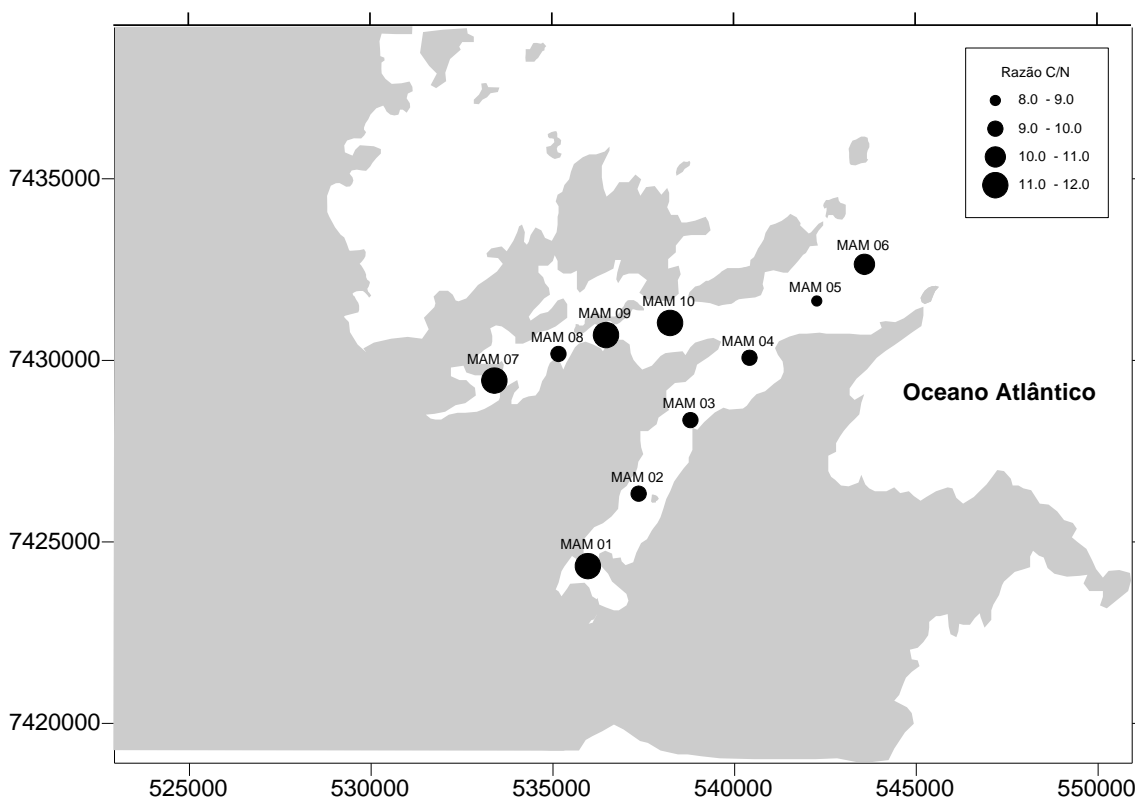


Figura 10: Valores da razão entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total (C/N) ao longo da região da Ria do Mamanguá e da Enseada de Paraty-Mirim.

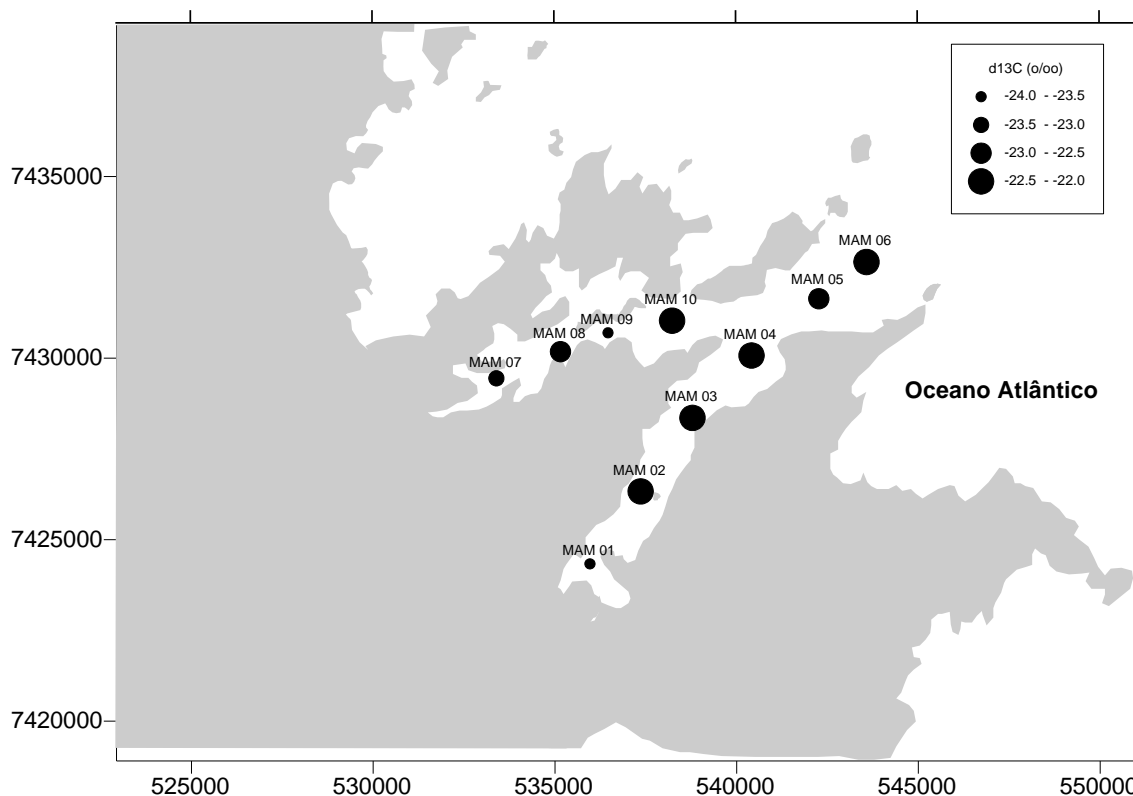


Figura 11: Valores da razão isotópica do carbono orgânico total ( $\delta^{13}\text{C}$ ) ao longo da região da Ria do Mamanguá e da Enseada de Paraty-Mirim.

A influência continental é mais relevante nos pontos Mam 1 e Mam 7 que, como dito anteriormente, correspondem ao corpo receptor de diversos rios e riachos que deságuam nessa região e por isso são diretamente influenciados pelo continente. Além disso, esses pontos estão localizados próximos ao manguezal onde uma grande quantidade de carbono orgânico é acumulado e, por isso constituem uma importante fonte do mesmo para os oceanos adjacentes (SANDERS *et al*, 2010). O ponto Mam 9 também apresenta uma importante influência terrestre, como mostram os valores de C/N e  $\delta^{13}\text{C}$ , provavelmente devido a contribuição do Rio Parati-Mirim que possui sua desembocadura próxima a região.

A contribuição terrestre para a matéria orgânica de uma determinada região costeira pode ser quantificada através da porcentagem de carbono orgânico terrestre (%Terr) presente no sedimento (PRAHL *et al.*, 1994). Este parâmetro leva em consideração a diferença entre a composição isotópica das fontes terrestres e marinhas. Em um trabalho realizado em Ubatuba, no litoral SE do Brasil, foram encontrados valores de  $\delta^{13}\text{C}$  fitoplânctônico entre -20,5‰ e -21,1‰ e de folhas de plantas terrestres da região de -26,1‰ (MATSURA e

WADA, 1995). Segundo Mahiques *et al.* (2007), os valores encontrados por Matsura & Wada (1995) podem ser utilizados em estudos na região da costa sudeste brasileira, uma vez que grande parte do material terrígeno presente nesta região é oriundo das florestas tropicais ali presente. Neste trabalho, foram então adotados valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-26\text{‰}$  e  $-19\text{‰}$  como *end-members* terrestre e marinho, respectivamente.

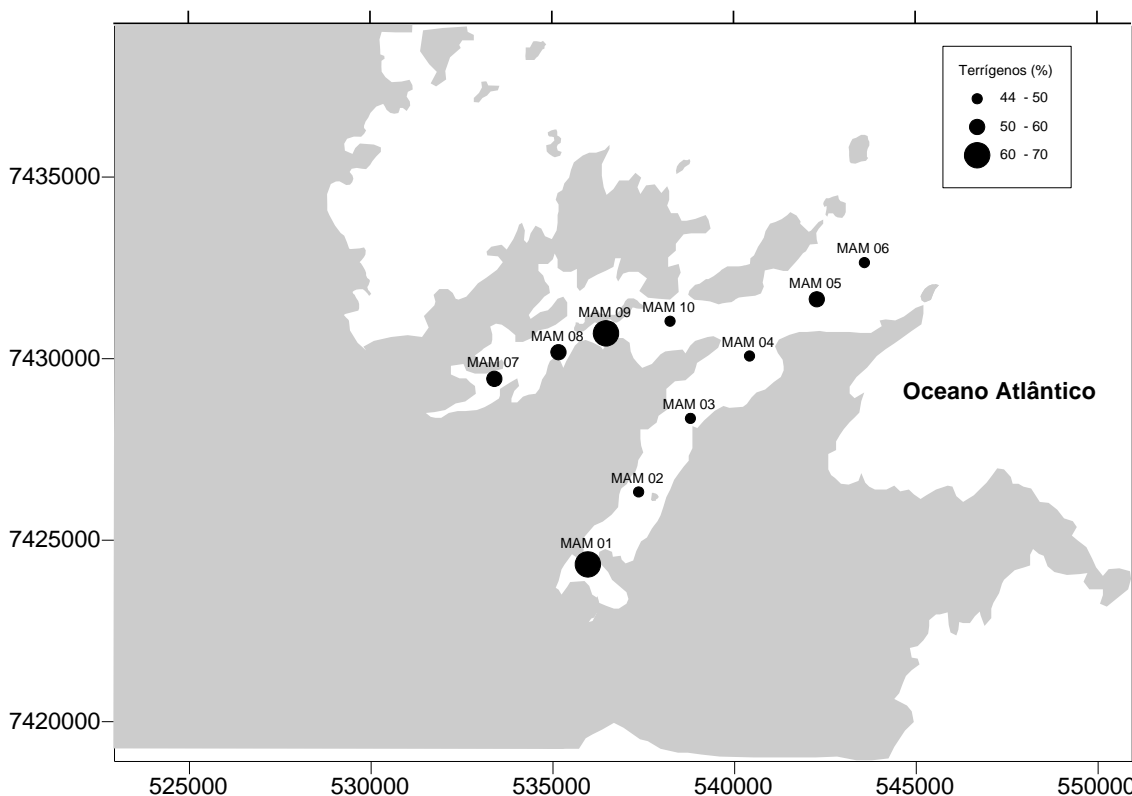


Figura 12: Contribuição terrestre para o carbono orgânico total encontrado ao longo da região da Ria do Mamanguá e da Enseada de Parati-Mirim.

O parâmetro %Terr indicou uma grande contribuição terrestre para o carbono orgânico total em toda a Região da Ria do Mamanguá (Figura 12). Em regiões costeiras, a contribuição terrestre para o carbono orgânico total, em amostras de sedimentos, é tão importante quanto a marinha, sendo a drenagem continental uma das principais vias de entrada do carbono orgânico terrestre para essas regiões (RULLKÖTTER, 2005).

Os pontos amostrais que apresentaram maior porcentagem de carbono orgânico terrestre foram o Mam 1 (69,2%), o Mam 7 (58,4%) e o Mam 9 (64,8%), novamente correspondendo aos locais próximos às áreas onde ocorre

a maior parte do aporte continental, e portanto onde a influência do continente é maior.

Os valores da razão isotópica do nitrogênio total ( $\delta^{15}\text{N}$ ) apresentaram valores característicos de material terrígeno ao longo de toda a região (Figura 13). Isto, mais uma vez, demonstra a influência continental na matéria orgânica presente na Região da Ria do Mamanguá. Novamente, os locais em que foram encontrados os menores valores de  $\delta^{15}\text{N}$  e, portanto, uma influencia terrestre maior, correspondem aos pontos Mam 1, Mam 7 e Mam 9, ressaltando assim a contribuição fluvial na composição da matéria orgânica ali presente.

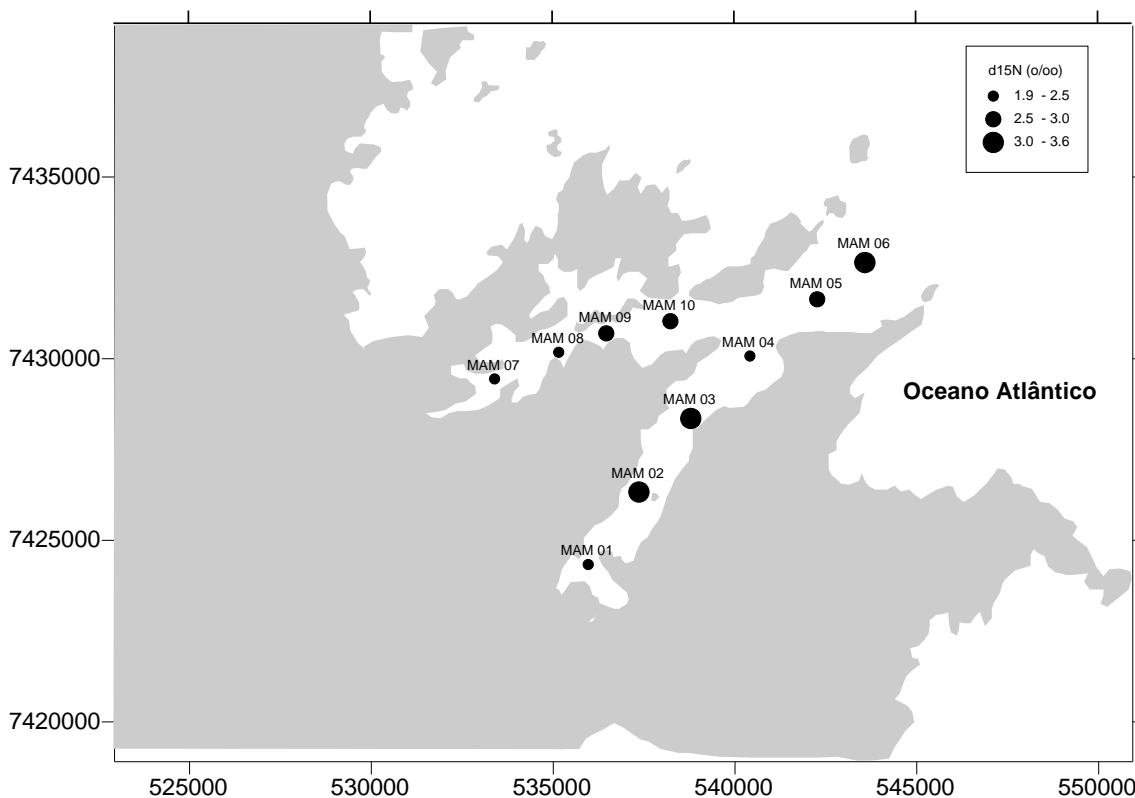


Figura 13: Valores da razão isotópica do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) total ao longo da região da Ria do Mamanguá e da Enseada de Paraty-Mirim.

### 5.1.3. Marcadores Orgânicos Moleculares

Todas as amostras apresentaram uma distribuição unimodal dos n-alcenos, com um predomínio de compostos com cadeias longas e número ímpar de carbono (Figura 14).

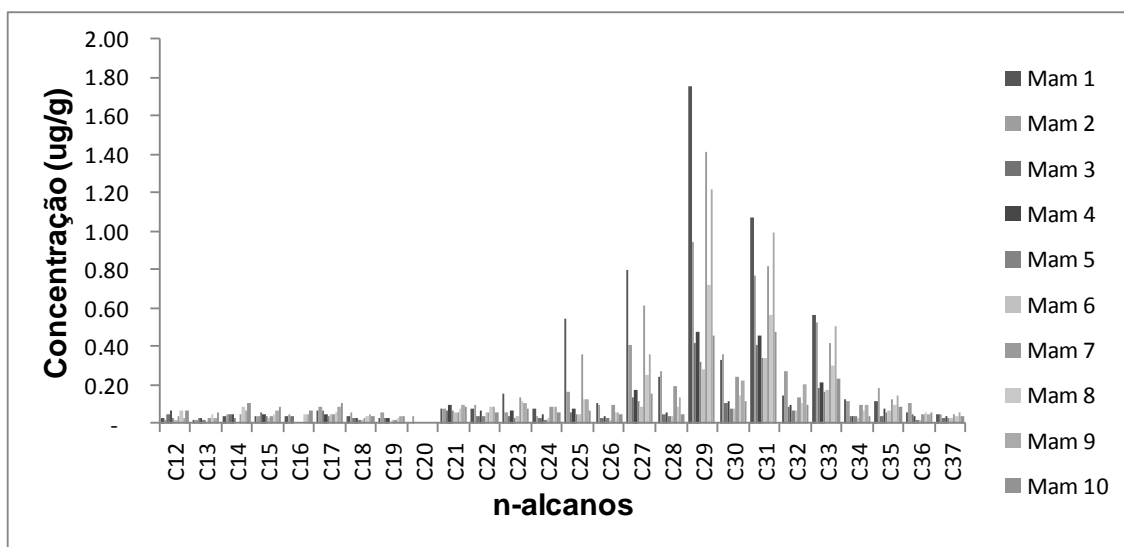


Figura 14: Concentração ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dos n-alcenos analisados na Região da Ria do Mamanguá.

Além disso, a predominância de n-alcenos pesados em amostras de sedimento é uma característica comum dos hidrocarbonetos alifáticos naturais. Isto porque, estes compostos correspondem apenas a uma pequena parcela da composição lipídica do fitoplâncton (3-5%) (BIANCHI e CANUEL, 2011). Adicionalmente, os n-alcenos marinhos são preferencialmente degradados durante a sua deposição, enquanto que os n-alcenos terrestres são compostos mais resistentes o que faz com que eles permaneçam no registro sedimentar e sejam bons indicadores da variação da contribuição continental ao longo do tempo (MEYERS, 1997).



Os pontos amostrais que apresentaram os maiores valores de n-alcenos terrígenos (Figura 15) foram: Mam 1, Mam 2, Mam 7 e Mam 9. A elevada concentração de n-alcenos terrígenos encontrada nos pontos Mam 1, Mam 7 e Mam 9, em relação aos demais pontos, mostra a elevada influência fluvial nestas áreas, uma vez que uma das principais formas de entrada desses compostos nos ambientes costeiros é através da drenagem continental (PANCOST e BOOT, 2004).

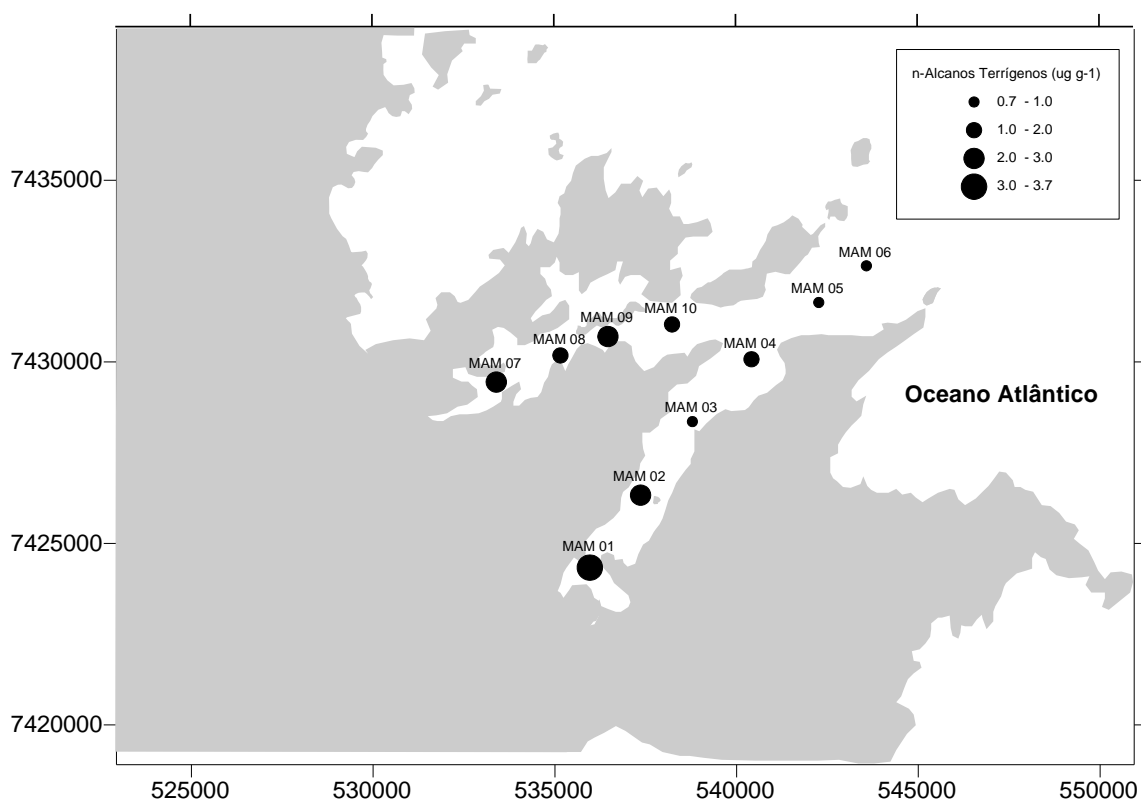


Figura 15: Concentração do somatório ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de n-alcenos ao longo da região da Ria do Mamanguá.

Os níveis de n-alcenos terrígenos decresceram em direção as regiões mais externas do Saco do Mamanguá e da Enseada de Parati-Mirim. Isto mostra que há uma diminuição da extensão da influência continental em direção à plataforma adjacente. Provavelmente, as concentrações mais baixas observadas nas estações amostrais Mam 5 e Mam 6 pode ser o aumento da influência da plataforma continental adjacente.

Segundo Biachi e Canuel (2011), valores do índice TAR maiores que 1 indicam uma maior contribuição de n-alcenos terrestres, enquanto que valores

de TAR menores que 1 refletem a dominância de hidrocarbonetos de origem marinha. Através da Figura 16 foi possível observar que a Região da Ria do Mamanguá apresentou preponderância de n-alcenos terrígenos em toda a área de estudo. Os elevados valores de TAR nos pontos MAM 1 e MAM 7 são mais um indicativo da elevada influência terrestre nessas regiões.

