

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA**

**THIAGO ANDRADE DE SOUSA**

**ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO INDICADORES DO APORTE E  
PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR NOS ÚLTIMOS 45 MIL ANOS, BACIA DE  
SANTOS - BRASIL**

**UNIVERSIDADE  
FEDERAL  
FLUMINENSE**

**NITERÓI  
2017**

THIAGO ANDRADE DE SOUSA

**ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO INDICADORES DO APORTE E  
PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR NOS ÚLTIMOS 45 MIL ANOS, BACIA DE  
SANTOS – BRASIL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador:

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Emmanoel Vieira da Silva Filho

Coorientador:

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Tristan C. C. Rousseau

NITERÓI

2017

UFF. SDC. Biblioteca de Pós-Graduação em Geoquímica

S725 Sousa, Thiago Andrade de.

Elementos terras raras como indicadores do aporte e proveniência sedimentar nos últimos 45 mil anos, Bacia de Santos - Brasil / Thiago Andrade de Sousa. – Niterói : [s.n.], 2017.

126 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, 2017.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Emmanoel Vieira da Silva. Coorientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Tristan C. C. Rousseau.

1. Fracionamento. 2. Terras raras. 3. Holoceno. 4. Paleoambiente. 5. Produção intelectual. I. Título.

CDD 546.41

THIAGO ANDRADE DE SOUSA

**ELEMENTOS TERRAS RARAS COMO INDICADORES DO  
APORTE E PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR NOS ÚLTIMOS  
45 MIL ANOS, BACIA DE SANTOS, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós - Graduação  
em Geociências da Universidade Federal Fluminense,  
como requisito parcial para a obtenção do **Grau  
de Mestre**. Área de Concentração: **Geoquímica  
Ambiental**.

Aprovada em fevereiro de 2017.

**BANCA EXAMINADORA**



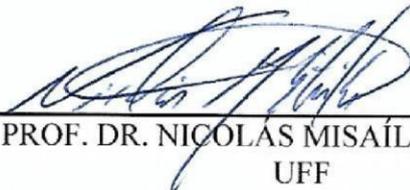
---

PROF. DR. EMMANOEL VIEIRA DA SILVA FILHO  
ORIENTADOR/UFF



---

PROFA. DRA. KAREN BADARACO COSTA  
USP



---

PROF. DR. NICOLÁS MISAÍLIDIS STRÍKIS  
UFF

NITERÓI  
2017

*“Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o amor, estes três, mas o maior destes é o amor.” 1 Cor 13:13*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro para a execução desta proposta de Mestrado.

Ao meu orientador Professor Dr. Emmanoel V. da Silva Filho que soube ser presente em todos os momentos desta caminhada; por me acolher e orientar nesta dissertação; pela amizade e respeito que criamos um pelo outro.

Ao meu Coorientador Professor Dr. Tristan C. C. Rousseau pela amizade, pela orientação e por toda a paciência na sequência das nossas análises no ICP-MS.

À Professora Dra. Ana Luiza S. Albuquerque por me oferecer este projeto e me apresentar o mundo da Paleoclimatologia no qual sinto-me motivado. Por me acolher tão bem todas as vezes que precisei de ajuda.

Aos membros da pré-banca que contribuíram para que pudesse corrigir os erros e excessos.

À minha família que sempre apoiou meus sonhos e objetivos. Ao meu amado e eterno Pai (*in memoriam*) que deixou este mundo em novembro (2016) para olhar por mim lá de cima. Papai querido, a saudade é inevitável, porém temporária. Você, de origem humilde, é totalmente responsável por todas as minhas vitórias. Jamais esquecerei do seu apoio e carinho incondicional para que eu pudesse estudar e estar onde estou. Saudades de tudo. Saudades dos nossos momentos vendo futebol e conversando sobre o futuro. Obrigado por continuar comigo em pensamentos e inspirações. Esteja bem ao lado do PAI.

À minha amada companheira Lidiane que esteve comigo desde o início desta jornada, sempre me apoiando e me incentivando. Obrigado pela presença e lealdade.

Aos amigos da geoquímica, em especial a galera do laboratório que contribuiu muito para a realização das análises.

Aos amigos do Projeto Paleoceano, em especial a amiga Aline Mega que me ajudou muito nesta caminhada e que apoiou nos momentos difíceis durante essa jornada.

Ao corpo docente do Departamento de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental e funcionários da secretaria e limpeza em geral.

À todos que não mencionei, mas que contribuíram para a conclusão deste Mestrado – a minha gratidão e singela homenagem.

Muito obrigado!