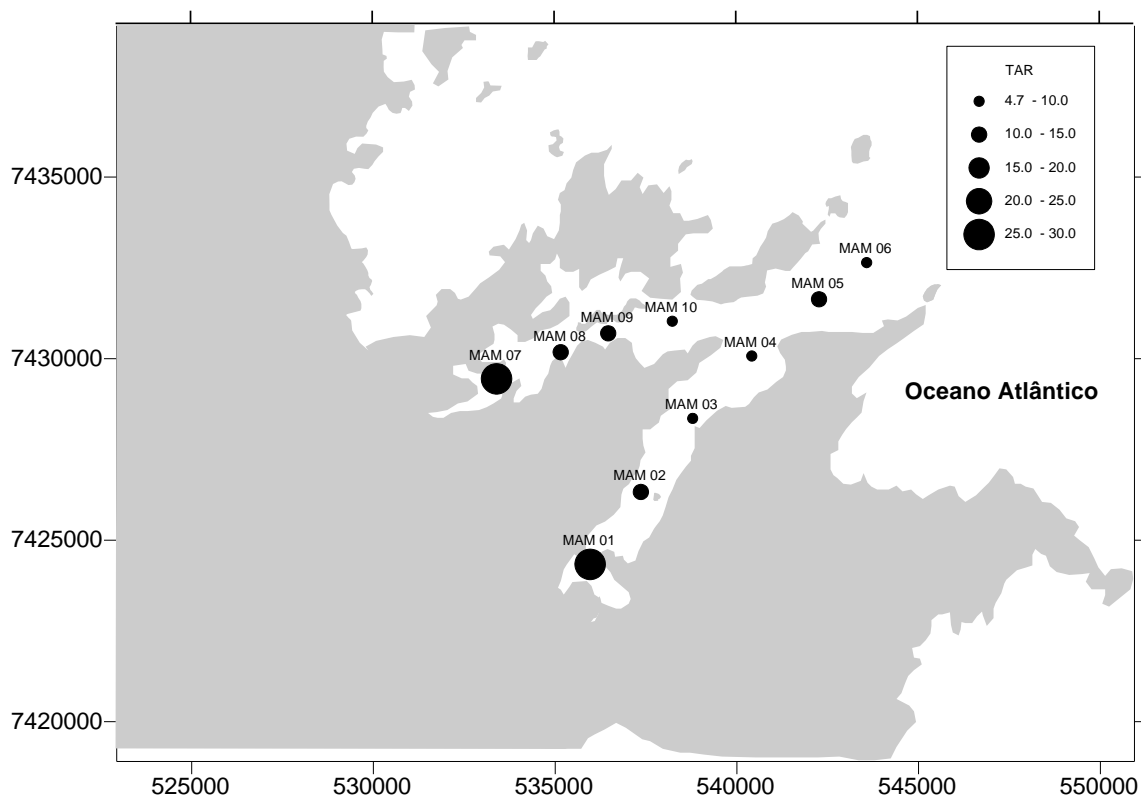


Figura 16: Valores da Razão Terrígeno/Aquático (TAR) ao longo da região da Ria do Mamanguá.

Além de servirem como indicadores da extensão da contribuição continental em regiões costeiras, os marcadores orgânicos moleculares terrígenos também refletem o tipo de vegetação que compões esta região. A vegetação, por sua vez, reflete as condições de temperatura e umidade do continente adjacente (EGLINTON e EGLINTON, 2008). Além de serem constituídos preferencialmente por cadeias longas e com número ímpar de carbono, os n-alcenos terrestres apresentam uma diferença na distribuição dos homólogos entre os diferentes tipos de vegetação. Plantas vasculares ( $C_3$ ) e de

clima subtropical temperado produzem preferencialmente  $n\text{-C}_{27}$  e  $n\text{-C}_{29}$ , enquanto gramíneas ( $C_4$ ) e plantas de clima mais árido exibem o máximo da distribuição de n-alcenos no  $n\text{-C}_{31}$  (ZHANG *et al.*, 2006; HORIKAWA *et al.*, 2010).

A região da Ria do Mamanguá esta inserida no domínio de Mata Atlântica, que compreende um ambiente composto principalmente por plantas do tipo  $C_3$ . Esta caracterização também pode ser evidenciada através dos valores do Índice Alcano (Figura 17). Segundo Zhang *et al.* (2006), plantas do tipo  $C_4$  exibem valores de IA  $> 0,5$ , e plantas do tipo  $C_3$  de IA  $< 0,5$ .

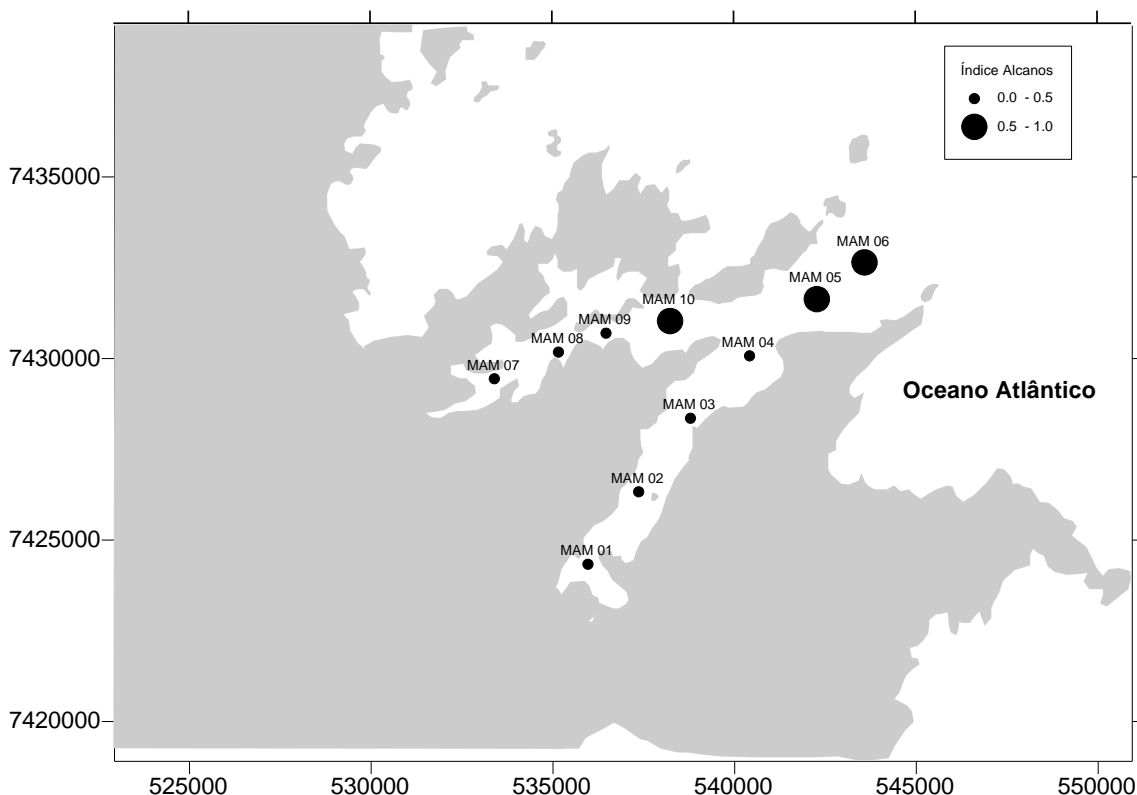


Figura 17: Valores do Índice Alcano (IA) ao longo da região da Ria do Mamanguá.

As macrófitas aquáticas também influenciam nos valores de n-alcenos de cadeia longa. Para diferenciar se este valor realmente é representativo de plantas terrestres ou macrófitas aquáticas Ficken *et al.* (2000) desenvolveram o índice Paq, onde valores entre 0,13 e 0,51 indicam uma maior contribuição de plantas terrestres, já valores entre 0,45 e 1,00 indicam uma contribuição mais significativa de macrófitas aquáticas. Os valores de Paq encontrados neste

estudo correspondem à matéria orgânica de origem terrestre (Figura 18). Assim como os índices anteriores, o Paq reforça a contribuição continental para a matéria orgânica presente ao longo de toda a área de estudo.

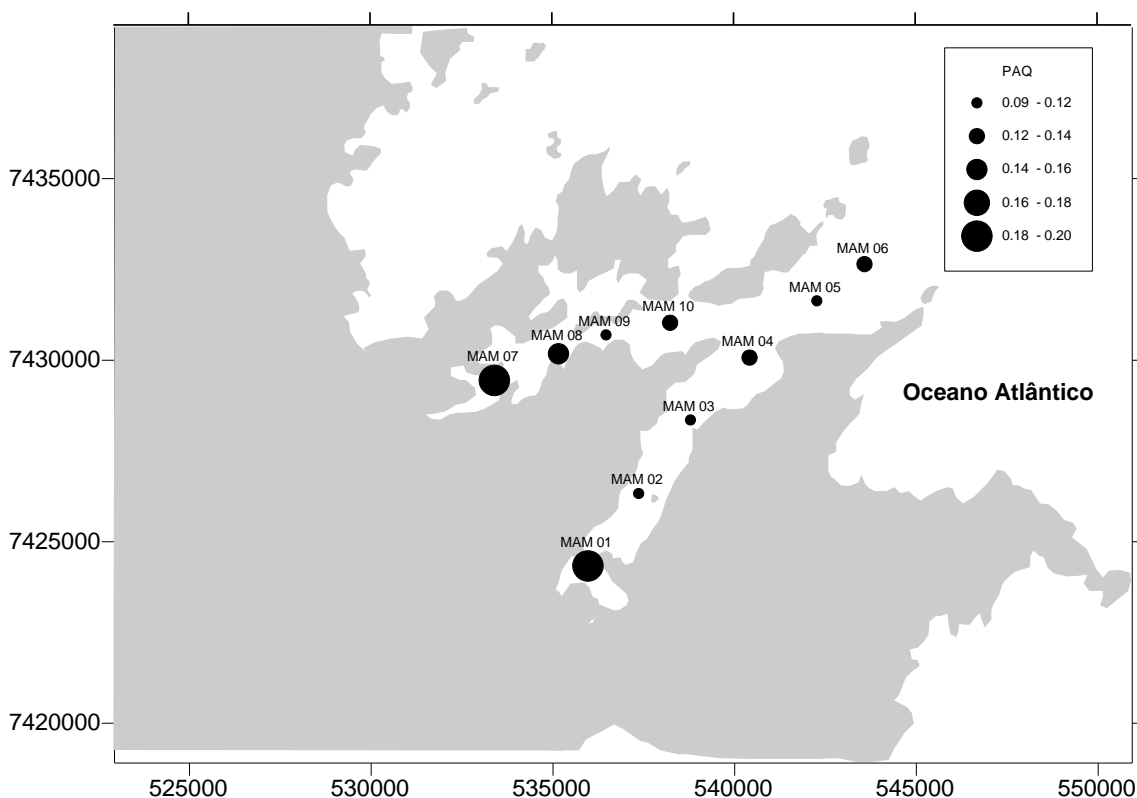


Figura 18: Valores do índice Paq ao longo da região da Ria do Mamanguá.

A composição molecular das amostras de sedimento superficial da região da Ria do Mamanguá demonstrou que a contribuição terrestre na composição da matéria orgânica da região é mais relevante nas áreas próximas às desembocaduras das bacias de drenagem. A Razão Terrígeno/Aquático, o Índice Alcano e o Paq apresentaram valores indicativos do predomínio de n-alcenos terrígenos ao longo de todo o sistema. Além disso, os n-alcenos que apresentaram concentrações mais elevadas em todas as amostras foram o n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>31</sub>, que são típicos de plantas superiores (EGLINTON *et al.*, 1962; EGLINTON & HAMILTON, 1967).

A Tabela 6 apresenta os valores da correlação estatística de Pearson realizada entre os parâmetros avaliados nas amostras de superfície. Concentrações dos n-alcenos tiveram correlação positiva e significativa com o

TAR e correlação negativa e significativa com o IA e o  $\delta^{13}\text{C}$ , indicando assim uma predominância de n-alcenos terrestre na região.

Os compostos orgânicos presente no ambiente marinho tem uma maior afinidade com os sedimentos finos, pois estes possuem uma maior superfície de contato o que facilita as trocas iônicas e conseqüentemente a adsorção desses compostos. Geralmente, elevadas concentrações de COT, em uma determinada região, estão associadas aos locais de deposição dos sedimentos mais finos (TYSON, 1995; PELEJERO, 2003). Portanto, a correlação significativa e positiva do COT e do somatório dos n-alcenos terrestres com os teores de areia mostra que a distribuição desses compostos ao longo da Região da Ria do Mamanguá está associada à proximidade da principal fonte, os rios, e não ao processo de sedimentação local. Esta correlação também explica as concentrações mais elevadas encontradas próximas às áreas de descarga fluvial dentro do Saco do Mamanguá e do Saco do Fundão.

Os parâmetros avaliados no presente estudo permitiram avaliar que há uma influência continental ao longo de toda a região, sendo esta mais relevante nas estações próximas às desembocaduras dos rios e aos manguezais (Mam 1, Mam 7 e Mam 9).

Nas demais estações, apesar de ainda haver uma presença de n-alcenos terrígenos, houve uma tendência de diminuição da influência continental, provavelmente devido ao aumento da influência da plataforma adjacente. Carreira *et al.* (2011) observaram em um sistema estuarino-lagunar uma diminuição da fração terrestre da matéria orgânica nos pontos amostrais mais afastados das fontes. Segundo os autores, a matéria orgânica terrígena acaba sendo diluída por outras fontes durante o seu transporte, e/ou devido ao aumento da influência da maré na região mais marinha do sistema estuarino (CARREIRA *et al.*, 2011).

A Região da Ria do Mamanguá é tida como uma área de transição entre a terra e o mar, estando assim sobre a influência de ambos os ambientes. A contribuição continental apresentou ser mais relevante nas áreas mais internas do Saco do Mamanguá e da Enseada de Parati-Mirim, que recebem do continente a matéria orgânica proveniente da Serra do Mar através dos deságues dos rios e da produção dos manguezais.

Tabela 6: Correlação estatística de Pearson para as amostras de sedimento superficial da Região da Ria do Mamanguá. Valores marcados em vermelho apresentaram correlações significativas com probabilidade de erro menor do que 5% ( $p < 0,05$ ).

	<b>COT</b>	<b>S.Terr</b>	<b>TAR</b>	<b>IA</b>	<b>Paq</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math></b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Lama (%)</b>
<b>COT</b>	1,00	0,71	0,51	-0,64	0,46	-0,63	0,73	-0,72
<b><math>\Sigma</math>n- alcanos</b>	-	1,00	0,80	-0,89	0,59	-0,80	0,74	-0,75
<b>TAR</b>	-	-	1,00	-0,87	0,76	-0,78	0,35	-0,37
<b>IPC</b>	-	-	-	-0,44	0,54	-0,72	-0,08	0,07
<b>IA</b>	-	-	-	1,00	-0,72	0,72	-0,61	0,64
<b>Paq</b>	-	-	-	-	1,00	-0,50	0,44	-0,45
<b><math>\delta^{13}\text{C}</math></b>	-	-	-	-	-	1,00	-0,36	0,36
<b>S.Terr</b>	-	-	-	-	-	-	-0,45	0,51
<b>Areia (%)</b>	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,99
<b>Silte (%)</b>	-	-	-	-	-	-	-	1,00

Lama = silte + argila;  $\text{CaCO}_3$  = carbonato de cálcio; COT = carbono orgânico total; NT = nitrogênio total; C/N = razão carbono orgânico/nitrogênio total;  $\delta^{13}\text{C}$  = razão isotópica do carbono orgânico;  $\delta^{15}\text{N}$  = razão isotópica do nitrogênio total;  $\Sigma$ n-alcanos = somatório dos n-alcanos resolvidos; S.Terr = somatório dos n-alcanos terrígenos n-C27, n-C29 e n-C31; % Terr = porcentagem da matéria orgânica que é composta por material terrestre; TAR = razão terrígeno/aquático; IA = índice alcano; Paq = razão macrófita aquática/planta terrestre.

## 5.2. Amostras de Sedimentos dos Testemunhos

Os dados obtidos para todos os parâmetros avaliados neste estudo estão apresentados nas Tabelas I a IV do Apêndice.

Variações na concentração de marcadores terrígenos ao longo do tempo são um indicativo de mudanças climáticas no passado (MADUREIRA e PECCININI, 1999). Tendo isto em vista, os *proxies* avaliados no presente estudo foram interpretados em termos de variações na entrada de material terrígeno para dentro do Saco do Mamanguá.

### 5.2.1. Testemunho Mam1

#### 5.2.1.1. Modelo de Idade e taxa de sedimentação

O modelo de idade do testemunho foi obtido através da datação por  $^{14}\text{C}$  em 5 frações distintas de matéria orgânica do testemunho MAM1. Nenhuma inversão de idade foi observada pela datação por radiocarbono. Os valores de idades calibradas, referidos em anos cal AP (antes do presente), foram obtidos através do programa CALIB versão 5.0.2.html (STUIVER *et al.*, 2005).

Segundo o modelo, o testemunho cobre um período de 232 a 2733 anos cal AP. A taxa de sedimentação manteve-se constante ao longo de todo o testemunho com um valor de  $67,9 \text{ cm anos}^{-1}$  (Figura 19).

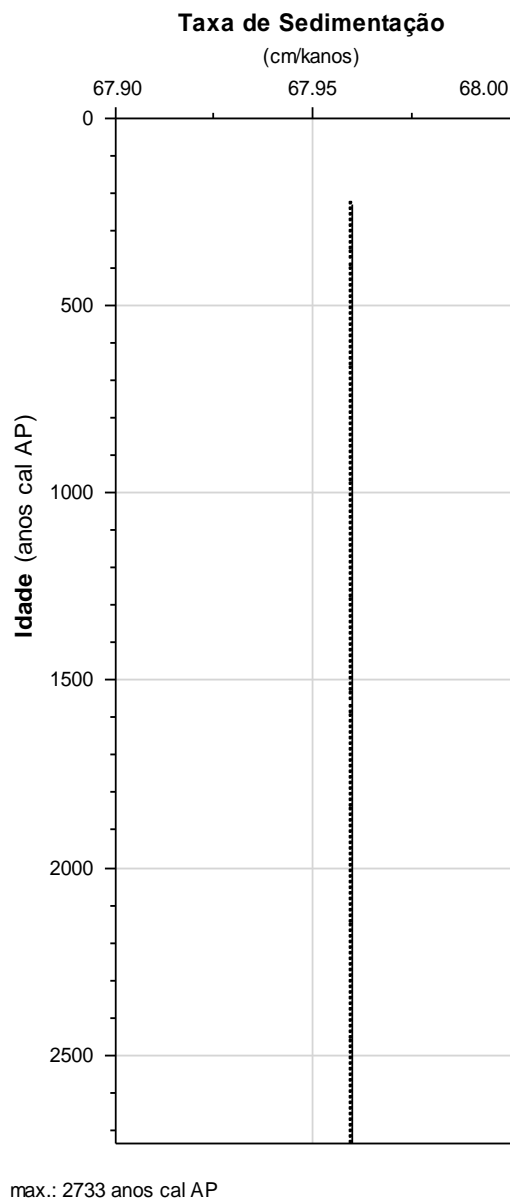


Figura 19: Variação da taxa de sedimentação ao longo do testemunho MAM1.

#### 5.2.1.2. Razão C/N

A maioria dos métodos analíticos utilizados para a determinação do nitrogênio, em amostras de sedimento, são feitos levando em consideração o nitrogênio orgânico e inorgânico presentes na amostra. No geral, as concentrações de nitrogênio inorgânico em amostras de sedimento são baixas quando comparadas com as do orgânico, e isso gera razões C/N que fielmente representam a origem da matéria orgânica. No entanto, amostras contendo uma baixa concentração de matéria orgânica podem conter uma alta fração de



nitrogênio inorgânico, que por sua vez acaba gerando valores subestimados da razão C/N (MEYERS, 1997).

A distinção entre o tipo de nitrogênio (orgânico ou inorgânico) presente no sedimento pode ser acessada através da relação entre os teores de carbono orgânico total e nitrogênio total presentes na amostra. A presença de uma forte correlação linear positiva entre os dados é um indicativo da origem orgânica do nitrogênio.

A Figura 20 mostra a relação entre o carbono orgânico e o nitrogênio total obtida para o testemunho MAM1. O coeficiente de Pearson mostrou haver correlação significativa entre os dados ( $r=0,81$ ;  $p<0,05$ ), indicando, assim, uma natureza predominante orgânica do nitrogênio presente nas amostras. Dessa maneira, os resultados obtidos através da razão C/N são confiáveis.

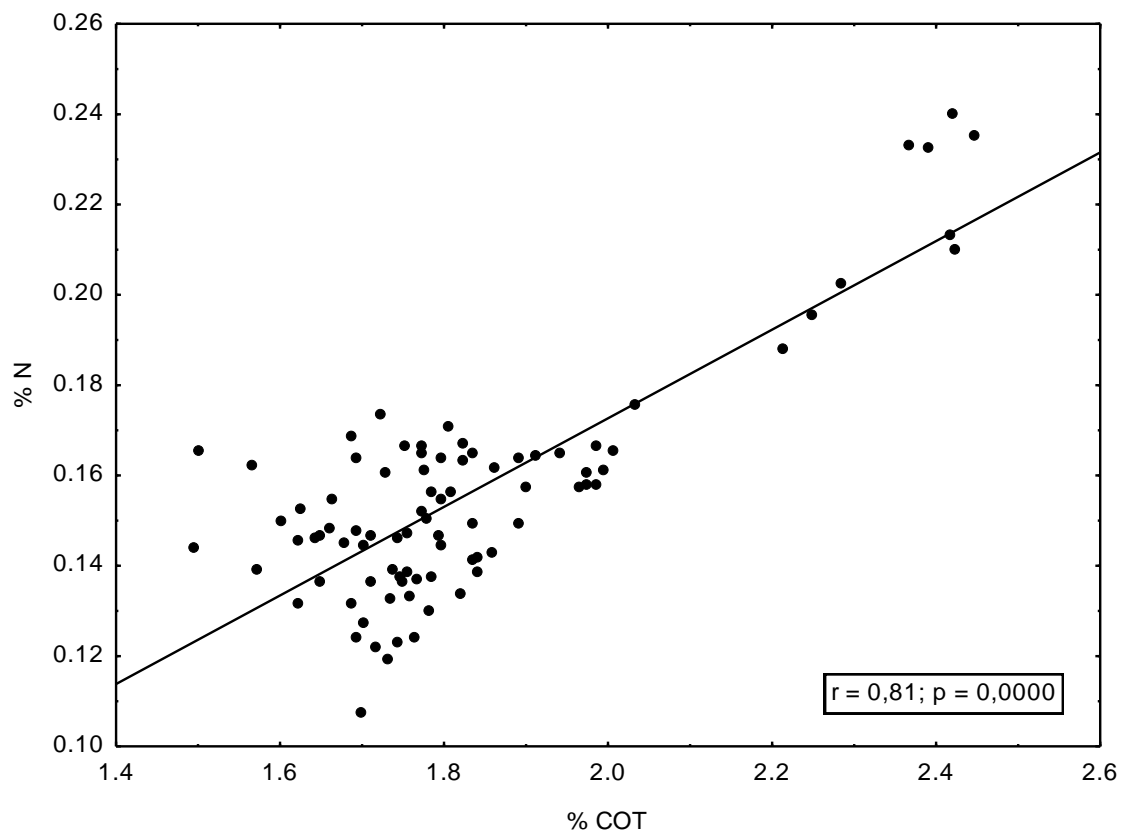


Figura 20: Correlação linear entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total.