## RESUMO

Os sedimentos continentais depositados no fundo oceânico estão condicionados, majoritariamente, a evolução do clima, ao substrato geológico e ao tipo de transporte, sendo o transporte fluvial o de maior magnitude. Uma vez depositado, os sedimentos tornam-se registros do passado e carregam informações sob a forma de assinatura geoquímica. Os Elementos Terras Raras (ETR) apresentam um comportamento coerente ao longo de uma coluna sedimentar tornando-os útil nos estudos de proveniência sedimentar. Razões entre elementos maiores (Fe/Ca, por exemplo) são descritos na literatura como indicadores de reconstrução do aporte terrígeno. A geoquímica dos ETR e elementos maiores são determinados neste trabalho para o entendimento da dinâmica paleoclimática sobre o aporte e proveniência dos sedimentos da margem leste (Bacia de Santos) do Brasil, e as anomalias do Ce e Eu, confrontando técnicas analíticas distintas (ICP-MS e XRF *core scanner*) nos principais eventos abruptos (*Younger Dryas e Heinrich events*) ao longo dos últimos 45.000 anos. Igualmente é discutido a proveniência do material sedimentar por meio de razões entre Elementos Terras Raras leve (ETRL) e Elementos Terras Raras pesado (ETRP) comparando possíveis fontes disponíveis na literatura. O padrão de distribuição indica enriquecimento em ETRM sobre ETRL e ETRP em todos os eventos. Isso significa que a proveniência deste material, provavelmente, deve-se a uma única fonte. As concentrações dos ETRL são sempre maiores que ETRM e ETRP. Esse padrão é outro indicativo de fonte única do material sedimentar. O somatório das concentrações dos ETR durante o MIS 2 é sempre maior do que o MIS 1. O comportamento dos ETR durante os eventos *Heinrich* são bem similares. A média das concentrações dos ETR nestes eventos são superiores aos encontrados no MIS 1 – Interglacial. As análises das razões Fe/Ca e Ti/Ca pelas duas técnicas mostram-se coerentes e indicam maiores durante o MIS 2. Isto é devido ao aumento de chuvas na região (intensificação do SMAS), nível do mar regressivo (plataforma continental exposta) e por efeitos de diluição do carbonato marinho estimulada pela entrada de matéria orgânica. As razões Al/Si e Fe/K apresentam sinais distintos ao longo do testemunho deste estudo. O aumento de Si durante o MIS 2, em relação aos outros períodos, indica que o glacial foi menos úmido que o interglacial. O aumento de K dentro dos eventos Heinrich indica mudança no padrão de intemperismo continental devido aos episódios de chuvas e aumento no intemperismo químico nas bacias de drenagens. A anomalia do Ce é negativa em todos os períodos e indica condições oxidantes no ambiente deposicional ou oriundas de uma porção detrítica continental. A anomalia do Eu é ligeiramente positiva para todos os períodos. Isto é

um indicativo de assimilação ou acúmulo de feldspato. Dados de cinco possíveis fontes para a proveniência do material foram extraídos da literatura. Os sedimentos de Cabo Frio apresentam fracionamento entre ETRL e ETRP próximos aos dados deste estudo. Entretanto, para a razão (Eu/Sm) observa-se boa correlação com fontes vindas da Patagônia e do Rio da Prata. Alguns autores apontam a pluma do Rio da Prata na contribuição sedimentar na região da Bacia de Santos.

**Palavras-chave:** Elementos Terras Raras. Aporte terrígeno. Holoceno. Último período glacial. Eventos abruptos. Proveniência sedimentar.

## ABSTRACT

The continental sediments deposited in the ocean floor are conditioned, mainly, to the evolution of the climate, the geological substrate and the type of transport, being the fluvial transport of the greater magnitude. Once deposited, the sediments become records of the past and carry information in a form of geochemical signature. Rare Earth Elements (REE) present a coercive behavior along a sedimentary column making them useful for studies of sedimentary origin. Ratios for larger elements (Fe/Ca, for example) are indicators of the reconstruction of the terrigenous part. The geochemistry of the ETR and major elements are determined in this work to understand the paleoclimatic dynamics on the contribution and provenance of the sediments of the eastern margin (Santos Basin) of Brazil, and the anomalies of the Ce and Eu, confronting different analytical techniques (ICP- MS and XRF core scanner) in the main abrupt events (Younger Dryas and Heinrich events) over the last 45,000 years. The origin of the sedimentary material is also discussed by means of ratios between Light Rare Earth Elements (LREE) and Heavy Rare Earth Elements (HREE) comparing possible sources available in the literature. The distribution pattern indicates MREE enrichment over LREE and HREE in all events. This means that the origin of this material, probably, is related to a single source. LREE concentrations are always higher than MREE and HREE. This pattern is another indicative of a single source of sedimentary material. The sum of REE concentrations during MIS 2 is always greater than MIS 1. The behavior of REE during Heinrich events is very similar. The mean REE concentrations in these events are higher than those found in MIS 1 - Interglacial. The analyses of Fe/Ca and Ti/Ca ratios are stronger than those observed during the investigation period (MIS) due to the regressive margin level (continental shelf exposed), and the effects of dilution of the marine carbonate stimulated by input of organic matter. The Al/Si and Fe/K ratios show distinct signals over time during this study. The increase of Si during MIS 2, in relation to the other periods, indicates that the glacial was less humid than the interglacial. The increase of K within the Heinrich events indicates a change in the continental weather pattern due to rainfall episodes and increase in chemical weathering in the drainage basins. The Ce anomaly is negative at all periods and indicates oxidizing conditions in the depositional environment or from a continental detrital portion. The Eu anomaly is slightly positive for all periods. This is an indicative of assimilation or accumulation of feldspar. Data from five possible sources for a sample of the material was extracted from the literature. The Cabo Frio sediments show the fractionation between LREE and HREE. However, for a (Eu / Sm) ratio a good correlation is

observed with sources coming from Patagonia and Rio de la Plata. Some authors point out a region of the River Plate and a sedimentary region in the region of the Santos Basin.

**Keywords:** Rare Earth Elements. Terrigenous contribution. Holocene. Last glacial period. Abrupt events. Sedimentary origin.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Modelo conceitual que define a dinâmica dos episódios climáticos Estadial e Interstadial durante o período glacial e interglacial. O sinal de (+) / (-) representam a maior ou menor intensidade desses eventos, respectivamente..... 25
- Figura 2** - Tabela periódica com destaque para os grupos dos lantanídeos e dos Elementos Terras Raras..... 26
- Figura 3** - Abundância (fração atômica) dos elementos químicos na crosta continental superior em função do seu número atômico. Muitos dos elementos são classificados em categorias que se superpõem parcialmente: (1) elementos formadores das rochas (elementos maiores no campo em verde e elementos menores no campo em verde claro); (2) ETR (lantanídeos + Y; tabulados em azul); (3) Maiores metais industriais (produção global > ~  $3 \times 10^7$  kg/ano; em vermelho); (4) metais preciosos, em lilás; e (5) os nove “metais” mais raros – seis elementos do grupo da platina mais Au, Re e Te (um metalóide)..... 30
- Figura 4** - Diminuição dos raios iônicos dos  $\text{Ln}^{3+}$  ao longo da série evidenciando a contração lantanídea..... 32
- Figura 5** - Dinâmica do intemperismo das rochas crustais nos processos exógenos..... 34
- Figura 6** - Posição na superfície das bandas convectivas da ZCIT durante o verão e inverno austral influenciando a intensidade das ZCAS subordinados ao Sistema de Monção da América do Sul..... 40
- Figura 7** - Espectrômetro de massa utilizado nas análises dos sedimentos deste trabalho..... 43
- Figura 8** - Localização geográfica do testemunho coletado pela PETROBRAS na Margem Leste brasileira..... 47
- Figura 9** - Testemunho sedimentar marinho durante o processo de fatiamento no Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP/Geoquímica/UFF)..... 48

<b>Figura 10</b> - Taxa de sedimentação do testemunho GL-1109 (cm.kyr <sup>1</sup> ) prontamente com o modelo de idades (calibrado em kyr. AP) e a profundidade (cm).....	53
<b>Figura 11</b> - Elementos maiores Ca, Fe, Ti, Al, i e Si, em cps, do testemunho sedimentar GL-1109 obtidos pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF core scanner). As siglas: MIS – <i>Marine Isotope Stage</i> , YD – <i>Younger Dryas</i> , HS – Heinrich Estadial.....	64
<b>Figura 12</b> - Razões (A) Fe/Ca, (B) Ti/Ca, (C) Al/Si e (D) Fe/K, em cps, do testemunho sedimentar GL-1109 obtidos pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF core scanner). As siglas: MIS – <i>Marine Isotope Stage</i> , YD – <i>Younger Dryas</i> , HS – Heinrich Estadial. ....	66
<b>Figura 13</b> - Padrão de comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS) para o MIS 1 – Interglacial/Holoceno e MIS 2 – GLACIAL, analisados no testemunho GL-1109, coletado na Bacia de Santos (SP). O elemento Pm não está incluído no espectro devido a sua instabilidade natural. O “n” refere-se ao número de amostras analisadas. Cada linha em cores diferentes expressam uma amostra analisada.....	67
<b>Figura 14</b> - Padrão de comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS) para os eventos HS no testemunho GL-1109 ao longo dos últimos 45.000 anos calibrados no presente. O elemento Pm não está incluído no espectro devido a sua instabilidade natural. O “n” refere-se ao número de amostras analisadas.....	68
<b>Figura 15</b> - Elementos maiores (A) Ca e (B) Fe, em mg.kg-1, do testemunho sedimentar GL-1109 obtidos pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) com os parâmetros: (C) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (D) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (E) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – <i>Marine Isotope Stage</i> , YD – <i>Younger Dryas</i> , HS – Heinrich Estadial. ....	75
<b>Figura 16</b> - Elemento (A) Ti, em mg.kg-1, do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) com os parâmetros: (B) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (C) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (D) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As	

siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – Heinrich Estadial.  
.....76

**Figura 17** - Razão (A) Fe/Ca do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) com os parâmetros: (B) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (C) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (D) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – Heinrich Estadial.  
..... 77

**Figura 18** - Razão (A) Ti/Ca do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) e os parâmetros: (B) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (C) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (D) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – Heinrich Estadial..... 78

**Figura 19** - Elementos (A) Ca e (B) Fe do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF core scanner) com os parâmetros: (C) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (D) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (E) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – Heinrich Estadial.  
..... 81

**Figura 20** - Razões (A) Al/Si e (B) Fe/K do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF core scanner) com os parâmetros: (C) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (D) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (E) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – Heinrich Estadial.  
.....83

**Figura 21** - Elementos (A) Ca e (C) Fe obtidos pela técnica da Espectrometria de Massa (ICP-MS) e (B) Ca e (D) Fe obtidos pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF core scanner) com os parâmetros: (E) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (F) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (G) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – Heinrich Estadial..... 86