### **5.2.1.3. Caracterização do Testemunho MAM1**

Os parâmetros avaliados no presente estudo permitiram a identificação de três fases distintas: 2733 (base) a 2000 anos cal AP (Fase I); 2000 a 1100 anos cal AP (Fase II); 1100 até o topo (Fase III). Os resultados estão apresentados com base nessas fases (Figura 21).

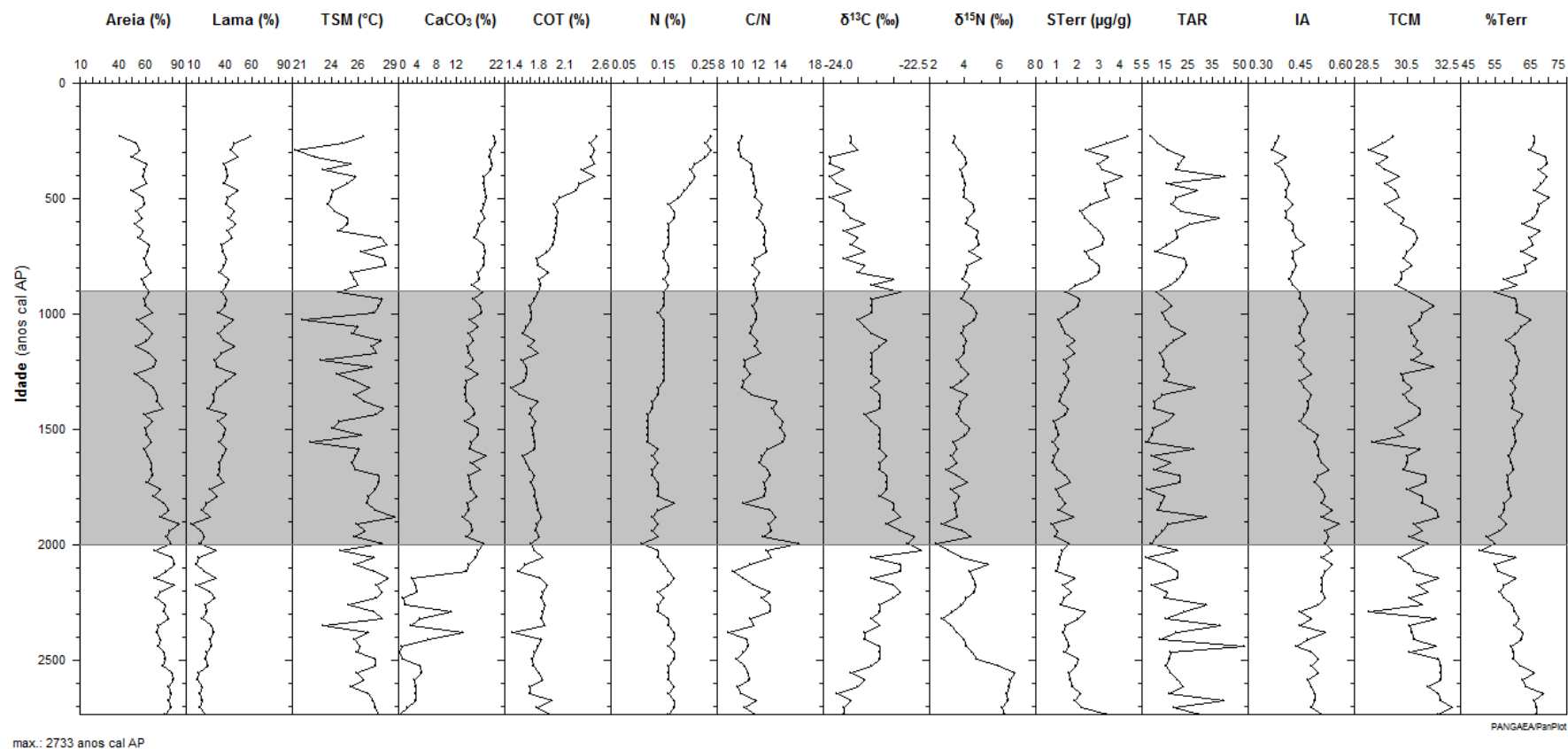


Figura 21: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho MAM1. Lama = silte + argila; TSM = temperatura da superfície do mar;  $\text{CaCO}_3$  = carbonato de cálcio; COT = carbono orgânico total; N = nitrogênio total; C/N = razão carbono orgânico/nitrogênio total;  $\delta^{13}\text{C}$  = razão isotópica do carbono orgânico;  $\delta^{15}\text{N}$  = razão isotópica do nitrogênio total; S.Terr. = somatório dos n-alcenos terrestres n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>31</sub>; TAR = Razão Terrígeno/Aquático; IA= Índice Alcano; TMC = Tamanho Médio da Cadeia; %Terr = porcentagem da matéria orgânica que é composta por material terrestre.

### **Fase I: 2733 a 2000 anos cal AP**

Nesta fase ocorreram as maiores porcentagens de areia, e os valores mais elevados de TSM, TAR, IA e TCM. Foram observadas também as menores porcentagens de CaCO<sub>3</sub>, COT, nitrogênio total e valores mais baixos de e C/N.

Além disso, ao longo desta fase, foi observada uma diminuição na concentração dos n-alcanos terrígenos e na porcentagem de material terrestre (%Terr) presente na matéria orgânica total, e um aumento nos valores da razão isotópica do carbono orgânico.

O acúmulo de material terrestre em sedimentos marinhos ocorre em função do transporte desses compostos por rios ou pela atmosfera (DE LEEUW *et al.*, 1995). Em ambientes próximos a desembocaduras de rios o meio de transporte predominante dos marcadores terrestres é o fluvial (PANCOST e BOOT, 2004). Variações na concentração desses compostos podem refletir variações na drenagem continental e no regime de precipitação do continente adjacente. Isto indica que o enriquecimento da razão isotópica do carbono orgânico total, juntamente com a tendência de diminuição da concentração dos n-alcanos pesados e da %Terr provavelmente indicam que houve uma diminuição, ao longo do tempo, na entrada de material terrestre ao longo desta fase.

Apesar dessa diminuição no aporte terrígeno ao longo desta fase, os elevados teores de areia, juntamente com os valores mais altos de TAR, mostram que as baixas porcentagens de carbonato de cálcio podem estar relacionadas ao processo de diluição desse material por material terrígeno. Segundo Damuth (1975) e Volat *et al.* (1980), a diluição do CaCO<sub>3</sub> é um dos principais fatores que governam o conteúdo deste material encontrado nos sedimentos em regiões costeiras.

### **Fase II: 2000 a 1100 anos cal AP**

Esta fase foi a que apresentou as maiores porcentagens de carbonato de cálcio, menores teores de areia e os valores mais baixos dos n-alcanos terrestres e do TAR. Assim como a fase anterior, este período ainda apresenta porcentagens mais baixas de carbono orgânico total e de nitrogênio total.

Os valores mais baixos dos n-alcenos e de TAR observados durante esta fase podem estar relacionados a um período de menor umidade. Sepúlveda *et al.* (2009) interpretaram a redução da concentração de marcadores terrígenos em um fiorde na Patagônia Chilena como uma consequência da diminuição do aporte continental em função de um período de menor precipitação. Além disso, a menor entrada de material terrestre no Saco do Mamanguá provavelmente contribuiu com uma menor diluição do  $\text{CaCO}_3$  resultando assim em valores mais altos desse parâmetro.

Na região Sudeste do Brasil, a diminuição no regime de chuvas durante o inverno pode estar associada ao Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul, que nesta estação atinge a sua posição mais oeste, se estendendo até a região Sudeste (REBOITA *et al.*, 2010). Quando o ASAS atua no SE do país ela afasta as instabilidades tropicais, inibi a passagem de frentes frias e reduz a umidade atmosférica (BASTOS & FERREIRA, 2000). Provavelmente, esta fase representa um período de maior atuação do ASAS próximo a região Sudeste, resultando assim em um período de menor precipitação.

### **Fase III: 1100 a 232 anos cal AP**

Ao longo desta fase, foi possível observar um aumento do COT, do somatório dos n-alcenos pesados e da %Terr, e uma diminuição da razão isotópica do carbono e dos índices IA e TMC. Este período volta a apresentar valores mais elevados de TAR, e assim como a fase anterior, ainda possui teores mais baixos de areia e elevados de  $\text{CaCO}_3$ .

Este aumento dos marcadores orgânicos terrígenos e diminuição da razão isotópica do carbono provavelmente indicam um aumento da entrada de material terrestre para a Ria do Mamanguá, que pode estar associado a uma maior drenagem continental oriunda de uma maior precipitação (SEPÚLVEDA *et al.*, 2009).

Ainda dentro desta fase, é possível observar que a partir de 600 anos cal AP há uma queda na TSM que é acompanhada por uma acentuação no aumento nos valores de COT e dos marcadores terrígenos, e uma diminuição nas razões isotópicas do carbono e do nitrogênio, que provavelmente representam um aumento ainda maior do aporte continental durante este período.

Além disso, a diminuição do TMC nestes últimos 600 anos pode ser mais um indício de uma maior precipitação. Isto porque, em regiões tropicais a variação do regime regional pluvial acaba por influenciar no tamanho médio da cadeia de n-alcanos das plantas superiores, uma vez que os mesmos funcionam como reguladores do balanço hídrico das plantas (SCHEFUß *et al.*, 2003). Essa adaptação pode também resultar em uma variação no índice IA. Em ambientes mais úmidos as plantas terrestres tendem a apresentar o máximo da distribuição dos n-alcanos no n-C<sub>29</sub>, enquanto em condições mais secas a concentração do n-C<sub>31</sub> tende a aumentar (Horikawa *et al.*, 2010; SCHEFUß *et al.*, 2003). Portanto um aumento do regime de chuvas durante este período também pode explicar a tendência de queda observada no índice IA.

A tendência de aumento do carbonato de cálcio e do nitrogênio total durante os últimos 600 anos indica que o maior aporte continental pode ter contribuído com a produção primária local. Isto também pode ser observado através dos valores da razão C/N que apresentam uma tendência de queda durante este período.

O período entre 700 e 100 anos cal AP, é identificado na literatura como a *Little Ice Age* e corresponde a um período de inverno mais rigorosos na Europa (KEIGWIN, 1996; KREUTZ *et al.*, 1997). Na América do Sul, este evento parece estar associado a períodos de maior precipitação (BIRD *et al.*, 2011a; BIRD *et al.*, 2011b; SEPULVEDA *et al.*, 2009).

O aumento da precipitação na região da Patagônia Chilena e na Ilha de Tristão da Cunha foi associado a uma intensificação nos ventos de oeste (SEPULVEDA *et al.*, 2009; LJUNG *et al.*, 2006). Registros obtidos na região andina e no centro-oeste brasileiro indicam que, nesta região, este aumento esteve associado a uma intensificação do Sistema de Monções Sul Americana (BIRD *et al.*, 2011a; BIRD *et al.*, 2011b; VUILLE *et al.*, 2012).

O SMSA influência no regime pluvial da região SE brasileira através da Zona de Convergência do Atlântico Sul (QUADRO, 1994). A ZCAS é uma das principais feições do SMSA (CARVALHO e JONES, 2009) e, portanto, uma intensificação do mesmo durante esta fase pode ter contribuído para uma maior atuação da ZCAS na área de estudo, resultando assim em uma maior entrada de matéria orgânica terrestre dentro do Saco do Mamangá.

Em um trabalho realizado no Sudeste brasileiro, Taylor (2010) observou um aumento da precipitação durante a LIA. O autor associou esta fase mais chuvosa à intensificação do SMSA, o que resultaria em uma maior precipitação também na Ria do Mamanguá e conseqüentemente, em um aumento na entrada dos marcadores terrestres.

## **5.2.2. Testemunho MAM7**

### **5.2.2.1. Modelo de Idade e Taxa de Sedimentação**

O modelo de idade do testemunho MAM7 também foi obtido através da datação por  $^{14}\text{C}$  em 4 frações distintas do testemunho. Assim como o testemunho MAM1, não foi observada nenhuma inversão de idade pela datação por radiocarbono. Os valores de idades calibradas, referidos em anos cal AP (antes do presente), foram obtidos através do programa CALIB versão 5.0.2.html (STUIVER *et al.*, 2005). Segundo o modelo, o testemunho cobre um período de 212 a 2179 anos cal AP.

A taxa de sedimentação apresentou um aumento ao longo do tempo (Figura 22), passando de  $50,1 \text{ cm kanos}^{-1}$  na base para  $86,8 \text{ cm kanos}^{-1}$  no topo do testemunho.

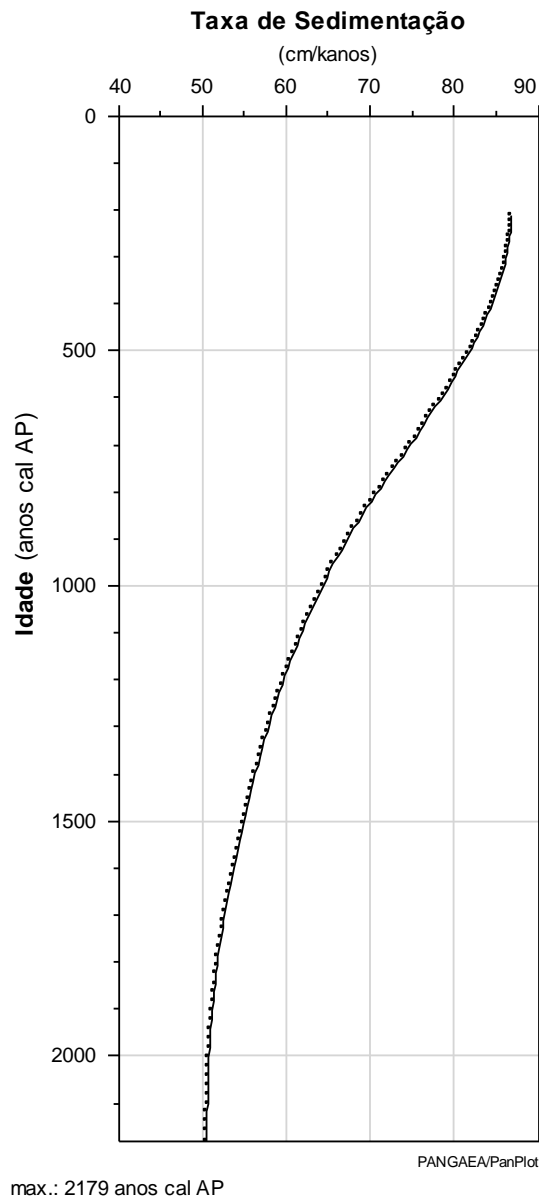


Figura 22: Variação da taxa de sedimentação ao longo do testemunho MAM7.

#### 5.2.2.2. Razão C/N

Assim como para o MAM1, a distinção entre o nitrogênio orgânico e inorgânico pode ser acessada através da relação entre os teores de carbono orgânico total e nitrogênio total (Figura 23). O coeficiente de Pearson mostrou haver uma correlação significativa entre os dados ( $r=0,67$ ;  $p<0,05$ ), indicando, assim, uma natureza predominante orgânica do nitrogênio presente nas amostras. Dessa maneira, os resultados obtidos através da razão C/N são confiáveis.



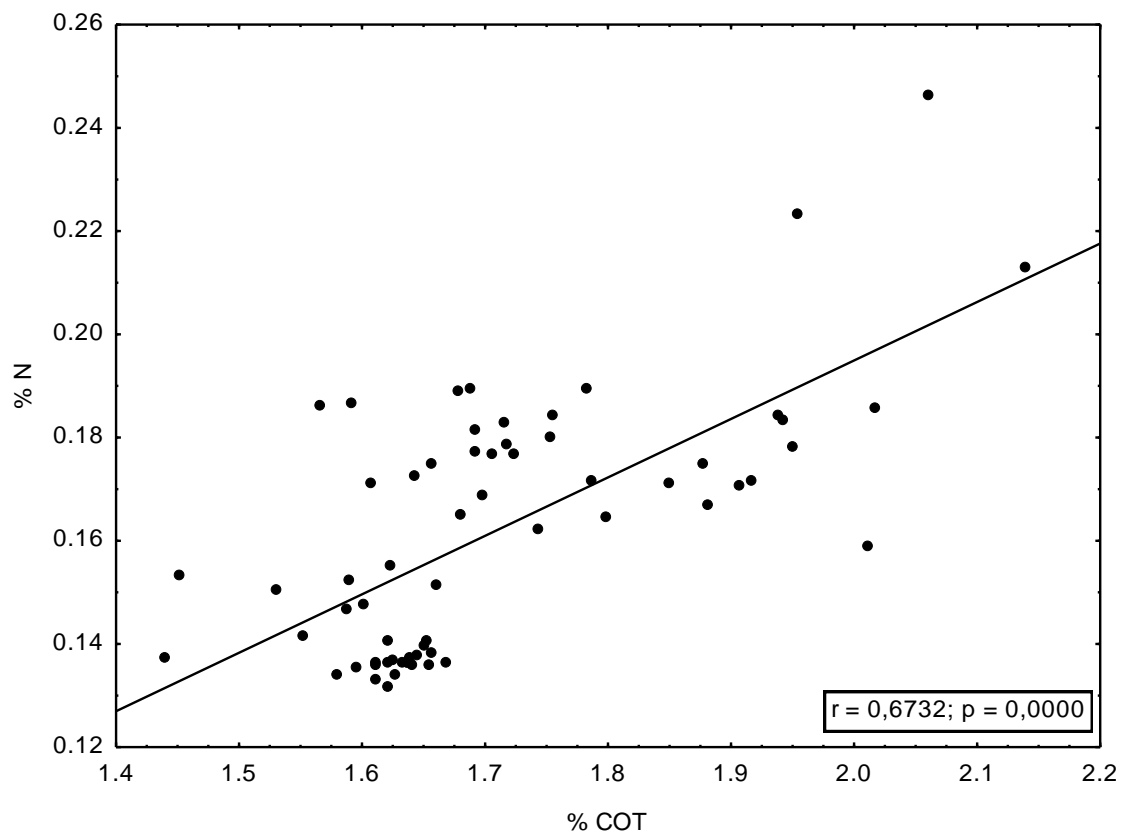
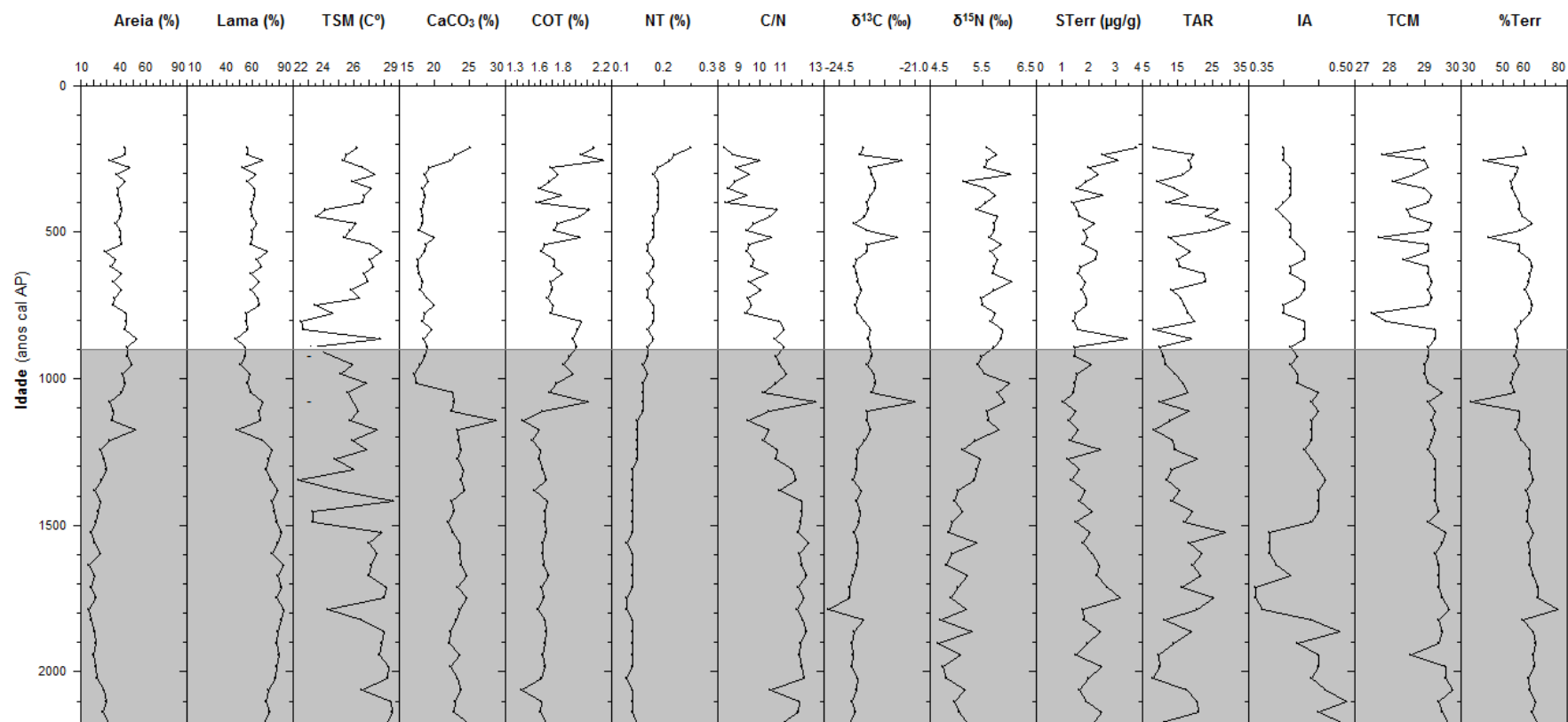


Figura 23: Correlação linear entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total.

### 5.2.2.3. Caracterização do Testemunho MAM7

O testemunho MAM7 será dividido em duas fases, de acordo com as identificadas no testemunho MAM1: 2179 (base) a 1100 anos cal AP (Fase I); 1000 a 212 (Fase II). Os resultados estão apresentados com base nessas fases (Figura 24).



max.: 2179 anos cal AP

Figura 24: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho MAM7. Lama = silte + argila; STerr. = Somatório dos n-alcenos terrestres n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>31</sub>; TAR = Razão Terrígeno/Aquático; IA= Índice Alcano; TMC = Tamanho Médio da Cadeia; %Terr = porcentagem da matéria orgânica que é composta por material terrestre.

### **Fase I: 2179 a 1100 anos cal AP**

Esta fase possui os maiores teores de lama, os valores mais elevados de  $\text{CaCO}_3$  e de C/N, e os valores mais baixos de COT e nitrogênio total observados ao longo do testemunho. Ao longo deste período foi observada uma tendência de aumento da razão isotópica do carbono orgânico e do nitrogênio total, e uma diminuição relativa da concentração dos n-alcenos terrígenos e da razão C/N.

As concentrações mais baixas de n-alcenos e o aumento do  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  podem estar relacionados a uma menor entrada de material terrestre na Enseada de Parati-Mirim durante esta fase. Isto pode ter contribuído com as porcentagens mais elevadas de carbonato de cálcio observadas durante este período.

Variações na concentração dos marcadores orgânicos moleculares terrígenos ao longo do tempo geralmente estão relacionadas a mudanças no aporte continental, e conseqüentemente, no regime pluvial do continente adjacente (PANCOST & BOOT, 2004; EGLINTON & EGLINTON, 2008; SEPÚLVEDA et al., 2009). Isto indica que, assim como na Fase II do testemunho MAM1, a variação dos marcadores terrestres e dos isótopos observadas ao longo deste período pode estar relacionada a um período de menor umidade na Região da Ria do Mamanguá, provavelmente devido a uma maior atuação do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul durante este período.

### **Fase II: 1100 a 212 anos cal AP**

Nesta fase ocorreram as maiores porcentagens de carbono orgânico total, nitrogênio total, e os valores mais altos de  $\delta^{15}\text{N}$  e do somatório de n-alcenos. É possível observar também os menores teores de lama e de  $\text{CaCO}_3$  e os valores mais baixos da razão C/N.

O enriquecimento da razão isotópica do nitrogênio total, nos últimos 1000 anos, pode estar ligado ao aumento da produtividade primária local, como mostra os menores valores de C/N. Durante este mesmo período foi observado um aumento na entrada de n-alcenos terrestre, o que pode indicar um aumento na drenagem continental. Este aumento do aporte continental pode contribuir com um provável aumento na entrada de nutrientes para o Saco do Fundão, e assim favorecer a produtividade primária marinha. O processo de diluição,

gerado pelo possível aumento da descarga fluvial, pode ter contribuído para porcentagens mais baixas de carbonato de cálcio observadas durante este período. Entretanto, é necessário avaliar esse processo a partir de outros índices que avaliam a produtividade, uma vez que os marcadores usados neste trabalho são principalmente relacionados ao aporte terrígeno.

Este aumento na entrada de hidrocarbonetos terrestres se tornou mais expressivo nos últimos 500 anos. No entanto, este mesmo período registra uma queda nos valores de TAR e C/N, que podem estar relacionadas a um aumento da contribuição marinha. Mais uma vez, o aumento no aporte continental pode ter promovido não só uma maior entrada de n-alcenos de cadeia longa, mas como também de nutrientes, o que acaba por promover um aumento na produtividade marinha e com isso valores menores de TAR e razão C/N e mais altos de  $\delta^{15}\text{N}$ .

Apesar de proximidade entre o Saco do Mamanguá e a Enseada de Parati-Mirim, estes ambientes podem estar sujeitos a condições ambientais distintas e, portanto podem responder de maneira diferente as variações climáticas regionais e globais. Apesar de também registrar um aumento do aporte continental durante a LIA, a variação dos parâmetros do testemunho MAM7 são mais sutis do que as do testemunho MAM1. A ausência de uma tendência similar clara entre testemunhos sedimentares sugere que condições oceanográficas locais podem ter uma maior influência do que as forçantes climáticas na Enseada de Parati-Mirim.

## 6. ABORDAGEM PALEOCLIMÁTICA

Em regiões tropicais, a variabilidade climática durante o Holoceno esteve principalmente associada a flutuações de umidade como mostram diversos registros climáticos (HUAG *et al.*, 2001; BIRD *et al.*, 2011a; BIRD *et al.*, 2011b; STRÍKIS *et al.*, 2011). Os testemunhos analisados no presente estudo permitiram a identificação de períodos de maior ou menor umidade na Região da Ria do Mamanguá nos últimos 3000 anos.

O período entre 2733 e 2000 anos cal AP (Fase I do testemunho MAM1) pode ser considerado como uma fase de maior umidade. No entanto, o enriquecimento da razão isotópica do carbono orgânico total, juntamente com a diminuição da concentração dos n-alcenos pesados mostram que provavelmente houve uma diminuição da entrada de material terrestre no Saco do Mamanguá durante este período, indicando assim, uma possível transição de condições mais úmidas para condições mais secas durante esta fase.

O período entre 2000 e 1100 anos cal AP (Fase II do testemunho MAM1 e Fase I do testemunho MAM7) caracteriza condições de menor umidade na Região da Ria do Mamanguá. Este período apresenta as menores concentrações de n-alcenos terrestres e os valores mais baixos de TAR. Esta fase apresenta também elevadas porcentagens de CaCO<sub>3</sub>, provavelmente devido a uma menor diluição deste material em função da menor entrada de material terrígeno na região.

Em um trabalho realizado na região do Andes, Bird *et al.* (2011b) observaram uma redução da intensidade do Sistema de Monções Sul Americana durante o período entre 1500 e 900 anos AP. Os autores correlacionaram esta redução na intensidade do SMSA a uma posição mais ao norte da Zona de Convergência Intertropical (BIRD *et al.*, 2011b). A ZCIT geralmente se encontra em sua posição mais ao norte durante o inverno austral (HUAG *et al.*, 2001), período em que o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul migra para próximo do continente resultando em uma diminuição da precipitação no SE do país (REBOITA *et al.*, 2010). Provavelmente esta fase representa um período de menor atuação do SMSA e maior influência do ASAS resultando assim em um período de menor precipitação na Região da Ria do Mamanguá.

O período entre aproximadamente 1100 e 200 anos cal AP (Fase III do testemunho MAM1 e Fase II do testemunho MAM7) representa a volta de condições mais úmidas para a Região da Ria do Mamanguá como mostra o aumento dos n-alcanos terrestres em ambos os testemunhos e o aumento da porcentagem de terrígenos e queda dos índices IA e TMC no testemunho MAM1.

Durante esta fase, os últimos 500 anos em ambos os testemunhos apresentam um aumento mais expressivo dos n-alcanos terrestres e uma queda da TSM e dos índices IA e TMC no testemunho MAM1 que representam mais um indício de condições mais úmidas. Este mesmo período é caracterizado pela presença do evento conhecido como *Little Ice Age*, que corresponde ao mais recente de uma série de eventos de resfriamentos, conhecidos como Eventos Bond, que possuem uma periodicidade de aproximadamente 1500 anos (BOND *et al.*, 1997; BOND *et al.*, 2001).

Bond *et al.* (1997) demonstraram que esses ciclos persistiram ao longo de todo o Holoceno, sendo equivalentes aos ciclos de Dansgaard-Oeschger que ocorreram durante o Pleistoceno, no entanto com uma menor duração. Apesar de terem sua origem no Hemisfério Norte, foi observado que esses eventos tiveram uma escala mais global (BAKER *et al.*, 2005; WANNER *et al.*, 2011; STRÍKIS *et al.*, 2011). Segundo Wanner *et al.* (2011), a LIA se correlaciona com uma série de mínima solar e um período de elevada atividade vulcânica, fatores que provavelmente estão ligados a origem desse evento de esfriamento.

Registros climáticos obtidos em regiões tropicais mostram que durante a LIA as regiões ao sul da América do Sul encontravam-se mais úmidas (Rabatel *et al.*, 2008; Reuter *et al.*, 2009; LICCIARDI *et al.*, 2009). Alguns autores associaram este aumento no regime pluvial a uma intensificação do Sistema de Monções Sul Americano (BAKER *et al.*, 2005; LICCIARDI *et al.*, 2009; BIRD *et al.*, 2011a; BIRD *et al.*, 2011b), provavelmente em função de uma posição mais ao sul da ZCIT.

Durante o verão austral, quando a insolação no Hemisfério Norte está baixa, a ZCIT encontra-se mais ao sul, o que faz com que os ventos alísios nessa região estejam fortalecidos. Esses mesmos ventos também penetram no continente Sul Americano levando umidade para a Bacia Amazônica (>6mm/d),

enquanto a precipitação no norte da América do Sul encontra-se diminuída (<1mm/d) (CHIANG *et al.*, 2002)

O aumento do transporte de umidade para a bacia Amazônica pode intensificar o 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). A ZCAS, por sua vez, pode influenciar no aumento da precipitação na Região da Ria do Mamanguá.

Uma das possíveis causas desse deslocamento mais a sul da ZCIT seriam variações na temperatura superficial marinha do Atlântico Norte. A redução na intensidade da circulação termohalina, durante os eventos de resfriamento, pode ter resultado num menor transporte de calor para o Atlântico Norte e assim aumentado o gradiente de temperatura latitudinal (BOND *et al.*, 2001), descolando a ZCIT mais ao sul. Além disso, diferentes simulações climáticas mostram que o esfriamento do Atlântico Norte pode fazer com que os ventos alíseos de nordestes sejam intensificados, enquanto que os alíseos de sudestes sejam enfraquecidos. Segundo os modelos, ocorre um reajuste na célula de Hadley, que se torna assimétrica, devido a uma maior necessidade de transporte de calor para o norte (BROCCOLI *et al.*, 2006).

Dados de  $\delta^{18}\text{O}$  de um testemunho sedimentar da lagoa de Pumacocha (10,70 °S; 76,06 °W), nos Andes Peruano, e de espeleotemas da caverna Cristais no Estado de São Paulo (24° 34' 41" S; 48° 35 '00" W) mostraram um fortalecimento do SMSA durante a LIA (BIRD *et al.*, 2011; TAYLOR, 2010). Ao comparar esses registros climáticos com valores de TSM do Atlântico Norte, Vuille *et al* (2012) observou uma 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 multidecadal a centanal, através da sua sensibilidade a variações de temperatura no Hemisfério Norte.

A Figura 25 mostra uma comparação dos dados acima descritos com o somatório dos n-alcanos terrestres e os valores de TSM obtidos no presente estudo. Valores mais baixos de  $\delta^{18}\text{O}$  indicam uma intensificação do SMSA.

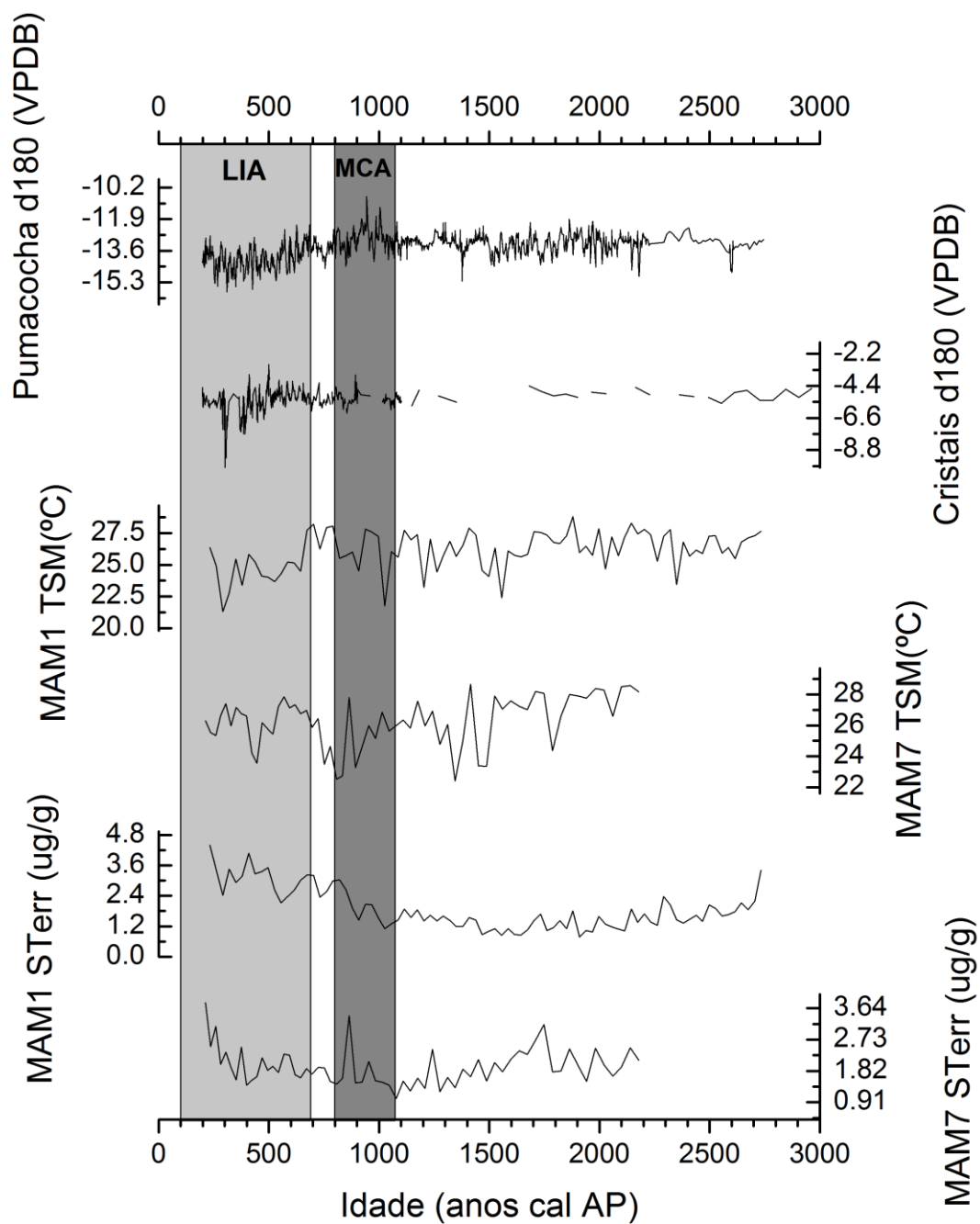


Figura 25: Comparação entre os dados de paleoprecipitação obtidos do registro sedimentar da Lagoa de Pumacocha nos Andes Peruanos (BIRD *et al.*, 2011b) e de espeleotemas coletados em uma caverna no Estado de São Paulo (TAYLOR, 2010) com os dados de TSM e do somatório n-alcenos terrestre obtidos no presente estudo.



Os valores mais negativos de  $\delta^{18}\text{O}$  de Pumacocha e de Cristais durante a LIA são um indicativo de que o SMSA se encontrava intensificado durante este período. Provavelmente, o aumento dos n-alcanos terrestres, em ambos os testemunhos, durante este período pode ser em função dessa intensificação do SMSA, que pode influenciar no aumento das chuvas na Região da Ria do Mamanguá através da ZCAS.

Outro evento de resfriamento que ocorreu nos últimos 3000 anos foi o Evento Bond 1. No entanto, este evento possuiu um tempo de duração menor que a LIA, aproximadamente 50 anos, e ambos os testemunhos analisados neste trabalho possuem uma resolução média de 30 anos o que pode ter dificultado na identificação do mesmo. Ainda segundo Mayweski *et al.* (2004), a LIA corresponde ao evento de resfriamento mais forte do Holoceno Superior.

Além da *Little Ice Age*, outro evento de destaque nos últimos 3000 anos foi a *Medieval Climate Anomaly*, caracterizado por condições mais quentes e secas na América do Sul (BIRD *et al.*, 2011a). Porém, apesar do aumento nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  do registro de Pumacocha durante este período, houve um aumento da entrada de n-alcanos pesados no Saco do Mamanguá e no Saco do Fundão. O que indica que durante este período os registros climáticos da região da Ria do Mamanguá apresentaram um sinal regional e não global.

## 7. CONCLUSÕES

A avaliação dos marcadores orgânicos moleculares (n-alcenos terrestres e alquenonas) e demais marcadores geoquímicos ( $\text{CaCO}_3$ , COT, NT, C/N,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  e %Terr) permitiu observar mudanças no regime pluvial do continente adjacente e na temperatura da superfície do mar durante o Holoceno Superior na Região da Ria do Mamanguá, localizada no litoral sul fluminense. A análise desses indicadores geoquímicos também forneceu dados sobre a distribuição dos marcadores de origem terrestre e a influência continental na área de estudo.

Os resultados obtidos através das análises das amostras de sedimento superficial demonstraram que há uma considerável influência continental na área, principalmente nas regiões mais internas do Saco do Mamanguá e da Enseada de Parati-Mirim, e que esta influência é mais relevante que a marinha na matéria orgânica sedimentar. Estes pontos estão localizados próximos às áreas de drenagem continental e demonstram assim a importância dos rios como exportadores de matéria orgânica para a região costeira adjacente.

Nos testemunhos foram identificadas as fases entre 2733 e 2000 anos cal AP, e 1100 e 200 anos cal AP como períodos de maior contribuição de matéria orgânica terrestre para a Região da Ria do Mamanguá. Enquanto que a fase entre 2000 e 1100 anos cal AP mostrou ser um período de menor entrada de material terrígeno na área de estudo. A entrada de matéria orgânica terrestre em áreas costeiras está associada, principalmente, ao aumento da drenagem continental, indicando assim que esses períodos relativamente mais úmidos ou mais secos.

O presente estudo permitiu identificar o evento Bond mais recente, a *Little Ice Age*, como um período úmido e com temperatura da superfície do mar relativamente mais baixa na região da Ria do Mamanguá, corroborando com outros registros paleoclimáticos da América do Sul. A circulação do Atlântico Norte parece desempenhar um papel importante desencadeando, ou amplificando as mudanças climáticas abruptas do Holoceno registradas nos trópicos. A possível redução na circulação termohalina, durante esses eventos de resfriamento no Holoceno, pode ter contribuído com o aumento do gradiente de temperatura latitudinal. Uma temperatura da superfície do mar mais baixa no Atlântico Norte pode contribuir para o deslocamento do sistema

atmosférico do Hemisfério Sul, através da mudança de latitude da Zona de Convergência Intertropical, que por sua vez, funciona como principal fonte de umidade para a região de formação do Sistema de Monções Sul Americano e conseqüentemente a Zona de Convergência do Atlântico Sul.

Apesar de a *Medieval Climate Anomaly* ser um evento de escala global, os parâmetros avaliados neste estudo mostraram que durante este período os testemunhos aqui avaliados registraram um sinal regional. Registros paleoclimáticos realizados no Hemisfério Sul mostram que o SMSA estava menos intensificado durante este período, no entanto fatores regionais podem ter influenciado no aumento da precipitação na área de estudo mascarando assim o sinal global.

Embora os dois testemunhos tenham apresentado comportamento semelhante, não houve um padrão na variabilidade comum entre alguns parâmetros, o que pode indicar que as condições oceanográficas locais podem evidenciar ou mascarar sinais da variação climática do continente adjacente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AMBROSIO JÚNIOR, O.; TEIXEIRA, C., MIRANDA, L. B.; FURTADO, V. V. Condições oceanográficas do Saco do Mamanguá. In: SIMPÓSIO SOBRE OCEANOGRAFIA, 2., 1991, São Paulo. **Resumos ...** São Paulo: Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 1991. p. 99.

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.

BAKER, P. A. et al. Holocene hydrologic variation at Lake Titicaca, Bolivia/Peru, and its relationship to North Atlantic climate variation. **Journal of Quaternary Science**, v. 20, n. 7/8, p. 655-662, 2005.

BARBIERE, P. R. B. **Caracterização da estação chuvosa nas regiões sul e sudeste do Brasil associado com a circulação atmosférica**. 2007. Tese (Mestrado) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

BASTOS, C. C.; FERREIRA, N. J. Análise climatológica da Alta Subtropical do Atlântico do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 11., 2000, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: 2000. p. 612-619.

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.

BERNARDES, R. A. **Estrutura e dinâmica da ictiofauna do Saco do Mamanguá (Paraty-RJ)**. 1996. 145f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

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

BIANCHI, G. G.; McCAVE, I. N. Holocene periodicity in North Atlantic climate and deep ocean flow south of Iceland. **Nature**, v. 397, n. 6719, p. 515-517, 1999.

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.

BIRD, B. W.; ABBOTT, M. B.; RODBELL, D. T.; VUILLE, M. Holocene tropical South American hydroclimate revealed from a decadal resolved lake sediment  $\delta^{18}\text{O}$  record. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 310, n. 3, p. 192-202, 2011b.

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.; SHOWERS, W.; CHESEBY, M.; LOTTI, R.; ALMASI, P.; MENOCAL, P.; PRIORE, P.; CULLEN, H.; HAJDAS, I.; BONANI, G. A pervasive millennial-scale cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Times. **Science**, v. 278, n. 5341, p. 1257-1266, 1997.

BOND, G.; KROMER, B.; BEER, J.; MUSCHELER, R.; EVANS, M. N.; SHOWERS, W.; HOFFMANN, S.; LOTTI-BOND, R.; HAJDAS, I.; BONANI, G. Persistent solar influence on North Atlantic climate during Holocene. **Science**, v. 294, n. 5549, p. 2130-2136, 2001.

BRADLEY, R. S. **Paleoclimatology**: reconstructing climates of the quaternary. 2. <sup>nd</sup> ed. San Diego: Academic, 1999.

BRASSEL, S. C.; EGLINTON, G.; MARLOWE, I. T.; PFLAUMANN, U. ; SARNT, M. Molecular Stratigraphy: a new tool for climatic assessment. **Nature**, v. 320, n. 6058, 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. (Ed.). **Organic Geochemistry**: principles and applications. New York: Plenum, 1993. p. 699-738.

BRASIL. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Plano de manejo da APA de Cairuçú**. 2004. Disponível em: < [http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/apa\\_cairucur.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/apa_cairucur.pdf) >. Acesso em: 22 fev. 2012

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

CACHO, I.; PELEJERO, C.; GRIMALT, J.O.; CALAFAT A.; CANALS, M. C<sub>37</sub> alkenone measurements of sea surface temperature in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 7, p. 557-566, 1999.

CARREIRA, R. S.; ARAÚJO, M. P.; COSTA, T. L. F.; SPÖRL, G. Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuary-lagoon system. **Marine Chemistry**, v. 127, n. 1-4, p. 1-11, 2011.

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.

CASTAING, P.; GUILCHER, A. Geomorphology and sedimentology of rias. In: PERILLO, G. M. E. (Ed.). **Geomorphology and sedimentology of estuaries**. Amsterdam: Elsevier, 1995. p. 69-111. (Developments in sedimentology, v. 53).

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**: atmospheres, v. 107, D1/2, 2002.

CITAC; EURACHEM. **Guide to quality in analytical chemistry**. [S.l.], 2002..

CRUZ, F. W.; BURNS, S. J.; KARMANN, I. SHARP, W. D.; VUILLE, MATHIAS; CARDOSO, A. O.; FERRARI, J. A.; DIAS, P. L. S. VIANA JÚNIOR, O. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. **Nature**, v. 434, n. 7029, p. 63-66, 2005.

DAMSTÉ, J. S. S. A 25,000 year record of climate-induced changes in lowland vegetation of eastern equatorial Africa revealed by the stable carbon-isotopic composition of fossil plant leaf waxes. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 302, n. 1/2, p. 236-246, 2011.

DAMUTH, J. E. Quaternary climate change as revealed by calcium carbonate fluctuations in western Equatorial Atlantic sediments. **Deep-Sea Research**, v. 22, n. 11, p. 725-743, 1975.

DE LEEUW, J. W.; FREWIN, N. L.; VAN BERGEN, P. F.; SINNINGHE DAMSTE, J. S.; COLLINSON, M. E. Organic carbon as a palaeoenvironmental indicator in the marine realm. **Geological Society**, v. 83, p. 43-71, 1995.