<b>Figura 22</b> - Razões (A) Fe/Ca e (B) Ti/Ca do testemunho sedimentar GL-1109 obtidos pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF <i>core scanner</i> ) com os parâmetros: (C) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (D) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (E) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – <i>Marine Isotope Stage</i> , YD – <i>Younger Dryas</i> , HS – Heinrich Estadial. ....	87
<b>Figura 23</b> - Gráfico com razões Fe/Ca e Ti/Ca para o eixo das abcissas a técnica da espectrometria de massa (ICP-MS) e o eixo das coordenadas a técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF <i>core scanner</i> ).....	89
<b>Figura 24</b> - Anomalias do Eu e Ce ao longo do testemunho sedimentar GL-1109 normalizado pelo Folhelho Pós-Arqueano (PAAS). A anomalia foi calculada de acordo com Taylor e McLennan (1985). As siglas: MIS – <i>Marine Isotope Stage</i> , YD – <i>Younger Dryas</i> , HS – Heinrich Estadial.....	90
<b>Figura 25</b> - Representação das razões Nd/Fe vs Mn/Fe nos sedimentos deste estudo e em diversas matrizes.....	92
<b>Figura 26</b> - Distribuição dos argilominerais ao longo da Plataforma Continental Brasileira em áreas de influência de sedimentação do testemunho GL-1109, identificado com a esfera de cor vermelha.....	94
<b>Figura 27</b> - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o testemunho de Cabo Frio (CF02-01B). Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS).....	95
<b>Figura 28</b> - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o sedimento em suspensão do Rio da Prata. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS).....	97
<b>Figura 29</b> - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o sedimento do testemunho sedimentar da Antártica. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS).....	98
<b>Figura 30</b> - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o sedimento em suspensão da Patagônia. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS).....	99

- Figura 31** - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o sedimento do testemunho sedimentar da Antártica. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS)..... 100
- Figura 32** - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre o testemunho deste estudo (GL-1109) e possíveis fontes. Os dados da Antártica estão cobertos por Cabo Frio e Rio da Prata. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS)..... 101
- Figura 33** - Relação entre concentrações de ETRP e ETRL normalizado pelo Folhelho Pós-Arqueano (PAAS) contidos em sedimentos da Bacia de Santos (GL-1109), Patagônia (GAIERO et al., 2003), Rio da Prata (CAMPODONICO; PASQUINI, 2016), Antártica (SANTOS et al., 2007), Cabo Frio (ROESER, 2008) e sedimento suspenso do Rio Paraná (DEPETRIS et al., 2003)..... 102
- Figura 34** - Distinção das duas províncias geoquímicas levantadas por Mahiques et al., 2004. Ao sul da ilha, a plataforma seria abastecida por sedimentos do Rio da Prata, enquanto que a norte da ilha, sedimentos receberiam descarga dos rios Doce e Paraíba do Sul..... 102

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades químicas dos Elementos Terras Raras, incluindo Sc e Y.....	27
<b>Tabela 2</b> - Abundância dos Elementos Terras Raras na crosta terrestre segundo alguns autores. Valores das concentrações dados em ppm (parte por milhão). Marcados com *, em ppb (parte por bilhão).....	29
<b>Tabela 3</b> - Valores de PAAS para normalização dos ETR recomendados por McLennan (1989) e as concentrações dos Elementos Terras Raras estão expressos em partes por milhão (ppm).....	33
<b>Tabela 4</b> - Resumo dos resultados das análises obtidas por Espectrometria de massa (ICP-MS) no testemunho sedimentar GL-1109. A idade é dada em mil anos AP. As concentrações são dadas em $\mu\text{g/g}$ . As siglas HOL – Holoceno, YD – <i>Younger Dryas</i> , HS – Heinrich Estadial. Os resultados em cor vermelha indicam MIS 1 - Interglacial e em cor azul indicam o MIS 2 - Glacial.....	55
<b>Tabela 5</b> - Concentrações ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) mínima (Min), máxima (Max) e média dos ETR, somatório das concentrações ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ), razões La/Yb, La/Gd e Yb/Sm normalizadas pelo PAAS ( <i>Post-Archean Australian Shale</i> ) e anomalias do Ce e Eu de acordo Taylor e McLennan (1985).....	70
<b>Tabela 6</b> - Sumário das concentrações máximo, mínimo e médio dos elementos maiores com eventos abruptos registrados ao longo dos últimos 45 mil anos. A letra "n" indica o número de amostras analisadas. As concentrações estão expressas em $\text{mg.kg}^{-1}$ .....	79
<b>Tabela 7</b> - Detalhamento do desenvolvimento analítico executado no testemunho GL-1109. O símbolo (~) é aproximadamente. Água régia - solução de mistura do ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 1:3, respectivamente. Padrão interno (Rh) – ródio.....	118
<b>Tabela 8</b> - Concentrações dos elementos Nd, Fe e Mn e suas razões utilizadas para a comparação com os dados de Du et al., 2016. A idade é expressa em ka (mil anos AP) e as concentrações em $\text{mg.kg}^{-1}$ . Os dados em vermelho representam amostras do MIS 1 - Interglacial (n=11) e os dados em azul representam as amostras do MIS 2 - Glacial (n=98).....	120

**Tabela 9** - Idade dos principais eventos abruptos ocorridos nos últimos 45 mil anos no testemunho sedimentar GL 1109. As idades das transições dos MIS (Marine Isotope Stage) por Lisiecki & Raymo (2005). As idades estimadas para os eventos Heinrich (HS) por Hemming (2004)..... 124