DENOUX, 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.

DIZ, P. ; FRANCÉS, G.; PELEJERO, C.; GRIMALT, J. O.; VILAS, F. The last 3000 years in the Ría de Vigo (NW Iberian Margin): climatic and hydrographic signals. **The Holocene**, v. 12, n. 4, p. 459-468, 2002.

DUAN, F.; HE, K.; LIU, X. Characteristics and source identification of fine particulate n-alkanes in Beijing, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 7, p. 998-1005, 2010.

EGLINTON, G.; GONZALEZ, A. G.; HAMILTON, R. J.; RAPHAEL, R. A. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: taxonomic survey. **Phytochemistry**, v. 1, N. 2, p. 89-102, 1962.

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, n. 1/2, p. 1-16, 2008.

EGLINTON G.; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, n. 3780, p. 1322-1335, 1967.

EVANS, G.; PREGO, R. Rias, estuaries and incised valleys: is a Ria an estuary? **Marine Geology**, v. 196, n. 3/4, p. 171-175, 2003.

FICKEN, K. J.; LI, B.; SWAIN, D. L.; EGLINTON, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Gechemistry**, v. 31, n. 7/8, p. 745-759, 2000.

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.; WAGNER, T.; WENZHÖFER, F.; ZABEL, M.; WEFER, G. 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.

GAINES, S. M.; EGLINTON, G.; RULLKÖTTER, J. **Echoes of life**: what fossil molecules reveal about Earth history. New York: Oxford, 2009.

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.

GARCIA-GARCIA, A.; GARCIA-GIL, S.; VILAS, F. Quaternary evolution of the Ria de Vigo, Spain. **Marine Geology**, v. 220, n. 1-4, p. 153-179, 2005.



GARREAUD, R. D.; VUILLE, M.; COMPAGNUCCI, R.; MARENGO, J. Present-day South American climate. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 281, n. 3/4, p. 180-195, 2009.

GASALLA, M. A. **Organização trófica da ictiofauna do Saco do Mamanguá, Parati, Estado do Rio de Janeiro**. 1995. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

GAYE-HAAKE, B.; LAHAJNAR, N.; EMEIS, K.-CH.; UNGER, D.; RIXEN, T.; SUTHHOF, A.; RAMASWAMY, V.; SCHULZ, H., PAROPKARI, A.L.; GUPTHA, M.V.S.; ITTEKKOT, V. Stable nitrogen isotopic ratios of sinking particles and sediments from the northern Indian Ocean. **Marine Chemistry**, v. 96, n. 3/4, p. 243-255, 2005.

Wade, . **Use of standads and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues**: Chemistry workbook, Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 1996. (Intergovernmental Oceanographic Commission Technical series, n.43).

HORIKAWA, K.; MURAYAMA, M.; MINAGAWA, M.;KATO, Y.; SAGAWA, T. Latitudinal and downcore (0-750 ka) changes in n-alkane chain lengths in the eastern equatorial Pacific. **Quaternary Research**, v. 73, n. 3, p. 573-582, 2010.

HU, J.; PENG, P.; CHIVAS, A. R. Molecular biomarker evidence of origins and transport of organic matter in sediments of the Pearl River estuary and adjacent South China Sea. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 9, p. 1666-1676, 2009.

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.

INDERMÜHLE, A.; STOCKER, T. F.; JOOS, F.; FISCHER, H.; SMITH, H. J.; WAHLEN, M.; ; DECK, B.; MASTROIANNI, D.; TSCHUMI, J.; BLUNIER, T.; MEYER, R.; STAUFFER, B. Holocene carbon-cycle dynamics based on CO<sub>2</sub> trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica. **Nature**, v. 398, n. 6723, p. 121-126, 1999.

KEIGWIN, L. D. The Little Ice Age and Medieval Warm Period in the Sargasso Sea. **Science**, v. 274, n. 5292, p. 1504-1508, 1996.

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

KREUTZ, K. J.; MAYEWSKI, P. A.; MEEKER, L. D.; TWICKLER, M. S.; WHITLOW, S. I.; PITTALWALA, I. I. Bipolar changes in atmospheric circulation during the Little Ice Age. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1294-1296, 1997.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1-4, p. 29-57, 2006.

LEE, K. E.; KHIM, B-K.; OTOSAKA, S.; NORIKI, S. Sediment trap record of alkenones from the East Sea (Japan Sea). **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 3, p. 255-261, 2011.

LEHNINGER, A. L. **Principles of biochemistry**. New York: Worth, 1982.

LICCIARDI, J. M.; SCHAEFER, J. M.; TAGGART, J. R.; LUND, D. C. Holocene glacier fluctuations in the Peruvian Andes indicate northern climate linkages. **Science**, v. 325, n. 5849, p. 1677-1679, 2009.

LJUNG, K.; BJÖRCK, S.; HAMMARLUND, D.; BARNEKOW, L. Late Holocene multi-proxy records of environmental changes on the South Atlantic island Tristan da Cunha. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 241, n. 3/4, p. 539-560, 2006.

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. 158 f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

MADUREIRA, L. A. S.; PICCININI, A. Lipids as indicators of paleoclimatic changes, II: terrestrial biomarkers. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 47, n. 2, p. 115-124, 1999.

- MAHIQUES, M. M.; FUKUMOTO, M. M.; SILVEIRA, I. C. A.; FIGUEIRA, R. C. L.; BÍCEGO, M. C.; LOURENÇO, R. A.; SOUSA, S. H. M. Sedimentary changes on the Southeastern Brazilian upper slope during the last 35,000 years. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 79, n. 1, p. 171-181, 2007.
- MARLOWE, I. T.; GREEN, J. C.; NEAL, A. C.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; COURSE, P. A. Long chain (n-C37-C39) Alkenones in the Prymensiophyceae: distribution of alkenones and lipids and their taxonomic significance. **British Phycology Journal**, v. 19, p. 203-216, 1984a.
- MARLOWE, I. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; GREEN, J. C. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 135–141, 1984b.
- MATSUURA, Y.; WADA, E. Carbon and nitrogen stable isotopes ratios in marine organic matters of the coastal ecosystem in Ubatuba, southern Brazil. **Ciência e Cultura**, v. 46, n. 3, p. 141-146, 1995.
- MAYEWSKI, P. A.; ROHLING, E. E.; STAGER, J. C.; KARLÉN, W.; MAASCH, K. A.; MEEKER, L. D.; MEYERSON, E. A.; GASSE, F.; VAN KREVELD, S.; HOLMGREN, K.; LEE-THORP, J.; ROSQVIST, G.; RACK, F. Holocene climate variability. **Quaternary Research**, v. 62, n. 3, p. 243-255, 2004.
- MERCER, J. L.; ZHAO, M.; COLMAN, S. M. Seasonal variations of alkenones and  $U_{37}^k$  in the Chesapeake Bay water column. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 63, n. 4, p. 675-682, 2005.
- MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, n. 3/4, 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.

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, n. 10, p. 1757–1772, 1998.

NOAA. **Climate Change**. 2012 Disponível em: < <http://coastalmanagement.noaa.gov/climate.html> >. Acesso em: 27 jul. 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. ; MAYEWSKI, P. A.; MEEKER, L. D.; MEESE, D. A.; TWICKLER, M. S.; WHITLOW, S. I. Complexity of the Holocene climate as reconstructed from a Greenland ice core. **Science**, v. 270, n. 5244, p. 1962-1964, 1995.

PANCOST, R. D.; BOOT, C. S. The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 92, n.1-4, p. 239-261, 2004.

PANCOST, R. D.; PAGANI, M. Controls on the carbono isotopic composition of lipids in marine environment. In: VOLKMAN, J. K. (Ed.). **Marine organic matter: biomarkers, isotopes and DNA**. Berlin: Springer, 2006. p. 209-249, 2006. (Handbook of Environmental Chemistry, v. 2N).

PELEJERO, C. Terrigenous n-alkane input in the South China Sea: high-resolution records and surface sediments. **Chemical Geology**, v. 200, n. 1/2, p. 89-103, 2003.

PRAHL, F. G.; BENNETT, J. T.; CARPENTER, R. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, n. 12, p. 1967-1976, 1980.

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

PRAHL, F. G.; ERTEL, J. R.; GONI, M. A.; SPARROW, M. A. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 14, p. 3035-3048, 1994.

QUADRO, M. F. L. **Estudo de episódios de Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) sobre a América do Sul**. 1993. Dissertação (Mestrado) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

RABATEL, A.; FRANCOU, B.; JOMELLI, V.; NAVEAU, P.; GRANCHER, D. A chronology of the Little Ice Age in the tropical Andes of Bolivia (16°S) and its implications for the climate reconstruction. **Quaternary Research**, v. 70, n. 2, p. 198-212, 2008.

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.

REUTER, J.; STOTT, L.; KHIDER, D.; SINHA, A.; CHENG, H.; EDWARDS, R. L. A new perspective on the hydroclimate variability in northern South America during the Little Ice Age. **Geophysical Research Letters**, v. 36, p. 1-5, 2009.

ROHLING, E. J.; MAYEWSKI, P. M.; ABU-ZIED, R. A-Z.; CASFORD, J. C.; HAYES, A. H. Holocene atmosphere-ocean interactions: records from Greenland and the Aegean Sea. **Climate Dynamics**, v. 18, n. 7, p. 587-593, 2002.

ROSELL-MELÉ, A.; McClymont, E. L. Biomarkers as paleoceanographic proxies. In: HILLAIRE-MARCEL, C.; VERNAL, A. Proxies in Late Cenozoic paleoceanography. Amsterdam: Elsevier, 2007. (**Developments in Marine Geology**, v. 1).

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

SACHSE, D.; RADKE, J.; GLEIXNER, G.  $\delta D$  values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient: implications for the sedimentary biomarker record. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 4. p. 469-483, 2006.

SANDERS, C. J. ; SMOAK, J. M.; SANDERS, L. M.; NAIDU, A. S.; PATCHINEELAM, S. R. Organic Carbon accumulation in Brazilian mangal sediments. **Journal of South American Earth Science**, v. 30, n. 3/4, p. 189-192, 2010.

SANT'ANNA NETO, J. L. Decálogo da climatologia do sudeste brasileiro. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 1, n. 1, p. 43-60, 2005.

SCHEFUß, E.; RATMEYER, V.; STUUT, J-B W.; JANSEN, J. H.; DAMSTÉ, J. S. S. Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 10, p. 1757-1767, 2003.

SCHILMAN, B.; BAR-MATTHEWS, M.; ALMOGI-LABIN, A.; LUZ, B. Global climate instability reflected by Eastern Mediterranean marine records during the Late Holocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 176, n. 1-4, p. 157-176, 2001.

SCHNEIDER, R. R.; SCHULZ, H. D.; HENSEN, C. Marine carbonates: their formation and destruction. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Ed.). **Marine Geochemistry**. 2<sup>nd</sup> ed. Berlin: Springer, 2006. cap. 9, p. 311-334.

SCHUBERT, C. J.; CALVERT, S. E. Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments: implications

for nutrient utilization and organic matter composition. **Deep-Sea Research Part I**, v. 48, n. 3, p. 789-810, 2001.

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.

SOARES, J. A. **Uma contribuição ao estudo do ciclo geoquímico dos metais pesados no ambiente marinho**: determinação das concentrações cromo total em sedimentos marinhos, provenientes da Enseada do Flamengo (SP) e Saco do Mamanguá (RJ), por meio de ICP-AES e AAS. 1992. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

SIKES, E.L.; UHLE, M. E.; NODDER, S. D.; HOWARD, M. E.. Sources of organic matter in a coastal marine environment: evidence from n-alkane and their  $\delta^{13}\text{C}$  distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 3/4, p. 149-163, 2009.

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.

STUIVER, M.; REIMER, P. J.; REIMER, R. W. CALIB 5.0 (program and documentation). Disponível em: <<http://calib.qub.ac.uk/calib/>>. Acesso em: 1 Abr. 2012.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Formações quaternárias do litoral paulista e sul fluminense. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUATERNARY, 1978, SÃO PAULO. **Proceedings ....** São Paulo: IGC/USP, 1979. p. 55.

SUMMONS, R. E. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. (Ed.). **Organic Geochemistry**: principles and applications. New York: Plenum, 1993. p. 3-21.

TAYLOR, B. L. **A speleothem-based high resolution reconstruction of climate in the Southeastern Brazil over the past 4,100 years**. 2010. 97 f. Thesis (Master) – University of Massachusetts Amherst. Disponível em: <<http://scholarworks.umass.edu/theses/390/>> . Acesso em: **1 jul. 2012**.

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

TYSON, R. V. **Sedimentary organic matter**: organic facies and palynofacies. London: Chapman and Hall, 1995.

VOLAT, J-L.; PASTOURET, L.; VERGNAUD-GRAZZINI, C. Dissolution and carbonate fluctuations in Pleistocene deep-sea cores: a review. **Marine Geology**, v. 34, n. 1/2, p. 1-28, 1980.

VOLKMAN, J. K.; EGLINTON, G.; CORNER, E. D.S.; FORSBERG, T. E. V. Long chains alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. **Phytochemistry**, v. 19, n. 12, p. 2619-2622, 1980.

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.

WAINER, I. K. C.; TASCHETTO, A. Climatologia na região entre Cabo de São Tomé (RJ) e Chuí (RS): diagnóstico para os períodos relativos aos levantamentos pesqueiros do programa REVIZEE. In: ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B.; MADUREIRA, L. S. P. **O ambiente oceanográfico da Plataforma Sudeste-Sul do Brasil**. São Paulo: EDUPS, 2006. cap. 2, p. 121-160.



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.

WHITE, W. M. Stable Isotope Geochemistry. In:\_\_\_\_\_. **Geochemistry**. 2011. Disponível em: <  
<http://geoweb.gg.uwyo.edu/geol4490/White%20Geochemistry/Chapter09.pdf> >. Acesso em: 17 set. 2011.

ZECH, M. Late quaternary environmental changes in Misiones, subtropical NE Argentina, deduced from multi-proxy geochemical analyses in a palaeosol-sediment sequence. **Quaternary International**, v. 196, n. 1/2 ,p. 121-136, 2009.

ZHANG, Z.; ZHAOA, M.; EGLINTONA, G.; LUD, H.; HUANG, C-Y. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, n. 5/6, p. 575-94, 2006.

ZHOU, J.; WU, Y; ZHANG, J; KANG, Q; LIU, Z. Carbon and nitrogen composition and stable isotopes as potencial indicators of source and fate of organic matter in salt marsh of the Changjiang Estuary, China. **Chemosphere**, v.65,n.2,p.310-317,2006.

## 9. APÊNDICE

Tabela I: Resultados dos parâmetros analisados no testemunho MAM1.

Idade	% Areia	% Lama	TSM	% CaCO <sub>3</sub>	% Corg	% NT	C/N	δ <sup>13</sup> C (‰)	δ <sup>15</sup> N (‰)	S.Terr (ug/g)	TAR	IPC	IA	TMC	%Terr
232	41	59	26.4	20.0	2.45	0.24	10.4	-23.6	3.49	4.40	9.29	2.34	0.39	30.0	65.9
261	53	47	24.9	20.2	2.37	0.23	10.1	-23.6	3.41	3.42	12.0	3.24	0.38	29.6	66.1
291	56	44	21.3	19.2	2.42	0.24	10.1	-23.5	3.75	2.41	16.7	3.96	0.37	29.1	64.7
320	50	50	22.8	19.1	2.39	0.23	10.3	-23.9	4.03	3.45	23.4	4.00	0.41	29.8	69.3
350	61	39	25.5	19.4	2.42	0.21	11.3	-23.9	4.13	2.94	20.9	4.37	0.38	29.4	69.6
379	59	41	23.4	19.3	2.28	0.20	11.3	-23.7	3.80	3.17	19.8	3.63	0.40	29.7	67.4
408	58	42	25.8	17.7	2.42	0.21	11.5	-23.9	3.93	4.08	40.7	2.38	0.41	30.2	69.5
438	61	39	25.2	17.8	2.25	0.20	11.5	-23.8	4.06	3.27	16.0	2.48	0.42	29.7	67.9
467	50	50	24.1	18.0	2.21	0.19	11.7	-23.6	3.96	3.35	28.9	2.35	0.41	30.1	65.9
497	58	42	24.0	18.2	2.03	0.18	11.6	-23.9	4.01	3.52	19.9	2.52	0.41	30.2	70.4
526	59	41	23.7	17.8	1.97	0.16	12.3	-23.7	4.54	2.62	18.0	3.77	0.43	29.7	67.2
556	53	47	24.3	17.4	2.01	0.17	12.1	-23.7	4.56	2.13	21.7	2.57	0.41	30.0	67.1
585	57	43	25.2	18.0	1.99	0.17	11.9	-23.6	4.20	2.37	38.1	2.73	0.41	30.4	65.8
614	52	48	25.2	16.9	1.99	0.16	12.4	-23.4	4.09	2.61	26.0	2.38	0.43	30.3	62.9
644	58	42	24.5	16.7	1.98	0.16	12.6	-23.7	4.78	3.02	20.0	2.47	0.43	30.8	67.6
673	55	45	27.7	15.9	1.97	0.16	12.5	-23.5	4.70	3.22	20.3	2.03	0.44	30.9	64.7
703	63	37	28.2	17.8	1.96	0.16	12.5	-23.6	4.83	3.20	16.2	2.48	0.46	30.8	65.7
732	62	38	26.3	18.0	1.89	0.15	12.7	-23.4	4.34	2.35	11.2	2.26	0.43	30.5	62.3
762	59	41	27.9	17.9	1.77	0.15	11.6	-23.7	4.95	2.57	23.4	2.69	0.43	30.4	66.7
791	61	39	28.1	17.8	1.78	0.16	11.4	-23.4	4.17	2.99	24.1	2.36	0.44	30.7	63.3
820	64	36	25.5	16.6	1.90	0.16	12.1	-23.5	4.13	3.03	23.0	2.18	0.43	30.3	63.7
850	57	43	25.7	16.8	1.80	0.15	11.6	-23.0	3.94	2.65	20.3	2.51	0.42	30.3	57.6
879	59	41	26.0	15.4	1.81	0.16	11.5	-23.3	4.33	1.92	17.5	3.77	0.43	30.1	61.0
909	63	37	24.5	17.5	1.78	0.15	11.8	-22.9	4.06	1.45	11.6	3.79	0.45	30.6	55.1
938	59	41	27.8	15.7	1.75	0.15	11.9	-23.3	3.85	2.08	15.1	1.93	0.45	31.1	60.9
968	60	40	27.6	17.1	1.69	0.15	11.4	-23.3	4.43	2.06	18.1	1.78	0.46	31.5	61.0
997	65	35	27.2	17.3	1.70	0.14	11.8	-23.3	4.69	1.53	14.2	2.58	0.47	31.1	61.0
1026	54	46	21.8	14.9	1.71	0.15	11.7	-23.5	4.55	1.10	15.4	4.14	0.46	31.0	64.9

Tabela I (Continuação): Resultados dos parâmetros analisados no testemunho MAM1.

Idade	% Areia	% Lama	TSM	% CaCO <sub>3</sub>	% Corg	% NT	C/N	δ <sup>13</sup> C (‰)	δ <sup>15</sup> N (‰)	S.Terr (ug/g)	TAR	IPC	IA	TMC	%Terr
1056	60	40	26.0	16.6	1.65	0.15	11.3	-23.4	3.99	1.29	17.8	2.75	0.45	30.6	62.3
1085	65	35	25.6	14.7	1.62	0.15	11.2	-23.3	3.84	1.45	23.6	3.24	0.45	30.7	60.9
1115	61	39	27.7	15.7	1.74	0.15	11.9	-23.1	4.13	1.87	18.9	2.42	0.46	30.9	58.2
1144	53	47	27.0	14.5	1.68	0.15	11.6	-23.2	3.96	1.54	16.2	2.42	0.44	30.8	60.4
1174	63	37	27.4	14.7	1.79	0.15	12.2	-23.3	4.00	1.85	13.1	2.21	0.46	31.1	60.8
1203	68	32	23.2	15.6	1.60	0.15	10.7	-23.3	3.57	1.41	14.6	4.35	0.45	30.7	61.8
1232	66	34	27.0	14.3	1.66	0.15	10.7	-23.3	3.89	1.63	14.3	2.25	0.46	31.5	61.0
1262	52	48	24.4	16.6	1.66	0.15	11.2	-23.3	4.25	1.41	17.1	4.72	0.48	30.3	61.0
1291	59	41	25.7	14.2	1.63	0.15	10.6	-23.2	3.89	1.60	14.9	3.16	0.45	30.4	59.5
1321	66	34	26.9	14.1	1.49	0.14	10.4	-23.3	3.27	1.43	27.6	3.01	0.46	30.7	60.7
1350	69	31	25.7	14.0	1.57	0.14	11.3	-23.2	4.20	1.20	14.0	4.71	0.48	30.4	59.4
1380	69	31	26.5	14.3	1.78	0.13	13.7	-23.2	3.79	1.19	10.8	3.42	0.47	30.6	60.3
1409	73	27	27.9	15.6	1.70	0.13	13.3	-23.2	3.76	1.54	10.4	2.40	0.47	31.0	59.9
1438	59	41	27.4	15.8	1.69	0.12	13.6	-23.4	3.57	1.44	19.1	2.31	0.46	31.0	62.8
1468	65	35	24.6	13.9	1.76	0.12	14.2	-23.3	3.83	0.88	16.1	3.97	0.45	30.6	61.5
1497	60	40	24.1	16.6	1.72	0.12	14.0	-23.2	4.33	1.00	10.1	4.50	0.47	30.1	60.3
1527	61	39	26.3	16.6	1.73	0.12	14.5	-23.2	4.07	1.10	9.7	4.56	0.50	30.4	60.6
1556	64	36	22.4	15.3	1.74	0.12	14.2	-23.2	3.42	0.85	7.3	3.80	0.49	29.2	60.7
1586	59	41	26.1	14.9	1.75	0.14	12.8	-23.2	3.63	1.10	27.3	2.83	0.50	31.0	60.0
1615	62	38	25.8	18.2	1.62	0.13	12.3	-23.1	3.27	0.87	9.7	4.70	0.50	30.5	58.8
1644	64	36	25.6	15.2	1.65	0.14	12.1	-23.2	3.59	0.86	17.7	4.25	0.51	30.5	59.6
1674	64	36	25.8	17.1	1.69	0.13	12.8	-23.2	3.00	1.07	10.7	4.27	0.53	30.4	60.3
1703	65	35	27.6	14.8	1.74	0.13	13.0	-23.1	3.61	1.43	21.3	2.00	0.50	31.2	58.4
1733	61	39	27.6	14.9	1.71	0.14	12.5	-23.1	4.21	1.68	21.5	1.78	0.49	31.2	58.5
1762	71	29	27.3	15.1	1.75	0.14	12.6	-23.1	3.28	1.03	7.6	2.87	0.51	30.5	59.0
1792	66	34	26.8	16.4	1.74	0.14	12.5	-23.2	3.70	1.15	15.2	3.21	0.52	31.1	59.5
1821	74	26	26.7	14.4	1.77	0.17	10.6	-23.0	3.49	1.43	13.8	2.29	0.51	31.1	57.4
1850	77	23	27.3	14.8	1.79	0.14	13.0	-23.0	3.52	1.10	12.3	2.50	0.54	31.6	57.6

Tabela I (Continuação): Resultados dos parâmetros analisados no testemunho MAM1.

Idade	% Areia	% Lama	TSM	% CaCO <sub>3</sub>	% Corg	% NT	C/N	δ <sup>13</sup> C (‰)	δ <sup>15</sup> N (‰)	S.Terr (ug/g)	TAR	IPC	IA	TMC	%Terr
1880	71	29	28.8	13.4	1.82	0.13	13.6	-22.9	3.60	1.80	32.7	1.74	0.51	31.7	56.1
1909	85	15	25.9	15.2	1.77	0.14	12.9	-23.1	2.74	0.77	16.4	4.80	0.56	30.8	58.2
1939	78	22	26.5	15.5	1.76	0.13	13.2	-22.9	3.93	1.04	14.0	3.12	0.52	31.1	56.3
1968	76	24	25.7	14.3	1.80	0.14	12.4	-22.7	4.39	0.97	11.5	3.80	0.53	30.6	52.6
1998	79	21	27.8	17.8	1.70	0.11	15.8	-22.8	2.42	1.59	9.3	3.06	0.52	31.3	54.8
2027	67	33	24.7	16.6	1.74	0.14	12.7	-22.6	3.15	1.28	20.3	5.52	0.54	30.8	50.8
2056	80	20	27.2	16.2	1.84	0.14	13.2	-23.3	3.89	1.18	7.0	2.94	0.51	30.2	60.7
2086	82	18	25.7	14.6	1.64	0.15	11.2	-22.9	5.37	1.09	15.6	5.28	0.54	30.6	55.0
2115	76	24	27.2	14.3	1.56	0.16	9.6	-22.9	4.33	1.02	20.3	4.27	0.52	30.8	56.0
2145	67	33	28.3	3.08	1.81	0.17	10.6	-23.3	4.54	1.89	20.4	1.84	0.51	31.7	60.8
2174	82	18	27.4	3.64	1.89	0.16	11.5	-23.0	4.66	1.35	9.6	2.65	0.51	30.9	57.4
2204	71	29	27.8	3.98	1.84	0.14	13.0	-22.9	4.58	1.69	16.0	2.15	0.51	31.3	56.2
2233	68	32	27.4	1.14	1.83	0.15	12.3	-23.0	4.15	1.36	15.2	2.58	0.52	30.6	57.4
2262	75	25	25.3	1.67	1.86	0.14	13.0	-23.2	3.86	1.24	32.7	4.05	0.50	31.1	59.8
2292	74	26	27.2	11.1	1.84	0.14	13.0	-23.2	3.33	2.37	23.5	5.03	0.45	29.1	60.4
2321	77	23	27.8	4.67	1.82	0.16	11.2	-23.3	2.75	2.05	15.5	2.11	0.48	31.6	61.9
2351	70	30	23.4	2.85	1.86	0.16	11.5	-23.2	3.26	1.46	38.4	5.72	0.45	30.6	60.6
2380	69	31	26.8	13.5	1.50	0.17	9.1	-23.4	3.62	1.32	19.7	6.38	0.52	30.7	62.9
2410	71	29	25.7	6.34	1.82	0.17	10.9	-23.4	3.99	1.47	12.9	3.49	0.47	30.8	62.6
2439	70	30	26.2	0.93	1.78	0.16	11.0	-23.2	4.09	1.63	48.7	3.11	0.44	31.6	59.4
2468	74	26	25.9	0.42	1.75	0.17	10.5	-23.2	4.45	1.39	17.3	5.14	0.48	30.6	60.3
2498	75	25	27.3	1.08	1.72	0.17	9.9	-23.2	4.73	2.04	16.9	2.18	0.50	31.7	60.2
2527	73	27	27.3	4.65	1.73	0.16	10.7	-23.3	5.94	1.91	15.6	2.73	0.48	31.8	62.1
2557	80	20	25.9	5.01	1.80	0.16	11.0	-23.6	6.85	1.61	17.6	2.89	0.50	31.8	65.9
2586	81	19	26.4	3.53	1.84	0.16	11.1	-23.4	6.58	1.66	20.4	3.51	0.47	31.8	62.7
2616	77	23	25.5	3.62	1.69	0.17	10.0	-23.5	6.55	1.78	23.0	3.26	0.48	31.3	63.6
2645	79	21	26.8	3.76	1.69	0.16	10.3	-23.8	6.38	2.13	17.1	3.34	0.49	31.7	68.6
2674	77	23	27.1	3.76	1.94	0.17	11.8	-23.6	6.46	1.85	40.1	3.14	0.49	31.8	65.9
2704	79	21	27.3	2.06	1.77	0.17	10.7	-23.7	6.16	2.18	19.0	3.20	0.48	32.2	66.7
2733	75	25	27.6	0.38	1.91	0.16	11.6	-23.7	6.25	3.41	29.9	1.74	0.51	31.7	66.7

Tabela II: Resultados dos parâmetros analisados no testemunho MAM7.

Idade	% Areia	% Lama	TSM	% CaCO3	% Corg	% NT	C/N	$\delta^{13}C$ (‰)	$\delta^{15}N$ (‰)	S.Terr (ug/g)	TAR	IPC	IA	TMC	%Terr
212	44.0	56.0	26.34	25.15	2.06	0.25	8.36	-23.19	5.59	3.80	8.30	2.13	0.40	29.0	59.9
235	43.9	56.1	25.57	22.99	1.95	0.22	8.74	-23.292	5.76	2.52	19.72	1.97	0.40	27.8	61.3
258	32.4	67.6	25.37	22.36	2.14	0.21	10.03	-21.896	5.59	3.12	18.24	2.18	0.40	29.0	41.4
282	46.7	53.3	26.68	19.39	1.69	0.19	8.92	-22.998	5.54	2.01	18.89	2.80	0.41	29.1	57.1
305	38.1	61.9	27.43	18.78	1.75	0.18	9.51	-22.918	6.03	2.37	16.75	2.08	0.41	28.7	56.0
328	44.2	55.8	26.00	19.20	1.68	0.19	8.87	-22.78	5.14	1.92	9.49	1.97	0.41	28.1	54.0
351	38.7	61.3	27.19	18.37	1.59	0.19	8.52	-22.795	5.57	1.56	14.40	3.41	0.41	29.0	54.2
375	38.5	61.5	26.79	18.67	1.78	0.19	9.40	-22.928	5.74	2.52	18.11	2.28	0.41	29.2	56.1
398	39.8	60.2	26.65	18.55	1.57	0.19	8.39	-23.045	5.57	1.40	11.95	4.54	0.40	29.1	57.8
422	41.3	58.7	24.26	18.25	2.02	0.19	10.85	-23.023	5.39	1.55	26.43	3.46	0.39	28.5	57.5
446	39.6	60.4	23.58	18.35	1.94	0.18	10.51	-23.151	5.78	1.65	23.27	3.69	0.40	28.6	59.3
470	36.5	63.5	26.22	18.30	1.75	0.18	9.74	-23.467	5.71	2.20	29.91	2.91	0.41	29.2	63.8
494	40.4	59.6	25.81	17.90	1.72	0.18	9.38	-23.067	5.72	1.83	24.28	2.87	0.41	29.1	58.1
518	40.0	60.0	25.46	19.95	1.94	0.18	10.58	-22.046	5.63	1.95	12.74	2.11	0.41	27.7	43.5
543	41.0	59.0	27.24	18.84	1.64	0.17	9.52	-23.051	5.85	1.77	15.41	2.20	0.42	29.1	57.9
568	29.3	70.7	27.88	18.64	1.61	0.17	9.38	-23.051	5.65	2.31	18.76	1.89	0.43	29.1	57.9
593	37.4	62.6	27.17	17.72	1.72	0.18	9.74	-23.391	5.79	2.28	15.02	1.76	0.43	28.4	62.7
619	33.2	66.8	27.35	17.65	1.72	0.18	9.61	-23.467	5.73	1.71	15.61	2.39	0.41	29.1	63.8
644	41.0	59.0	26.78	17.82	1.79	0.17	10.40	-23.397	5.70	1.62	22.73	2.55	0.41	29.1	62.8
670	35.2	64.8	27.01	18.32	1.69	0.18	9.53	-23.356	6.04	1.89	22.89	2.83	0.43	29.2	62.2
697	41.5	58.5	25.91	18.08	1.70	0.17	10.04	-23.233	5.73	1.73	13.46	3.53	0.43	29.1	60.5
724	36.3	63.7	26.46	19.09	1.66	0.17	9.47	-23.382	5.47	1.92	15.91	2.81	0.42	29.2	62.6
751	35.4	64.6	23.51	19.98	1.71	0.18	9.64	-23.449	5.51	1.92	17.15	2.47	0.40	29.1	63.6
778	45.3	54.7	24.68	18.74	1.69	0.18	9.33	-23.375	5.75	1.52	18.13	2.45	0.40	27.5	62.5
806	44.9	55.1	22.57	18.32	1.95	0.18	10.94	-23.129	5.65	1.44	20.04	2.81	0.43	27.9	59.0
835	44.3	55.7	22.78	19.63	1.92	0.17	11.15	-22.941	5.87	1.61	8.43	3.66	0.43	29.3	56.3
864	53.5	46.5	27.84	18.48	1.88	0.18	10.72	-23.016	5.86	3.43	19.04	1.59	0.43	29.3	57.4

Tabela II (Continuação): Resultados dos parâmetros analisados no testemunho MAM7.

Idade	% Areia	% Lama	TSM	% CaCO <sub>3</sub>	% Corg	% NT	C/N	δ <sup>13</sup> C (‰)	δ <sup>15</sup> N (‰)	S.Terr (ug/g)	TAR	IPC	IA	TMC	%Terr
893	45.9	54.1	23.29	19.00	1.91	0.17	11.18	-22.956	5.72	1.48	10.27	3.12	0.41	29.1	56.5
923	46.2	53.8	0.00	18.69	1.85	0.17	10.80	-22.906	5.47	1.49	11.13	3.70	0.42	29.1	55.8
953	48.7	51.3	26.02	17.99	1.80	0.16	10.93	-23.047	5.41	2.09	11.90	1.97	0.41	29.0	57.8
983	41.7	58.3	25.19	17.24	1.88	0.17	11.25	-22.843	5.55	1.54	14.51	2.27	0.42	29.0	54.9
1014	44.3	55.7	26.89	17.60	1.74	0.16	10.75	-22.781	6.01	1.49	16.82	2.06	0.42	29.1	54.0
1046	41.1	58.9	25.67	22.64	1.68	0.16	10.18	-22.902	5.79	1.41	18.02	2.53	0.45	29.5	55.7
1078	31.8	68.2	0.00	22.79	2.01	0.16	12.64	-21.479	5.91	1.02	10.14	3.70	0.44	29.1	35.4
1110	35.3	64.7	26.38	22.48	1.62	0.16	10.45	-23.056	5.59	1.52	18.47	1.87	0.45	29.3	57.9
1142	33.8	66.2	25.85	28.82	1.45	0.15	9.46	-23.041	5.61	1.24	12.96	2.10	0.44	29.2	57.7
1175	51.8	48.2	27.61	23.27	1.59	0.15	10.43	-22.927	5.81	1.61	8.49	1.98	0.44	29.3	56.1
1209	31.7	68.3	26.01	23.56	1.53	0.15	10.18	-23.116	5.37	1.31	13.83	2.22	0.44	29.2	58.8
1242	24.8	75.2	26.95	23.82	1.60	0.15	10.83	-23.377	5.12	2.45	14.27	1.58	0.43	29.1	62.5
1276	28.5	71.5	24.80	23.31	1.59	0.15	10.80	-23.402	5.45	1.22	20.59	3.57	0.44	29.3	62.9
1311	29.7	70.3	26.09	24.14	1.62	0.14	11.53	-23.387	5.40	1.63	13.29	2.33	0.45	29.3	62.7
1345	26.0	74.0	22.45	23.75	1.65	0.14	11.73	-23.508	5.34	1.33	12.20	3.91	0.46	29.3	64.4
1380	20.6	79.4	25.03	24.27	1.55	0.14	10.96	-23.253	5.04	1.87	15.55	1.98	0.45	29.3	60.8
1416	24.7	75.3	28.70	22.44	1.66	0.14	11.97	-23.406	4.97	1.66	13.57	2.29	0.45	29.3	62.9
1452	23.7	76.3	23.41	22.90	1.64	0.14	11.98	-23.305	5.12	2.15	19.43	2.02	0.45	29.4	61.5
1488	22.3	77.7	23.39	22.01	1.64	0.14	11.92	-23.315	4.93	1.52	16.89	2.98	0.44	29.1	61.6
1524	18.3	81.7	27.94	22.70	1.65	0.14	11.83	-23.485	4.87	2.06	28.58	3.94	0.38	29.6	64.1

Tabela II (Continuação): Resultados dos parâmetros analisados no testemunho MAM7.

Idade	% Areia	% Lama	TSM	% CaCO <sub>3</sub>	% Corg	% NT	C/N	δ <sup>13</sup> C (‰)	δ <sup>15</sup> N (‰)	S.Terr (ug/g)	TAR	IPC	IA	TMC	%Terr
1561	21.3	78.7	27.08	23.72	1.62	0.13	12.30	-23.364	5.40	1.80	18.51	3.96	0.38	29.5	62.3
1598	25.1	74.9	27.62	23.59	1.62	0.14	11.86	-23.379	4.92	2.15	22.10	2.55	0.38	29.3	62.6
1635	17.4	82.6	27.26	23.85	1.63	0.14	11.96	-23.385	4.81	2.41	19.22	2.99	0.39	29.4	62.6
1673	20.7	79.3	27.04	24.64	1.67	0.14	12.22	-23.515	5.21	2.30	21.79	3.56	0.41	29.4	64.5
1710	17.8	82.2	28.22	23.40	1.61	0.14	11.81	-23.649	5.03	2.71	16.46	2.76	0.36	29.4	66.4
1749	22.3	77.7	28.09	24.72	1.63	0.13	12.12	-23.65	4.90	3.17	25.33	2.71	0.36	29.5	66.4
1787	16.7	83.3	24.40	23.67	1.58	0.13	11.78	-24.319	5.20	1.79	20.60	4.09	0.37	29.7	76.0
1825	17.9	82.1	26.64	23.12	1.64	0.14	12.06	-23.173	4.71	1.81	11.45	4.01	0.44	29.4	59.6
1864	20.8	79.2	28.03	22.36	1.65	0.14	12.19	-23.496	5.30	2.46	19.09	2.21	0.48	29.5	64.2
1903	21.8	78.2	27.92	22.12	1.64	0.14	11.91	-23.569	4.67	1.97	14.22	2.42	0.42	29.4	65.3
1942	20.1	79.9	27.79	23.63	1.62	0.14	11.87	-23.523	5.08	1.51	9.67	2.77	0.45	28.6	64.6
1981	21.7	78.3	28.40	22.38	1.64	0.14	12.00	-23.539	4.76	2.48	10.09	2.46	0.45	29.6	64.8
2021	23.2	76.8	28.33	23.38	1.61	0.13	12.10	-23.352	4.82	2.00	8.01	2.37	0.44	29.6	62.2
2060	28.4	71.6	26.61	23.79	1.44	0.14	10.48	-23.405	5.18	1.66	17.84	4.73	0.46	29.8	62.9
2100	30.0	70.0	28.52	22.92	1.61	0.14	11.85	-23.57	4.97	1.93	20.55	2.71	0.49	29.4	65.3
2139	27.2	72.8	28.60	22.86	1.60	0.14	11.80	-23.461	5.06	2.49	21.14	2.25	0.45	29.5	63.7
2179	32.2	67.8	28.20	25.12	1.66	0.15	10.94	-23.678	5.24	2.12	8.16	2.81	0.49	29.7	66.8

Tabela III: Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM1. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/Idade	232	261	291	320	350	379	408	438	467	497	526	556	585	614	644	673	703	732	762
<b>C12</b>	0.07	0.08	0.12	0.15	0.22	0.19	0.23	0.15	0.34	0.16	0.23	0.16	0.28	0.42	0.26	0.24	0.29	0.00	0.46
<b>C13</b>	0.06	0.23	0.13	0.14	0.11	0.15	0.10	0.22	0.12	0.14	0.13	0.16	0.12	0.09	0.16	0.25	0.37	0.00	0.12
<b>C14</b>	0.58	0.36	0.73	0.86	0.57	0.48	0.78	0.78	0.90	0.50	0.74	0.68	0.72	1.06	0.80	0.87	0.68	0.31	0.74
<b>C15</b>	0.16	0.06	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.06	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.05	0.07	0.03	0.03
<b>C16</b>	0.35	0.20	0.36	0.42	0.25	0.21	0.31	0.37	0.33	0.22	0.27	0.27	0.26	0.39	0.30	0.31	0.23	0.20	0.22
<b>C17</b>	0.21	0.14	0.07	0.07	0.07	0.08	0.06	0.09	0.06	0.09	0.07	0.04	0.04	0.05	0.07	0.08	0.08	0.10	0.05
<b>Pristano</b>	0.10	0.07	0.04	0.03	0.04	0.05	0.01	0.04	0.02	0.05	0.04	0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	0.05	0.05	0.03
<b>C18</b>	0.21	0.17	0.18	0.19	0.14	0.13	0.13	0.18	0.14	0.13	0.15	0.12	0.11	0.17	0.14	0.14	0.12	0.15	0.11
<b>Fitano</b>	0.12	0.10	0.07	0.06	0.07	0.07	0.05	0.07	0.06	0.07	0.07	0.04	0.04	0.06	0.06	0.06	0.07	0.08	0.06
<b>C19</b>	0.10	0.09	0.04	0.04	0.04	0.05	0.02	0.06	0.03	0.05	0.04	0.02	0.00	0.03	0.04	0.03	0.05	0.07	0.03
<b>C20</b>	0.15	0.15	0.12	0.14	0.08	0.08	0.10	0.17	0.11	0.09	0.11	0.07	0.07	0.11	0.09	0.08	0.08	0.11	0.06
<b>C21</b>	0.19	0.21	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.31	0.10	0.11	0.10	0.05	0.05	0.09	0.07	0.06	0.09	0.15	0.05
<b>C22</b>	0.26	0.29	0.16	0.07	0.07	0.08	0.11	0.66	0.11	0.09	0.11	0.09	0.07	0.13	0.07	0.06	0.12	0.24	0.05
<b>C23</b>	0.44	0.47	0.30	0.18	0.18	0.20	0.23	0.89	0.21	0.20	0.17	0.16	0.15	0.19	0.12	0.11	0.16	0.26	0.09
<b>C24</b>	0.33	0.29	0.18	0.11	0.09	0.13	0.19	0.56	0.18	0.16	0.15	0.14	0.11	0.15	0.11	0.13	0.14	0.17	0.09
<b>C25</b>	0.75	0.67	0.48	0.55	0.51	0.54	0.62	0.65	0.54	0.53	0.35	0.35	0.35	0.39	0.37	0.39	0.37	0.33	0.30
<b>C26</b>	0.47	0.28	0.14	0.20	0.16	0.22	0.41	0.32	0.35	0.33	0.13	0.21	0.19	0.26	0.26	0.33	0.26	0.25	0.20
<b>C27</b>	1.17	0.84	0.61	0.79	0.71	0.75	1.04	0.78	0.88	0.86	0.54	0.54	0.55	0.61	0.66	0.73	0.68	0.56	0.53
<b>C28</b>	0.70	0.36	0.23	0.31	0.27	0.32	0.65	0.43	0.54	0.53	0.22	0.30	0.32	0.40	0.43	0.59	0.44	0.37	0.35
<b>C29</b>	1.97	1.60	1.14	1.58	1.37	1.45	1.80	1.44	1.45	1.58	1.18	0.94	1.07	1.15	1.34	1.40	1.37	1.01	1.15
<b>C30</b>	0.62	0.36	0.20	0.32	0.24	0.31	0.59	0.43	0.48	0.49	0.28	0.28	0.31	0.39	0.44	0.58	0.48	0.35	0.34
<b>C31</b>	1.26	0.98	0.66	1.08	0.85	0.98	1.23	1.06	1.02	1.08	0.90	0.65	0.75	0.85	1.02	1.08	1.16	0.78	0.88
<b>C32</b>	0.42	0.22	0.13	0.21	0.15	0.21	0.40	0.31	0.34	0.33	0.17	0.19	0.21	0.28	0.31	0.39	0.35	0.25	0.23
<b>C33</b>	0.76	0.56	0.36	0.62	0.51	0.58	0.74	0.67	0.61	0.64	0.46	0.39	0.48	0.54	0.63	0.68	0.71	0.48	0.49
<b>C34</b>	0.29	0.15	0.06	0.12	0.06	0.11	0.28	0.20	0.23	0.22	0.07	0.13	0.16	0.19	0.25	0.32	0.25	0.19	0.16
<b>C35</b>	0.43	0.21	0.12	0.20	0.14	0.21	0.39	0.35	0.31	0.33	0.14	0.20	0.24	0.26	0.32	0.39	0.36	0.26	0.21
<b>C36</b>	0.45	0.17	0.12	0.17	0.15	0.14	0.42	0.28	0.30	0.30	0.12	0.18	0.19	0.27	0.29	0.39	0.29	0.24	0.17
<b>C37</b>	0.54	0.18	0.09	0.18	0.10	0.17	0.47	0.36	0.38	0.36	0.11	0.20	0.23	0.31	0.35	0.47	0.31	0.30	0.20
<b>AlkC37:3</b>	1.12	0.94	1.16	1.41	0.46	1.25	1.07	1.12	1.34	1.50	0.88	0.75	0.69	0.88	1.38	0.40	0.16	0.68	0.16
<b>Alk C37:2</b>	11.80	6.07	3.40	5.46	3.46	5.53	9.24	7.88	6.98	7.65	4.12	4.05	4.86	6.12	7.92	9.08	5.76	6.85	4.40
<b>AlkC38:2 et</b>	1.97	1.58	0.89	1.52	1.34	1.71	1.36	1.25	1.10	1.14	1.32	0.57	0.91	0.92	1.39	1.04	0.42	1.04	0.92
<b>AlkC38:2me</b>	7.58	2.24	1.12	2.22	1.21	2.56	6.85	5.05	5.22	5.13	1.63	2.84	3.57	4.59	5.51	6.86	5.56	4.72	3.26
<b>Alifáticos Totais</b>	51.50	34.90	22.06	29.71	24.37	30.28	40.05	37.75	33.54	36.68	25.54	20.88	24.88	21.33	38.21	36.47	26.15	28.05	22.34
<b>ΣC12-C37</b>	12.95	9.33	6.93	8.87	7.22	7.92	11.45	11.78	10.11	9.54	6.97	6.57	7.05	8.78	8.92	10.15	9.53	7.17	7.32