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMS	sigla em inglês para <i>Accelerator Mass Spectrometry</i>
AT	Água Tropical
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
AC	Água Costeira
Al	Alumínio
Ca	Cálcio
CB	Corrente do Brasil
CNB	Corrente Norte do Brasil
cps	Contagens por segundo
CSE	Corrente Sul Equatorial
DRX	Difratometria de Raios-X
DP	Desvio Padrão
d18O	Relação entre isótopos de <sup>18</sup> O e <sup>16</sup> O
ETR	Elementos Terras Raras
ETRL	Elementos Terras Raras Leve
ETRM	Elementos Terras Raras Médio
ETRP	Elementos Terras Raras Pesado
Fe	Ferro
HF	Ácido Fluorídrico
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ácido Bórico
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
HOL	Holoceno
HREE	sigla em inglês para <i>Heavy Rare Earth Elements</i>
HS	sigla em inglês para <i>Heinrich Stadial</i>
ICP-MS	sigla em inglês para <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
IRD	sigla em inglês para <i>Ice rafted debris</i>
Kg	Quilograma
ka	mil anos
K	Kelvin

K <sup>+</sup>	Potássio
LLJ	sigla em inglês para <i>low level jets</i>
LREE	sigla em inglês para <i>Light Rare Earth Elements</i>
mg	Miligrama
µg	Micrograma
Max	Máximo
Min	Mínimo
MIS	sigla em inglês para <i>Marine Isotopic Stage</i>
MREE	sigla em inglês para <i>Middle Rare Earth Elements</i>
n	número de amostras analisadas
Na	Sódio
NGRIP	sigla em inglês para <i>North Greenland Ice Core Project</i>
p.	página
PAAS	sigla em inglês para <i>Post Archean Australian Shale</i>
PACS-2	sigla em inglês para <i>Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents</i>
pg	picograma
REE	sigla em inglês para <i>Rare Earth Elements</i>
Rh	Ródio
Si	Silício
SMAS	Sistema de Monções da América do Sul
Ti	Titânio
TSM	Temperatura da superfície do mar
UFF	Universidade Federal Fluminense
UMG	Último Máximo Glacial
vs	versus
XRF	sigla em inglês para <i>X-ray Fluorescence</i>
YD	sigla em inglês para <i>Younger Dryas</i>
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical
Σ	Somatório

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>16</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>23</b>
<b>2.3 HIPÓTESE .....</b>	<b>24</b>
<b>3 BASE TEÓRICA .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 OS ELEMENTOS TERRAS RARAS .....</b>	<b>26</b>
3.1.1 Abundância .....	28
3.1.2 Química inorgânica dos Elementos Terras Raras .....	31
3.1.3 Normalização dos Elementos Terras Raras .....	32
3.1.4. Anomalias de ocorrência .....	33
<b>3.2 PROCESSOS EXÓGENOS: INTEMPERISMO E EROSÃO .....</b>	<b>34</b>
3.2.1 Agentes do intemperismo .....	35
3.2.2 Intemperismo Químico .....	36
3.2.3 Relação entre Argilominerais e proveniência sedimentar .....	38
<b>3.3 SISTEMA DE MONÇÃO DA AMÉRICA DO SUL: O SISTEMA TRANSPORTADOR DE PARTÍCULAS .....</b>	<b>39</b>
<b>3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS .....</b>	<b>41</b>
3.4.1 Espectrometria de massa (ICP-MS) .....	41
3.4.2 Fluorescência de Raios-X (XRF) .....	43
<b>3.5 EVENTOS ABRUPTOS DOS ÚLTIMOS 45 MIL ANOS .....</b>	<b>44</b>
3.5.1 Heinrich Estadial, Interstadial e MIS .....	44
<b>4 ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>46</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1 AMOSTRAGEM DO TESTEMUNHO GL-1109.....</b>	<b>48</b>
<b>5.2 MODELO DE IDADES .....</b>	<b>49</b>
<b>5.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES QUÍMICAS POR ICP-MS .....</b>	<b>49</b>

5.3.1 Análises dos Elementos Terras Raras pela técnica da Espectrometria de Massa (ICP-MS) .....	51
5.3.2 Análise dos elementos maiores pela técnica da Espectrometria de Massa (ICP-MS) ....	52
5.3.3 Análise dos elementos maiores pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF) .....	52
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>6.1 MODELO DE IDADES .....</b>	<b>53</b>
<b>6.2 RESULTADOS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA (ICP-MS).....</b>	<b>54</b>
<b>6.3 RESULTADOS OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF).....</b>	<b>62</b>
<b>6.4 DISCUSSÃO.....</b>	<b>67</b>
6.4.1 Padrão de distribuição dos Elementos Terras Raras .....	67
<b>6.5 ANÁLISE DOS ELEMENTOS MAIORES POR ESPECTROMETRIA DE MASSA (ICP-MS).....</b>	<b>73</b>
<b>6.6 ANÁLISE DOS ELEMENTOS MAIORES E SUAS RAZÕES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF) .....</b>	<b>80</b>
<b>6.7 RELAÇÃO ENTRE Fe/Ca E Ti/Ca POR ICP-MS E XRF .....</b>	<b>84</b>
<b>6.8 COMPARAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES DOS ELEMENTOS MAIORES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E ESPECTROMETRIA DE MASSA (ICP-MS).....</b>	<b>88</b>
<b>6.9 ANOMALIAS DE OCORRÊNCIA.....</b>	<b>89</b>
6.9.1 Entendendo a dinâmica das anomalias de ocorrência .....	91
<b>6.10 PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR .....</b>	<b>93</b>
<b>7 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>103</b>
<b>8 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO.....</b>	<b>105</b>
<b>9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>106</b>
<b>10 APÊNDICE .....</b>	<b>118</b>
<b>10.1 APÊNDICE 1.....</b>	<b>118</b>
<b>10.2 APÊNDICE 2.....</b>	<b>120</b>
<b>10.3 APÊNDICE 3.....</b>	<b>124</b>
<b>10.4 APÊNDICE 4.....</b>	<b>125</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os principais transportadores de sedimentos terrígenos para os oceanos são os rios, os ventos, o gelo e as erupções vulcânicas, sendo o transporte fluvial de maior capacidade (GAIERO et al., 2004). A origem desse material muitas vezes vem do substrato geológico sobre o qual atuam os agentes intempéricos e climáticos. Já a composição e a concentração do sedimento é influenciado pelas características das bacias hidrográficas, geologia, clima e a biota (DEPETRIS et al., 2003).