Tabela III (Continuação): Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM1. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/ldade	791	820	850	879	909	938	968	997	1026	1056	1085	1115	1144	1174	1203	1232	1262	1291	1321
<b>C12</b>	0.36	0.26	0.51	0.21	0.55	0.35	0.19	0.31	0.40	0.50	0.73	0.35	0.64	0.29	0.58	0.31	0.47	0.50	0.74
<b>C13</b>	0.20	0.15	0.13	0.12	0.11	0.13	0.21	0.08	0.08	0.11	0.10	0.19	0.11	0.19	0.13	0.22	0.09	0.20	0.08
<b>C14</b>	0.67	0.68	0.75	0.82	0.86	0.92	0.67	0.58	0.96	0.72	1.38	0.98	1.22	1.11	1.04	1.11	0.71	1.51	1.51
<b>C15</b>	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.04	0.02	0.04	0.02	0.04	0.02
<b>C16</b>	0.21	0.24	0.22	0.36	0.25	0.32	0.26	0.20	0.39	0.21	0.42	0.33	0.40	0.43	0.31	0.44	0.22	0.53	0.50
<b>C17</b>	0.06	0.07	0.06	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05	0.05	0.07	0.04	0.06	0.04	0.05	0.03
<b>Pristano</b>	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	<0.011
<b>C18</b>	0.10	0.13	0.11	0.15	0.12	0.14	0.11	0.09	0.15	0.09	0.16	0.13	0.15	0.17	0.12	0.15	0.09	0.17	0.16
<b>Fitano</b>	0.06	0.06	0.05	0.06	0.07	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04
<b>C19</b>	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	<0.015	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	<0.015
<b>C20</b>	0.05	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.06	0.09	0.04	0.08	0.08	0.08	0.09	0.07	0.06	0.04	0.10	0.07
<b>C21</b>	0.05	0.07	0.09	0.06	0.11	0.07	0.05	0.07	0.06	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.06	0.02	0.03	0.07	0.02
<b>C22</b>	0.05	0.10	0.10	0.05	0.22	0.07	0.09	0.13	0.08	0.03	0.04	0.06	0.10	0.05	0.09	0.04	0.03	0.18	0.03
<b>C23</b>	0.09	0.16	0.16	0.08	0.28	0.12	0.14	0.18	0.10	0.05	0.06	0.09	0.14	0.08	0.11	0.06	0.05	0.23	0.05
<b>C24</b>	0.11	0.19	0.14	0.06	0.17	0.11	0.13	0.11	0.05	0.04	0.04	0.08	0.10	0.07	0.06	0.06	0.03	0.13	0.04
<b>C25</b>	0.36	0.44	0.42	0.21	0.20	0.28	0.30	0.18	0.13	0.14	0.15	0.21	0.18	0.20	0.13	0.16	0.11	0.16	0.13
<b>C26</b>	0.27	0.33	0.25	0.09	0.07	0.25	0.28	0.12	0.05	0.09	0.09	0.16	0.15	0.18	0.06	0.15	0.05	0.10	0.10
<b>C27</b>	0.66	0.72	0.67	0.35	0.25	0.50	0.51	0.29	0.19	0.24	0.28	0.38	0.34	0.40	0.24	0.33	0.21	0.29	0.27
<b>C28</b>	0.45	0.52	0.40	0.19	0.10	0.40	0.41	0.19	0.08	0.22	0.16	0.26	0.22	0.28	0.09	0.25	0.10	0.17	0.16
<b>C29</b>	1.30	1.32	1.15	0.88	0.66	0.86	0.84	0.66	0.49	0.58	0.65	0.80	0.67	0.78	0.64	0.70	0.63	0.71	0.63
<b>C30</b>	0.46	0.47	0.36	0.19	0.13	0.36	0.40	0.21	0.10	0.15	0.16	0.28	0.21	0.30	0.12	0.25	0.13	0.18	0.18
<b>C31</b>	1.04	0.99	0.84	0.68	0.54	0.71	0.71	0.58	0.42	0.48	0.52	0.69	0.53	0.67	0.53	0.60	0.57	0.59	0.53
<b>C32</b>	0.32	0.33	0.24	0.12	0.08	0.28	0.32	0.16	0.07	0.11	0.12	0.22	0.16	0.24	0.09	0.20	0.09	0.13	0.13
<b>C33</b>	0.60	0.58	0.50	0.37	0.32	0.47	0.51	0.38	0.27	0.31	0.33	0.44	0.35	0.45	0.34	0.39	0.36	0.38	0.34
<b>C34</b>	0.24	0.22	0.19	0.07	0.11	0.24	0.30	0.15	0.08	0.08	0.09	0.16	0.13	0.18	0.08	0.19	0.04	0.09	0.09
<b>C35</b>	0.32	0.31	0.26	0.12	0.13	0.31	0.42	0.23	0.15	0.16	0.18	0.27	0.22	0.28	0.17	0.25	0.15	0.18	0.18
<b>C36</b>	0.27	0.30	0.28	0.05	< 0.008	0.35	0.41	0.16	0.05	0.09	0.13	0.19	0.16	0.25	0.07	0.23	0.06	0.12	0.13
<b>C37</b>	0.35	0.37	0.27	0.07	0.05	0.42	0.48	0.18	0.04	0.10	0.13	0.26	0.18	0.28	0.05	0.24	0.07	0.12	0.16
<b>AlkC37:3</b>	0.20	1.01	0.70	0.21	0.30	0.29	0.37	0.24	0.38	0.27	0.34	0.19	0.23	0.31	0.45	0.32	0.43	0.37	0.24
<b>Alk C37:2</b>	6.37	7.81	5.76	1.88	1.73	7.07	7.57	3.85	1.20	2.49	2.70	4.45	3.25	5.52	1.90	4.56	2.43	3.02	3.15
<b>AlkC38:2 et</b>	0.42	1.14	1.16	0.76	1.06	0.98	0.99	0.98	0.81	0.72	1.01	0.63	0.71	0.96	1.72	1.29	1.48	0.97	0.81
<b>AlkC38:2me</b>	5.75	5.18	4.03	1.04	0.65	5.83	6.82	2.99	0.62	1.48	1.70	3.26	2.51	4.11	1.31	4.03	1.00	1.78	2.04
<b>Alifáticos Totais</b>	25.80	32.29	27.94	13.70	16.08	29.16	30.86	19.57	12.35	29.29	17.93	20.63	18.36	24.04	17.59	23.93	16.64	18.14	17.48
<b>ΣC12-C37</b>	8.63	9.06	8.26	5.47	5.51	7.90	7.94	5.41	4.54	4.63	6.08	6.79	6.58	7.15	5.26	6.54	4.40	6.96	6.26

Tabela III (Continuação): Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM1. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/ldade	1350	1380	1409	1438	1468	1497	1527	1556	1586	1615	1644	1674	1703	1733	1762	1792	1821	1850	1880
<b>C12</b>	0.68	0.41	0.34	0.45	0.71	0.32	0.48	0.47	0.74	0.46	0.51	0.51	0.53	0.47	0.78	0.41	0.60	0.54	0.70
<b>C13</b>	0.09	0.11	0.32	0.08	0.12	0.14	0.22	0.19	0.13	0.20	0.18	0.11	0.17	0.21	0.13	0.15	0.10	0.14	0.12
<b>C14</b>	1.34	1.08	0.89	1.14	1.42	0.76	0.89	1.02	1.30	0.78	0.96	0.74	1.32	1.13	1.27	0.77	1.08	1.25	1.41
<b>C15</b>	0.02	0.03	0.05	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
<b>C16</b>	0.42	0.39	0.29	0.39	0.50	0.25	0.26	0.41	0.42	0.23	0.30	0.21	0.42	0.37	0.36	0.22	0.39	0.40	0.48
<b>C17</b>	0.04	0.05	0.06	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05	0.02	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.06	0.04	0.05	0.04	0.04
<b>Pristano</b>	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	< 0.011	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02
<b>C18</b>	0.15	0.15	0.11	0.15	0.16	0.10	0.11	0.15	0.13	0.09	0.10	0.09	0.14	0.12	0.15	0.08	0.14	0.14	0.15
<b>Fitano</b>	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.06	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
<b>C19</b>	0.03	0.03	0.03	0.02	< 0.015	0.03	0.03	0.04	< 0.015	0.03	< 0.015	0.03	< 0.015	< 0.015	0.05	0.02	0.03	0.02	< 0.015
<b>C20</b>	0.08	0.08	0.05	0.07	0.06	0.06	0.05	0.09	0.06	0.04	0.04	0.05	0.07	0.06	0.10	0.03	0.06	0.07	0.05
<b>C21</b>	0.04	0.05	0.04	0.02	0.01	0.05	0.04	0.14	0.04	0.04	0.02	0.06	0.04	0.03	0.11	0.02	0.04	0.04	0.02
<b>C22</b>	0.06	0.06	0.05	0.03	0.02	0.11	0.05	0.35	0.07	0.05	0.02	0.13	0.07	0.06	0.20	0.01	0.04	0.05	0.03
<b>C23</b>	0.07	0.08	0.08	0.05	0.03	0.13	0.06	0.44	0.10	0.06	0.05	0.16	0.10	0.09	0.23	0.03	0.06	0.07	0.07
<b>C24</b>	0.03	0.05	0.07	0.05	0.02	0.07	0.03	0.26	0.06	0.04	0.05	0.10	0.09	0.10	0.13	0.03	0.06	0.06	0.09
<b>C25</b>	0.09	0.12	0.17	0.15	0.07	0.09	0.09	0.14	0.10	0.06	0.08	0.09	0.15	0.19	0.12	0.08	0.12	0.09	0.18
<b>C26</b>	0.04	0.07	0.14	0.14	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.03	0.04	0.04	0.15	0.21	0.08	0.07	0.13	0.09	0.23
<b>C27</b>	0.18	0.21	0.31	0.29	0.15	0.15	0.15	0.12	0.18	0.12	0.12	0.14	0.29	0.38	0.16	0.17	0.25	0.18	0.38
<b>C28</b>	0.08	0.11	0.22	0.21	0.07	0.07	0.07	0.05	0.12	0.05	0.06	0.07	0.24	0.33	0.10	0.11	0.20	0.13	0.36
<b>C29</b>	0.53	0.52	0.65	0.61	0.40	0.45	0.47	0.37	0.46	0.38	0.36	0.44	0.57	0.66	0.43	0.47	0.57	0.42	0.70
<b>C30</b>	0.10	0.13	0.23	0.22	0.08	0.08	0.09	0.07	0.14	0.08	0.08	0.09	0.25	0.33	0.12	0.14	0.23	0.17	0.38
<b>C31</b>	0.49	0.46	0.58	0.53	0.33	0.40	0.48	0.36	0.46	0.38	0.38	0.49	0.57	0.64	0.44	0.52	0.61	0.50	0.72
<b>C32</b>	0.08	0.10	0.17	0.17	0.06	0.06	0.08	0.05	0.11	0.06	0.06	0.07	0.21	0.28	0.10	0.11	0.19	0.14	0.30
<b>C33</b>	0.29	0.28	0.36	0.32	0.19	0.25	0.25	0.20	0.27	0.25	0.22	0.30	0.38	0.44	0.27	0.31	0.38	0.34	0.50
<b>C34</b>	0.04	0.07	0.14	0.13	0.04	0.03	0.03	0.02	0.09	0.03	0.04	0.04	0.16	0.20	0.07	0.08	0.12	0.11	0.26
<b>C35</b>	0.10	0.12	0.21	0.19	0.07	0.09	0.12	0.04	0.13	0.09	0.09	0.12	0.28	0.27	0.13	0.16	0.21	0.20	0.36
<b>C36</b>	0.04	0.09	0.18	0.18	0.04	0.17	0.06	0.04	0.07	0.05	0.05	0.06	0.20	0.30	0.08	0.08	0.16	0.13	0.32
<b>C37</b>	0.04	0.08	0.21	0.22	0.04	0.03	0.05	0.04	0.10	0.03	0.02	0.05	0.28	0.39	0.08	0.10	0.18	0.18	0.36
<b>AlkC37:3</b>	0.25	0.23	0.15	0.21	0.18	0.28	0.16	0.28	0.22	0.15	0.11	0.23	0.26	0.32	0.13	0.21	0.33	0.17	0.03
<b>Alk C37:2</b>	2.03	2.61	3.99	3.83	1.06	1.48	1.64	0.98	2.12	1.26	0.92	2.00	5.42	6.33	2.29	2.68	3.95	2.92	5.69
<b>AlkC38:2 et</b>	0.27	0.99	0.85	0.89	0.55	0.93	0.91	0.74	0.74	0.91	0.74	1.22	1.05	0.85	0.86	0.90	1.05	0.67	0.87
<b>AlkC38:2me</b>	0.81	1.44	3.04	2.53	0.74	0.77	0.75	0.60	1.69	0.60	0.64	1.07	4.51	5.55	1.46	1.58	2.80	2.28	5.21
<b>Alifáticos Totais</b>	13.32	14.82	20.73	18.04	10.68	12.54	13.05	12.23	14.33	11.68	8.60	13.99	22.01	25.11	13.65	13.79	19.24	14.29	23.60
<b>ΣC12-C37</b>	5.13	4.93	5.96	5.87	4.69	4.00	4.31	5.19	5.40	3.67	3.85	4.26	6.76	7.34	5.77	4.22	6.03	5.52	8.21

Tabela III (Continuação): Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM1. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/ldade	1909	1939	1968	1998	2027	2056	2086	2115	2145	2174	2204	2233	2262	2292	2321	2351	2380	2410	2439
C12	0.52	0.60	0.65	0.29	0.82	0.44	0.83	1.00	0.99	0.35	0.50	0.99	0.80	0.52	0.42	1.08	0.89	0.75	0.48
C13	0.15	0.10	0.17	0.05	0.02	0.05	0.02	< 0.005	0.02	< 0.005	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02
C14	1.14	1.09	1.20	0.80	1.46	1.12	1.61	1.87	1.70	0.87	0.94	1.73	1.49	0.88	1.03	1.85	1.66	1.55	1.23
C15	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.05	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01
C16	0.39	0.30	0.40	0.29	0.47	0.40	0.54	0.64	0.57	0.46	0.29	0.60	0.49	0.27	0.38	0.58	0.52	0.50	0.51
C17	0.03	0.04	0.04	0.08	0.03	0.07	0.03	0.03	0.05	0.07	0.06	0.04	0.02	0.05	0.07	0.03	0.03	0.05	0.02
Pristano	0.01	0.01	0.02	0.04	< 0.011	0.03	< 0.011	< 0.011	< 0.011	0.02	< 0.011	0.02	< 0.011	0.03	0.03	< 0.011	0.01	0.02	0.01
C18	0.13	0.10	0.13	0.12	0.15	0.16	0.18	0.20	0.18	0.19	0.10	0.19	0.16	0.10	0.15	0.16	0.18	0.16	0.18
Fitano	0.03	0.04	0.05	0.02	< 0.013	0.02	< 0.013	< 0.013	0.01	< 0.013	< 0.013	0.02	< 0.013	0.02	0.02	< 0.013	0.01	0.03	0.02
C19	< 0.015	0.02	0.02	0.04	0.02	0.04	0.02	< 0.015	0.02	0.04	0.03	0.03	< 0.015	0.03	0.04	< 0.015	0.02	0.03	< 0.015
C20	0.05	0.04	0.06	<0.015	<0.015	0.08	0.06	0.08	0.06	0.06	<0.015	0.10	0.06	0.04	0.07	0.07	0.09	0.09	0.09
C21	0.01	0.04	0.03	0.02	0.07	0.10	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.11	0.01	0.05	0.05	0.01	0.04	0.09	0.02
C22	<0.008	0.04	0.05	0.03	0.18	0.23	0.03	0.03	0.04	0.07	0.07	0.29	0.02	0.08	0.08	0.02	0.06	0.21	0.05
C23	0.02	0.06	0.07	0.04	0.19	0.25	0.02	0.02	0.05	0.06	0.06	0.35	0.02	0.25	0.10	0.04	0.06	0.26	0.06
C24	0.01	0.04	0.07	0.05	0.11	0.17	0.02	0.03	0.07	0.05	0.07	0.19	<0.008	0.08	0.08	<0.008	0.02	0.16	0.04
C25	0.04	0.08	0.08	0.12	0.08	0.12	0.05	0.06	0.16	0.10	0.14	0.16	0.06	0.92	0.17	0.19	0.06	0.12	0.10
C26	0.03	0.07	0.05	0.13	0.04	0.08	0.03	0.06	0.21	0.11	0.17	0.12	0.06	0.14	0.20	0.04	0.03	0.08	0.10
C27	0.09	0.15	0.12	0.28	0.14	0.17	0.11	0.14	0.37	0.22	0.31	0.22	0.16	0.70	0.37	0.25	0.14	0.19	0.24
C28	0.05	0.10	0.07	0.23	0.07	0.12	0.06	0.09	0.34	0.17	0.27	0.14	0.08	0.18	0.30	0.06	0.04	0.10	0.16
C29	0.30	0.42	0.40	0.63	0.52	0.49	0.45	0.43	0.74	0.55	0.68	0.55	0.54	0.92	0.88	0.66	0.57	0.68	0.78
C30	0.07	0.13	0.09	0.04	0.04	0.13	0.08	0.03	0.37	0.18	0.27	0.17	0.12	0.19	0.33	0.09	0.08	0.13	0.18
C31	0.39	0.46	0.45	0.69	0.62	0.52	0.53	0.46	0.78	0.58	0.70	0.60	0.54	0.74	0.80	0.55	0.61	0.60	0.61
C32	0.06	0.11	0.08	0.20	0.09	0.12	0.09	0.09	0.31	0.14	0.23	0.16	0.10	0.15	0.27	0.12	0.08	0.12	0.14
C33	0.23	0.31	0.27	0.44	0.37	0.30	0.32	0.25	0.51	0.33	0.44	0.36	0.28	0.40	0.42	0.29	0.32	0.36	0.38
C34	0.03	0.07	0.05	0.14	0.06	0.06	0.02	0.05	0.24	0.10	0.16	0.10	0.07	0.08	0.24	0.07	0.04	0.10	0.15
C35	0.10	0.12	0.10	0.21	0.09	0.10	0.07	0.09	0.31	0.13	0.24	0.15	0.15	0.15	0.30	0.07	0.10	0.14	0.18
C36	0.05	0.09	0.08	0.07	0.16	0.06	0.07	0.07	0.07	0.10	0.11	0.11	0.04	0.08	0.22	0.11	0.28	0.05	0.09
C37	0.02	0.09	0.05	0.25	0.04	0.09	0.02	0.07	0.37	0.13	0.27	0.16	0.10	0.12	0.37	0.04	< 0.009	0.10	0.16
AlkC37:3	0.18	0.22	0.31	0.18	0.47	0.19	0.31	0.14	0.15	0.21	0.20	0.12	0.41	0.09	0.27	0.38	0.17	0.40	0.41
Alk C37:2	1.63	2.47	2.56	4.55	2.83	2.97	2.58	2.31	6.22	3.88	4.86	2.19	2.89	1.41	6.52	1.68	2.17	3.24	3.97
AlkC38:2 et	1.12	1.35	1.46	1.49	1.75	1.44	1.57	1.14	1.43	1.90	1.41	0.58	1.27	0.26	1.76	1.25	1.46	1.45	1.42
AlkC38:2me	0.85	1.88	1.21	3.12	1.09	1.54	0.96	1.23	4.44	2.15	3.31	1.47	1.62	1.56	4.95	1.09	1.06	1.59	2.33
Alifáticos Totais	10.60	15.13	13.55	20.44	14.02	16.27	14.29	13.91	25.61	17.98	21.03	11.88	15.41	11.59	30.54	13.76	13.65	19.18	20.57
$\Sigma$ C12-C37	3.92	4.67	4.81	5.28	5.83	5.53	5.30	5.84	8.59	5.13	6.17	7.65	5.41	7.18	7.38	6.40	5.97	6.67	5.99

Tabela III (Continuação): Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM1. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/Idade	2468	2498	2527	2557	2586	2616	2645	2674	2704	2733
<b>C12</b>	0.48	0.57	0.22	0.62	0.83	1.07	0.69	0.66	0.55	0.67
<b>C13</b>	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03
<b>C14</b>	1.34	0.89	0.87	1.29	1.50	1.77	1.19	1.29	0.96	1.44
<b>C15</b>	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03
<b>C16</b>	0.51	0.30	0.44	0.49	0.43	0.57	0.37	0.49	0.31	0.43
<b>C17</b>	0.03	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.06	0.03	0.06	0.06
<b>Pristano</b>	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02
<b>C18</b>	0.17	0.12	0.17	0.15	0.15	0.18	0.14	0.16	0.13	0.16
<b>Fitano</b>	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	< 0.013	0.02	< 0.013	0.03	0.02
<b>C19</b>	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	< 0.015	0.04	0.02
<b>C20</b>	0.10	0.06	0.07	0.05	0.06	0.08	0.07	0.06	0.07	0.10
<b>C21</b>	0.07	0.04	0.04	0.01	0.02	0.03	0.05	0.01	0.05	0.06
<b>C22</b>	0.13	0.07	0.07	0.04	0.07	0.09	0.12	0.07	0.13	0.15
<b>C23</b>	0.16	0.07	0.08	0.04	0.04	0.08	0.08	0.04	0.11	0.16
<b>C24</b>	0.08	0.08	0.06	0.03	0.02	0.05	0.06	0.01	0.05	0.16
<b>C25</b>	0.08	0.17	0.12	0.10	0.09	0.10	0.11	0.11	0.18	0.34
<b>C26</b>	0.04	0.20	0.13	0.11	0.09	0.10	0.12	0.13	0.13	0.46
<b>C27</b>	0.15	0.37	0.29	0.23	0.24	0.25	0.27	0.26	0.32	0.72
<b>C28</b>	0.06	0.29	0.21	0.17	0.13	0.16	0.18	0.18	0.19	0.66
<b>C29</b>	0.65	0.84	0.84	0.69	0.76	0.80	0.94	0.81	0.97	1.32
<b>C30</b>	0.09	0.33	0.24	0.19	0.17	0.20	0.21	0.21	0.24	0.67
<b>C31</b>	0.60	0.83	0.78	0.69	0.67	0.73	0.92	0.79	0.90	1.36
<b>C32</b>	0.09	0.28	0.21	0.16	0.13	0.16	0.20	0.18	0.20	0.56
<b>C33</b>	0.31	0.52	0.45	0.39	0.33	0.43	0.54	0.48	0.52	0.91
<b>C34</b>	0.05	0.24	0.21	0.17	0.16	0.14	0.20	0.18	0.27	0.49
<b>C35</b>	0.12	0.41	0.23	0.20	0.13	0.23	0.23	0.19	0.29	0.65
<b>C36</b>	0.01	0.25	0.15	0.09	0.06	0.08	0.10	0.11	0.10	0.64
<b>C37</b>	0.04	0.37	0.22	0.18	0.12	0.15	0.20	0.19	0.19	0.83
<b>AlkC37:3</b>	0.34	0.40	0.29	0.45	0.30	0.53	0.42	0.31	0.28	0.53
<b>Alk C37:2</b>	2.94	6.58	4.78	3.98	3.13	4.02	5.33	4.69	4.81	11.26
<b>AlkC38:2 et</b>	1.58	1.54	1.64	1.41	1.40	1.53	2.39	1.67	2.10	1.41
<b>AlkC38:2me</b>	1.24	4.67	3.05	2.48	1.75	2.16	2.97	2.82	3.01	9.90
<b>Alifáticos Totais</b>	14.66	28.43	22.21	21.42	16.52	20.09	26.19	20.20	23.61	41.90
<b><math>\Sigma\text{C12-C37}</math></b>	5.44	7.46	6.24	6.23	6.30	7.54	7.14	6.66	6.98	13.09