Os fatores que condicionam a erosão continental e a produção de sedimentos podem ser respondidas hoje. No entanto, há poucas informações sobre a natureza geoquímica nos sedimentos transportados pelos grandes rios do mundo e os fatores que controlam essa descarga fluvial.

Para Arz et al. (1999), os fatores mais importantes que controlam o aporte de material terrígeno para o plataforma continental em volume são: i. a magnitude da entrada fluvial, e conseqüentemente a evolução do clima no continente; ii. as variações eustáticas; e iii. o ambiente deposicional. No caso da Bacia de Santos inserida num contexto de margem continental passiva, os processos sedimentares são controlados principalmente pelo deslocamento de massas de águas e correntes, taxas de produção primária, clima no continente adjacente e mudanças no nível do mar (MAHIQUES et al., 2004). Nesta região, a presença da Serra do mar impede a chegada de grandes cursos d'água e condiciona os rios a drenar para oeste. Os rios que desaguam no mar apresentam dimensões reduzidas, tanto geometricamente quanto em termos de fluxo (CONTI; FURTADO, 2009), portanto os aportes atuais de sedimentos terrígenos para a plataforma continental são reduzidos. Mas isto nem sempre foi assim.

Durante o último período Glacial, a regressão Wisconsiniana alcançou o seu máximo expondo várias áreas de plataforma no mundo. O mar esteve provavelmente entre 100 e 130 metros abaixo da linha de costa atual (WRIGHT et al., 2009). No que diz respeito a margem continental brasileira, esse fenômeno foi responsável pela exposição da plataforma à intensa erosão. Esta superfície plana foi dissecada por vales fluviais que depositavam seus sedimentos diretamente no talude (KOWSMANN; COSTA, 1979). Somado a isto, episódios marcados por eventos abruptos foram registrados. Para Milliman (1978), isto significa que a maior parte das mudanças em termos de aporte de sedimentos terrígenos na área do presente estudo está relacionado as variações do nível do mar e que, de maneira geral, a sedimentação quaternária ocorreu predominantemente durante os períodos de nível do mar baixo. Com isso, a

progressiva elevação do nível do mar durante o Holoceno causou uma diminuição da sedimentação terrígena (MAHIQUES et al., 2004) e isto é observado no modelo de idades do testemunho marinho GL-1109.

Os sedimentos uma vez depositados, tornam-se registros do passado e guardam informações sob a forma de assinatura geoquímica. Diferentes assinaturas fornecem diferentes informações. Os Elementos Terras Raras (ETR) apresentam características similares, pouco solúveis e estão presentes em baixas concentrações em águas de rios e oceanos. O seu comportamento coerente ao longo de uma coluna sedimentar é útil nos estudos de proveniência sedimentar, uma vez que o fator mais importante é a fonte de contribuição do conteúdo destes elementos a sedimentos clásticos é a sua origem (ROLLINSON, 1993).

Alguns autores fazem uso dos ETR e/ou argilominerais com finalidade de determinar a proveniência sedimentar para ambientes marinhos, reconstruir a sedimentação detrítica e estudar os registros climáticos inferidos pelo uso independente ou associado destas ferramentas (CLAYTON et al., 1999; GAIERO et al., 2004; ROESER, 2008).

Elementos maiores como ferro (Fe), titânio (Ti) e cálcio (Ca) podem indicar aporte de sedimento continental. Os elementos Fe e Ti estão abundantemente presentes nos minerais das rochas continentais. Por isso relacionam-se a argilominerais e componentes siliciclásticos geralmente provenientes de sedimentos de origem continental (ARZ et al., 1998). Já o Ca está associado aos minerais calcita e aragonita e reflete o conteúdo de carbonatos de origem marinha presentes no sedimento. As razões Fe/Ca e Ti/Ca são consideradas como indicadores de aporte de material continental, porém são demasiadamente sensíveis aos efeitos de diluição (produtividade biológica aumentada, dissolução carbonática e efeitos redox) (GOVIN et al., 2012).

Outros autores aplicaram as razões Fe/Ca e Ti/Ca para reconstruir o aporte de material continental a partir de um controle exercido pelo regime de chuvas numa região. Essas mudanças são descritas na literatura como o reposicionamento da Zona de Convergência Intertropical em resposta a mudanças no gradiente térmico entre os hemisférios norte e sul (ARZ et al., 1999; ARZ et al., 2001; JAESCHKE et al., 2007). Outras perspectivas para estas razões foram levantadas por Govin et al. (2012), atribuindo razões entre Al/Si e Fe/K como refletores da entrada do material intensamente intemperizado em regiões úmidas e o tamanho das partículas em regiões secas.