Tabela IV (Continuação): Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM7. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/idade	212	235	258	282	305	328	351	375	398	422	446	470	494	518	543	568
<b>C12</b>	0.03	0.07	0.11	0.16	0.15	0.09	0.10	0.16	0.12	0.20	0.16	0.22	0.18	0.13	0.06	0.20
<b>C13</b>	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03
<b>C14</b>	0.26	0.41	0.56	0.62	0.67	0.49	0.54	0.68	0.56	0.74	0.73	0.71	0.61	0.62	0.36	0.72
<b>C15</b>	0.11	0.03	0.04	0.02	0.05	0.07	0.04	0.05	0.05	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.03	0.04
<b>C16</b>	0.26	0.25	0.25	0.26	0.28	0.26	0.25	0.26	0.24	0.28	0.29	0.26	0.25	0.27	0.22	0.28
<b>C17</b>	0.23	0.07	0.08	0.05	0.07	0.10	0.05	0.07	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.07	0.06	0.06
<b>Pristano</b>	0.13	0.04	0.04	0.03	0.04	0.06	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03
<b>C18</b>	0.20	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	0.13	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.14	0.13	0.13
<b>Fitano</b>	0.10	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05
<b>C19</b>	0.12	0.03	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02
<b>C20</b>	0.16	0.10	0.10	0.08	0.07	0.09	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.10	0.06	0.07
<b>C21</b>	0.19	0.19	0.10	0.05	0.07	0.11	0.04	0.04	0.03	0.05	0.06	0.04	0.04	0.18	0.04	0.04
<b>C22</b>	0.37	0.80	0.16	0.06	0.22	0.44	0.07	0.06	0.04	0.18	0.18	0.05	0.06	0.72	0.09	0.08
<b>C23</b>	0.68	1.63	0.32	0.14	0.52	0.94	0.16	0.14	0.12	0.43	0.44	0.14	0.16	1.41	0.21	0.21
<b>C24</b>	0.52	1.34	0.27	0.13	0.45	0.84	0.13	0.14	0.08	0.36	0.34	0.12	0.13	1.13	0.18	0.22
<b>C25</b>	0.63	0.84	0.50	0.28	0.45	0.57	0.24	0.35	0.20	0.33	0.31	0.30	0.29	0.70	0.31	0.36
<b>C26</b>	0.39	0.40	0.36	0.17	0.29	0.28	0.11	0.27	0.06	0.12	0.10	0.16	0.15	0.31	0.20	0.30
<b>C27</b>	0.99	0.67	0.85	0.48	0.61	0.49	0.35	0.63	0.31	0.35	0.35	0.50	0.44	0.50	0.45	0.59
<b>C28</b>	0.61	0.37	0.52	0.26	0.38	0.30	0.16	0.40	0.11	0.13	0.13	0.28	0.23	0.26	0.28	0.43
<b>C29</b>	1.68	1.12	1.37	0.91	1.03	0.84	0.71	1.12	0.65	0.73	0.78	1.00	0.82	0.86	0.76	0.99
<b>C30</b>	0.56	0.33	0.46	0.24	0.34	0.26	0.15	0.37	0.11	0.13	0.14	0.25	0.21	0.24	0.26	0.40
<b>C31</b>	1.13	0.73	0.90	0.62	0.72	0.59	0.49	0.77	0.44	0.47	0.52	0.70	0.57	0.59	0.56	0.73
<b>C32</b>	0.42	0.23	0.33	0.17	0.25	0.19	0.10	0.26	0.07	0.09	0.09	0.19	0.15	0.16	0.19	0.30
<b>C33</b>	0.72	0.44	0.55	0.36	0.44	0.35	0.27	0.48	0.24	0.28	0.32	0.41	0.34	0.36	0.35	0.46
<b>C34</b>	0.37	0.19	0.23	0.11	0.19	0.15	0.04	0.18	0.03	0.04	0.04	0.12	0.11	0.11	0.16	0.22
<b>C35</b>	0.47	0.24	0.36	0.22	0.26	0.23	0.12	0.29	0.09	0.12	0.12	0.22	0.18	0.20	0.23	0.33
<b>C36</b>	0.46	0.23	0.33	0.14	0.21	0.17	0.07	0.24	0.04	0.04	0.06	0.16	0.12	0.14	0.18	0.29
<b>C37</b>	0.53	0.25	0.39	0.17	0.25	0.20	0.07	0.30	0.04	0.05	0.05	0.18	0.14	0.16	0.21	0.35
<b>AlkC37:3</b>	1.36	0.74	1.15	0.48	0.31	0.44	0.29	0.60	0.18	0.38	0.45	0.53	0.45	0.44	0.27	0.26
<b>Alk C37:2</b>	14.14	5.76	8.45	5.76	5.61	3.99	4.63	7.66	2.13	2.03	2.08	5.25	3.86	3.35	4.34	6.77
<b>AlkC38:2 et</b>	2.18	0.84	1.21	0.65	0.89	0.50	0.57	1.02	0.86	0.99	0.97	0.95	0.56	0.54	0.54	0.63
<b>AlkC38:2me</b>	8.07	3.59	6.35	2.45	3.95	2.87	1.02	4.78	0.76	0.95	0.79	2.75	1.96	2.39	3.35	5.05
<b>n-alcenos Totais</b>	49.59	30.14	34.71	20.99	24.54	22.19	16.26	28.04	12.63	14.50	12.84	21.87	17.64	22.00	19.89	26.60
<b><math>\Sigma\text{C12-C37}</math></b>	12.09	11.09	9.34	5.86	8.13	8.23	4.50	7.51	3.91	5.38	5.48	6.27	5.46	9.47	5.63	7.86

Tabela IV (Continuação): Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM7. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/idade	593	619	644	670	697	724	751	778	806	835	864	893	923	953	983	1014	1046	1078
<b>C12</b>	0.12	0.16	0.21	0.20	0.18	0.13	0.10	0.14	0.25	0.12	0.18	0.14	0.24	0.18	0.29	0.25	0.34	0.37
<b>C13</b>	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
<b>C14</b>	0.68	0.70	0.67	0.61	0.71	0.55	0.55	0.61	0.75	0.56	0.65	0.65	0.96	0.85	0.84	0.82	0.85	1.01
<b>C15</b>	0.05	0.04	0.02	0.03	0.05	0.03	0.04	0.02	0.02	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02
<b>C16</b>	0.30	0.26	0.26	0.24	0.29	0.25	0.26	0.27	0.26	0.25	0.26	0.27	0.32	0.30	0.31	0.31	0.26	0.32
<b>C17</b>	0.08	0.05	0.04	0.04	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	0.09	0.09	0.06	0.05	0.08	0.05	0.04	0.03	0.04
<b>Pristano</b>	0.04	0.03	0.02	0.02	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.06	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03
<b>C18</b>	0.15	0.14	0.12	0.13	0.14	0.14	0.12	0.12	0.11	0.15	0.14	0.14	0.15	0.15	0.13	0.15	0.11	0.15
<b>Fitano</b>	0.06	0.06	0.04	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05
<b>C19</b>	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04
<b>C20</b>	0.08	0.07	0.05	0.06	0.07	0.09	0.06	0.08	0.07	0.09	0.09	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.06	0.10
<b>C21</b>	0.10	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.10	0.08	0.05	0.06	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.06
<b>C22</b>	0.42	0.05	0.04	0.13	0.10	0.09	0.06	0.48	0.38	0.11	0.09	0.07	0.07	0.11	0.06	0.07	0.03	0.08
<b>C23</b>	0.92	0.14	0.13	0.27	0.23	0.16	0.12	1.02	0.78	0.15	0.16	0.13	0.12	0.21	0.08	0.13	0.06	0.12
<b>C24</b>	0.81	0.13	0.12	0.21	0.20	0.13	0.12	0.93	0.68	0.11	0.22	0.11	0.10	0.22	0.18	0.14	0.07	0.11
<b>C25</b>	0.60	0.27	0.26	0.24	0.24	0.25	0.27	0.58	0.43	0.17	0.45	0.18	0.20	0.32	0.20	0.21	0.15	0.13
<b>C26</b>	0.36	0.18	0.16	0.14	0.10	0.16	0.19	0.24	0.17	0.09	0.53	0.11	0.10	0.28	0.15	0.19	0.13	0.07
<b>C27</b>	0.61	0.44	0.41	0.39	0.33	0.44	0.47	0.37	0.31	0.30	0.91	0.32	0.29	0.54	0.35	0.36	0.29	0.18
<b>C28</b>	0.42	0.26	0.23	0.22	0.16	0.24	0.29	0.17	0.13	0.15	0.78	0.17	0.13	0.37	0.26	0.25	0.19	0.09
<b>C29</b>	0.95	0.75	0.71	0.85	0.79	0.86	0.86	0.69	0.65	0.75	1.43	0.68	0.70	0.91	0.69	0.65	0.62	0.47
<b>C30</b>	0.37	0.23	0.21	0.22	0.16	0.23	0.26	0.14	0.13	0.15	0.72	0.16	0.13	0.34	0.20	0.23	0.19	0.09
<b>C31</b>	0.72	0.53	0.50	0.65	0.60	0.63	0.58	0.46	0.48	0.56	1.09	0.48	0.50	0.64	0.51	0.48	0.50	0.37
<b>C32</b>	0.28	0.16	0.15	0.16	0.11	0.16	0.18	0.09	0.09	0.10	0.55	0.10	0.09	0.23	0.14	0.16	0.14	0.06
<b>C33</b>	0.47	0.32	0.31	0.40	0.36	0.37	0.36	0.26	0.28	0.30	0.71	0.27	0.27	0.37	0.27	0.29	0.30	0.20
<b>C34</b>	0.23	0.12	0.10	0.11	0.06	0.10	0.11	0.05	0.04	0.05	0.42	0.06	0.04	0.17	0.08	0.12	0.10	0.03
<b>C35</b>	0.31	0.19	0.18	0.21	0.16	0.19	0.18	0.11	0.10	0.10	0.58	0.10	0.08	0.23	0.13	0.16	0.16	0.06
<b>C36</b>	0.28	0.14	0.13	0.13	0.05	0.13	0.14	0.04	0.04	0.04	0.56	0.08	0.03	0.21	0.12	0.15	0.12	0.02
<b>C37</b>	0.32	0.17	0.16	0.14	0.07	0.15	0.18	0.06	0.05	0.06	0.65	0.08	0.04	0.26	0.14	0.20	0.15	0.02
<b>AlkC37:3</b>	0.48	0.27	0.38	0.29	0.22	0.35	0.85	0.30	0.52	0.50	0.45	0.66	0.00	0.56	0.42	0.30	0.41	0.58
<b>Alk C37:2</b>	7.53	4.73	4.84	4.07	1.94	3.81	3.85	1.81	1.91	1.94	11.34	2.82	0.00	5.12	2.90	4.01	3.36	0.96
<b>AlkC38:2 et</b>	0.62	0.41	0.42	0.68	0.77	0.82	0.81	0.73	0.70	0.81	0.79	0.82	0.00	0.74	0.94	0.68	0.77	0.44
<b>AlkC38:2me</b>	5.22	2.62	2.34	2.07	1.11	2.28	2.62	0.94	0.93	1.04	9.78	1.38	0.00	4.13	2.16	2.74	2.54	0.46
<b>n-alcenos Totais</b>	30.04	18.95	17.96	18.75	14.01	19.09	18.90	16.47	14.72	13.87	41.36	14.76	6.13	22.62	25.23	16.80	15.49	8.75
<b><math>\Sigma\text{C12-C37}</math></b>	9.67	5.57	5.22	5.85	5.33	5.62	5.63	7.11	6.34	4.62	11.43	4.56	4.85	7.25	5.35	5.54	4.96	4.20

Tabela IV (Continuação): Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM7. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/idade	1110	1142	1175	1209	1242	1276	1311	1345	1380	1416	1452	1488	1524	1561	1598	1635	1673	1710
<b>C12</b>	0.27	0.25	0.13	0.27	0.37	0.31	0.15	0.25	0.30	0.38	0.36	0.28	0.43	0.45	0.43	0.16	0.41	0.29
<b>C13</b>	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04
<b>C14</b>	0.89	0.70	0.65	0.86	0.91	0.86	0.70	0.84	0.86	0.93	0.98	0.79	0.97	1.01	1.03	0.59	0.85	0.95
<b>C15</b>	0.03	0.03	0.06	0.01	0.03	0.01	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04
<b>C16</b>	0.29	0.24	0.26	0.28	0.27	0.27	0.28	0.27	0.27	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.31	0.29	0.26	0.31
<b>C17</b>	0.04	0.04	0.07	0.04	0.08	0.03	0.06	0.05	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04	0.07
<b>Pristano</b>	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03
<b>C18</b>	0.11	0.12	0.13	0.13	0.15	0.12	0.13	0.14	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13	0.14	0.16	0.13	0.15
<b>Fitano</b>	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.06	0.04	0.05
<b>C19</b>	0.02	0.03	0.06	0.04	0.06	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
<b>C20</b>	0.05	0.05	0.06	0.08	0.10	0.06	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.06	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09
<b>C21</b>	0.03	0.03	0.03	0.04	0.07	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05
<b>C22</b>	0.06	0.05	0.04	0.05	0.09	0.06	0.09	0.11	0.05	0.04	0.06	0.07	0.04	0.06	0.08	0.14	0.17	0.10
<b>C23</b>	0.11	0.10	0.07	0.08	0.17	0.13	0.15	0.19	0.09	0.08	0.13	0.16	0.06	0.10	0.14	0.25	0.28	0.15
<b>C24</b>	0.12	0.10	0.10	0.10	0.23	0.12	0.14	0.14	0.12	0.12	0.16	0.17	0.09	0.11	0.17	0.26	0.23	0.17
<b>C25</b>	0.20	0.17	0.21	0.17	0.36	0.13	0.19	0.16	0.22	0.22	0.25	0.20	0.14	0.15	0.21	0.22	0.19	0.21
<b>C26</b>	0.20	0.14	0.20	0.16	0.42	0.07	0.17	0.07	0.23	0.18	0.25	0.13	0.08	0.09	0.18	0.14	0.10	0.17
<b>C27</b>	0.37	0.29	0.39	0.31	0.68	0.22	0.35	0.23	0.44	0.36	0.48	0.29	0.27	0.26	0.38	0.37	0.33	0.44
<b>C28</b>	0.28	0.21	0.30	0.22	0.56	0.11	0.24	0.10	0.34	0.26	0.37	0.16	0.16	0.14	0.29	0.25	0.21	0.34
<b>C29</b>	0.64	0.53	0.68	0.56	1.01	0.56	0.71	0.60	0.79	0.71	0.92	0.69	1.12	0.95	1.10	1.25	1.17	1.44
<b>C30</b>	0.26	0.19	0.27	0.18	0.49	0.11	0.23	0.11	0.32	0.24	0.36	0.16	0.20	0.16	0.28	0.26	0.21	0.31
<b>C31</b>	0.51	0.42	0.54	0.44	0.77	0.44	0.57	0.50	0.64	0.59	0.74	0.54	0.67	0.59	0.67	0.79	0.80	0.83
<b>C32</b>	0.20	0.14	0.20	0.13	0.34	0.08	0.17	0.08	0.22	0.18	0.27	0.12	0.14	0.11	0.18	0.19	0.14	0.22
<b>C33</b>	0.31	0.25	0.34	0.26	0.44	0.25	0.36	0.30	0.39	0.35	0.48	0.31	0.42	0.39	0.42	0.51	0.47	0.47
<b>C34</b>	0.15	0.10	0.15	0.09	0.28	0.05	0.12	0.04	0.17	0.12	0.20	0.06	0.10	0.06	0.16	0.16	0.12	0.19
<b>C35</b>	0.22	0.14	0.21	0.13	0.33	0.08	0.17	0.07	0.23	0.17	0.32	0.11	0.13	0.11	0.20	0.21	0.16	0.24
<b>C36</b>	0.19	0.11	0.19	0.11	0.31	0.07	0.19	0.07	0.19	0.15	0.25	0.06	0.03	0.02	0.11	0.11	0.05	0.14
<b>C37</b>	0.24	0.14	0.24	0.14	0.36	0.04	0.17	0.05	0.25	0.19	0.32	0.08	0.07	0.05	0.17	0.18	0.11	0.20
<b>AlkC37:3</b>	0.38	0.26	0.20	0.33	0.46	0.38	0.43	0.63	0.71	0.04	1.33	0.56	0.05	0.09	0.14	0.19	0.17	0.11
<b>Alk C37:2</b>	4.06	2.20	4.24	3.01	6.37	2.38	4.05	2.30	4.71	4.19	5.90	2.46	1.44	1.38	2.89	3.03	2.46	4.19
<b>AlkC38:2 et</b>	0.59	0.15	0.58	0.62	0.91	0.74	1.06	0.99	0.87	1.00	0.94	0.74	0.74	0.78	0.68	0.86	0.82	1.10
<b>AlkC38:2me</b>	3.74	2.01	3.68	1.94	4.99	0.75	2.64	0.82	3.71	2.92	4.64	1.27	0.80	0.90	2.23	2.13	1.29	2.63
<b>n-alcenos Totais</b>	18.07	11.20	18.36	13.99	25.89	11.95	17.42	13.35	21.38	19.71	26.11	14.47	15.03	13.81	18.91	23.47	21.58	30.76
<b><math>\Sigma\text{C12-C37}</math></b>	5.81	4.57	5.63	4.90	8.91	4.23	5.52	4.59	6.52	5.95	7.56	5.00	5.72	5.47	6.86	6.76	6.66	7.68

Tabela IV (Continuação): Valores dos n-alcenos e alquenonas analisados no testemunho MAM7. Valores de n-alcenos e alquenonas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

n-alceno/Idade	1749	1787	1825	1864	1903	1942	1981	2021	2060	2100	2139	2179
<b>C12</b>	0.35	0.34	0.34	0.38	0.42	0.38	0.34	0.37	0.43	0.50	0.40	0.26
<b>C13</b>	0.03	0.02	0.04	0.05	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.06
<b>C14</b>	1.07	0.90	1.01	1.17	0.99	0.86	1.12	1.01	0.95	1.16	1.06	0.95
<b>C15</b>	0.03	0.02	0.05	0.05	0.03	0.03	0.05	0.04	0.02	0.03	0.04	0.08
<b>C16</b>	0.33	0.29	0.30	0.34	0.32	0.28	0.39	0.34	0.29	0.31	0.33	0.33
<b>C17</b>	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	0.07	0.10	0.10	0.04	0.04	0.05	0.12
<b>Pristano</b>	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.02	0.02	0.03	0.07
<b>C18</b>	0.15	0.13	0.13	0.12	0.15	0.14	0.19	0.19	0.14	0.12	0.13	0.17
<b>Fitano</b>	0.05	0.05	0.04	0.03	0.04	0.06	0.04	0.08	0.04	0.04	0.04	0.05
<b>C19</b>	0.04	0.03	0.06	0.03	0.06	0.06	0.09	0.11	0.03	0.03	0.03	0.07
<b>C20</b>	0.10	0.07	0.08	0.06	0.10	0.12	0.16	0.17	0.07	0.07	0.06	0.12
<b>C21</b>	0.05	0.03	0.06	0.04	0.06	0.10	0.10	0.11	0.04	0.05	0.04	0.07
<b>C22</b>	0.07	0.04	0.14	0.10	0.06	0.29	0.09	0.13	0.07	0.13	0.07	0.10
<b>C23</b>	0.10	0.05	0.25	0.20	0.09	0.52	0.09	0.17	0.10	0.25	0.12	0.13
<b>C24</b>	0.14	0.07	0.20	0.22	0.12	0.50	0.13	0.16	0.09	0.22	0.16	0.12
<b>C25</b>	0.25	0.11	0.14	0.29	0.19	0.30	0.22	0.19	0.11	0.21	0.27	0.19
<b>C26</b>	0.20	0.06	0.06	0.23	0.17	0.13	0.20	0.17	0.05	0.14	0.23	0.14
<b>C27</b>	0.54	0.24	0.24	0.48	0.37	0.23	0.43	0.36	0.21	0.32	0.50	0.35
<b>C28</b>	0.42	0.15	0.14	0.37	0.29	0.14	0.34	0.28	0.11	0.22	0.39	0.25
<b>C29</b>	1.69	0.98	0.89	1.02	0.93	0.71	1.12	0.92	0.78	0.83	1.09	0.90
<b>C30</b>	0.41	0.16	0.14	0.38	0.29	0.16	0.34	0.29	0.14	0.24	0.39	0.26
<b>C31</b>	0.94	0.57	0.69	0.95	0.67	0.57	0.93	0.73	0.67	0.78	0.90	0.87
<b>C32</b>	0.26	0.11	0.13	0.32	0.20	0.11	0.27	0.24	0.11	0.19	0.28	0.23
<b>C33</b>	0.61	0.39	0.39	0.63	0.41	0.33	0.53	0.51	0.42	0.47	0.55	0.52
<b>C34</b>	0.26	0.08	0.05	0.23	0.14	0.07	0.19	0.17	0.03	0.13	0.19	0.13
<b>C35</b>	0.27	0.11	0.15	0.36	0.20	0.13	0.30	0.27	0.11	0.19	0.27	0.20
<b>C36</b>	0.16	0.11	0.02	0.28	0.11	0.04	0.22	0.17	0.13	0.12	0.22	0.14
<b>C37</b>	0.25	0.06	0.07	0.38	0.18	0.08	0.29	0.26	0.05	0.18	0.28	0.17
<b>AlkC37:3</b>	0.12	0.23	0.17	0.20	0.10	0.07	0.10	0.10	0.16	0.04	0.05	0.07
<b>Alk C37:2</b>	4.03	1.30	2.03	5.92	2.64	1.72	4.86	4.38	1.82	2.57	4.01	2.49
<b>AlkC38:2 et</b>	1.10	0.76	1.26	1.20	0.74	0.74	1.01	0.98	1.10	0.54	0.64	0.32
<b>AlkC38:2me</b>	3.42	0.61	1.21	4.86	2.18	1.10	3.40	3.34	0.77	2.06	3.46	2.21
<b>n-alcenos Totais</b>	29.16	17.61	20.66	28.05	18.72	22.37	25.86	23.77	15.58	15.73	21.46	14.88
<b><math>\Sigma\text{C12-C37}</math></b>	8.77	5.17	5.81	8.74	6.61	6.37	8.27	7.49	5.19	6.96	8.08	6.94