Este trabalho apresenta dados da geoquímica dos ETR e de elementos maiores analisadas por Espectrometria de Massa (ICP-MS) e Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*) em um testemunho sedimentar coletado na porção sudoeste do Atlântico (Bacia de

Santos). Os resultados são mostrados e discutidos a luz do aporte de material terrígeno e da proveniência sedimentar do material considerando os cinco principais eventos climáticos abruptos ocorridos ao longo dos últimos 45.000 anos calibrados no presente, que são: Holoceno (MIS 1, incluindo parte do Interglacial), *Younger Dryas* (YD), e os eventos Heinrich Estadial 1 a 4 (HS). Dados de cinco principais possíveis fontes do material sedimentar foram escolhidos e estudados em cima do comportamento dos ETR, elementos maiores e informações encontradas nestas regiões.

Na literatura ainda são poucos os estudos que utilizam os ETR e razões entre elementos maiores como *proxies* de aporte e proveniência sedimentar. Neste estudo parte-se da hipótese de que esses indicadores respondem positivamente a mudanças nos regimes de chuvas. Além disso, este trabalho compara resultados obtidos de duas técnicas analíticas distintas para discussão das hipóteses e interpretação dos possíveis fenômenos paleoclimáticos que determinaram o padrão de distribuição dos ETR e elementos maiores observado nos sedimentos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é a utilização da geoquímica dos Elementos Terras Raras e elementos maiores no entendimento da dinâmica paleoclimática sobre o aporte e proveniência dos sedimentos da margem leste (Bacia de Santos) do Brasil, e os processos geoquímicos ligados as anomalias do Ce e Eu, confrontando técnicas analíticas distintas (ICP-MS e XRF *core scanner*) nos principais eventos abruptos dos últimos 45.000 anos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

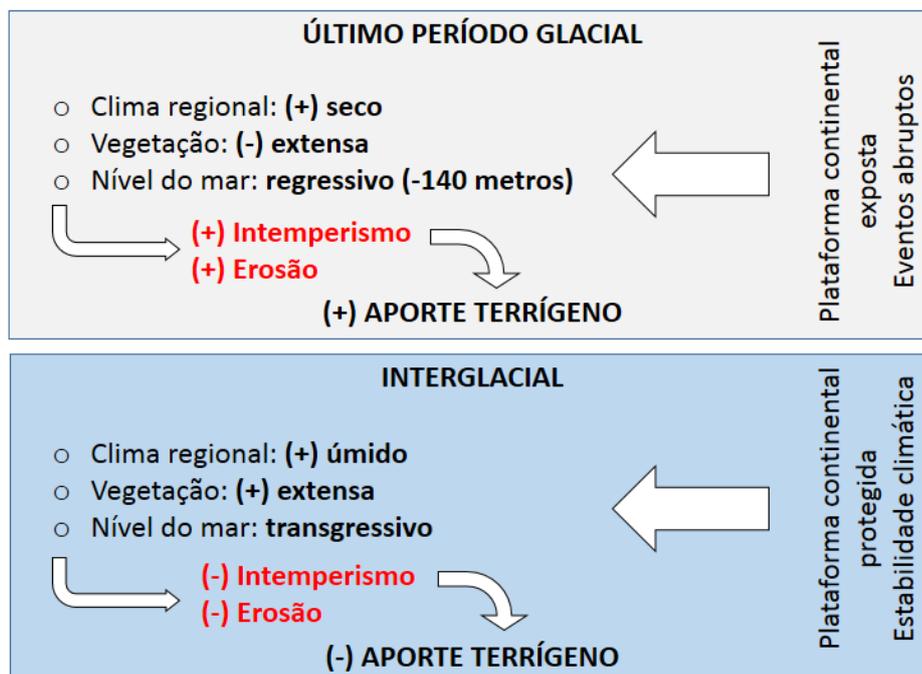
- Determinar o padrão de distribuição dos Elementos Terras Raras através do somatório dos ETR, Elementos Terras Raras Leves (ETRL), Elementos Terras Raras Médios (ETRM), Elementos Terras Raras Pesados (ETRP) e pelas razões  $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$ , La/Yb, La/Sm e Yb/Sm ao longo de um perfil sedimentar marinho com abrangência aos principais eventos abruptos dos últimos 45.000 anos;
- Discutir o grau de fracionamento dos ETR através de razões entre ETRL, ETRM e ETRP;
- Comparar as razões de elementos maiores (Fe/Ca, Ti/Ca, Al/Si e Fe/K) entre técnicas analíticas distintas (ICP-MS e XRF *core scanner*) para o entendimento sobre a variabilidade de chuvas e o potencial erosivo ao longo dos últimos 45.000 anos.
- Definir o tipo de anomalia de ocorrência (positiva ou negativa) ao longo do perfil de sedimento marinho;
- Buscar aprofundamento sobre a proveniência do material sedimentar por meio de razões entre ETRL e ETRP comparando possíveis fontes disponíveis na literatura.

### 2.3 HIPÓTESE

O último período Glacial (MIS 2) teve seu ápice por volta de (~ 21 mil anos AP) durante a ocorrência de um mega evento, onde o volume de gelo global atingiu sua maior extensão conhecido como o último máximo glacial (UMG) (CLARK et al., 2009). Registros paleoclimáticos baseado em testemunhos lacustres e espeleotemas apontam para um UMG seco para a região nordeste do Brasil (CRUZ et al., 2009). Por outro lado, registros em espeleotemas do sudeste do Brasil apontam para um UMG úmido (CRUZ et al., 2005). Neste cenário, ocorrência de eventos climáticos abruptos com chuvas torrenciais e ventos intensos. A plataforma continental exposta à erosão devido a regressão marinha e a pouca cobertura vegetal no continente. Essa forte interação atmosfera-continente contribuiu – e catalisou – processos intempéricos e, conseqüentemente, de transporte e deposição de material terrígeno. Isto nos leva a acreditar no maior transporte e deposição de material terrígeno até o talude continental de onde foi retirado o registro sedimentar estudado.

O período interglacial apresenta condições climáticas mais estáveis e com maior distribuição de chuvas no continente. Há pouca frequência de eventos milenares abruptos neste cenário. Plataforma continental mais protegida devido ao avanço do nível do mar e das vegetações nas bacias de drenagem contribuíram para maior proteção do talude continental. Como consequência, uma diminuição no intemperismo das rochas crustais e nos processos erosivos. Isto pode ser checado com o provável empobrecimento na concentração de material terrígeno transportado e depositado no talude continental.

As afirmativas sobre a dinâmica sedimentar entre os períodos destacados (Interglacial e Glacial) são demonstradas no modelo conceitual apresentado na Figura 1.



**Figura 1** - Modelo conceitual que define a dinâmica dos episódios climáticos Estadial e Interstadial durante o período glacial e interglacial. O sinal de (+) / (-) representam a maior ou menor intensidade desses eventos, respectivamente.

### 3 BASE TEÓRICA

#### 3.1 OS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os Elementos Terras Raras (ETR), ou simplesmente “terras raras” formam um grupo coerente de 15 elementos químicos que apresentam números atômicos (Z) de 57 até 71, do lantânio (La) ao lutécio (Lu), respectivamente, conforme é apresentado na Figura 2. Dentre estes, apenas o promécio (Pm, Z = 61) não ocorre naturalmente na crosta da Terra devido a sua instabilidade radioativa (o isótopo mais estável deste elemento possui meia vida igual a 2,26 anos) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Todavia, inclui-se também os elementos ítrio (Y) e o escândio (Sc), com números atômicos 39 e 21, respectivamente, mas com propriedades físico-químicas e características de ocorrência semelhantes, totalizando 17 elementos.

Sc	Terras Raras													
Y														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

**Figura 2** - Tabela periódica com destaque para os grupos dos lantanídeos e dos Elementos Terras Raras. Fonte: Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e perspectivas. Paulo C. de Sousa Filho e Osvaldo A. Serra.

O termo “terra raras” é considerado inadequado e surgiu a partir do difícil isolamento desses elementos sob a forma de óxidos. Não ocorrem naturalmente na forma metálica, somente misturados e espalhados em minerais. Entretanto, os ETR são relativamente abundantes na crosta terrestre possuindo uma concentração crustal de 9,2 ppm<sup>1</sup> (RUDNICK et al., 2003). Individualmente, os elementos mais abundantes podem variar, respectivamente, a partir do Cério (Ce) – 43 ppm (superando outros metais importantes, tais como cobre – 27 ppm, e chumbo – 11 ppm). Os elementos menos abundantes a partir do tulio (Tm), 0,28 ppm. (TAYLOR; MCLENNAN, 1985; RUDNICK et al., 2003).

<sup>1</sup> 1 ppm – abreviatura de partes por milhão.

O grupo dos lantanídeos, ou ETR, pode ser separados ETR leves e ETR pesados. A distinção é fundamentada em função do seu número atômico e isto pode ser conferido na Tabela 1. Entretanto, alguns autores também consideram ainda os ETR intermediários como sendo os ETRM, que por sua imprecisão na definição são poucos utilizados. O Ítrio (Y) é agrupado constantemente como ETRP por causa da sua similaridade química. São considerados leves os elementos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e európio (Eu), enquanto os pesados são ítrio (Y), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Hm), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu) e escândio (Sc) (SMUC et al., 2012). O Ce é a terra rara mais abundante na crosta terrestre, com teores equivalentes aos do elemento prata (Ag) (Hu et al., 2006). A divisão é um tanto arbitrária e o termo elemento terras raras médio (ETRM) é utilizado às vezes para referir-se entre os elementos európio (Eu) e disprósio (Dy). (SAMSON; WOOD, 2004).

**Tabela 1 - Propriedades químicas dos Elementos Terras Raras, incluindo Sc e Y**

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Peso Atômico	Densidade	Configuração eletrônica
Escândio	Sc	21	44,9559	2,989	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Ítrio	Y	39	88,9059	4,469	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
Lantânio	La	57	138,9055	6,146	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Cério	Ce	58	140,12	8,160	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Praseodímio	Pr	59	140,9077	6,773	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Neodímio	Nd	60	144,24	7,008	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Promécio	Pm	61	145	7,264	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Samário	Sm	62	150,36	7,52	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Európio	Eu	63	151,93	5,244	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Gadolínio	Gd	64	157,25	7,901	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Térbio	Tb	65	158,9254	8,23	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Disprósio	Dy	66	165,50	8,551	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Hólmio	Ho	67	164,9304	8,795	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
Érbio	Er	68	167,26	9,066	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Túlio	Tm	69	168,93	9,321	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
Itérbio	Yb	70	173,04	6,966	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
Lutécio	Lu	71	174,967	9,841	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>

Fonte: GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005.

Uma notável característica dos ETR é percebida na relação entre os números atômicos dos elementos pares que são mais abundantes dos vizinhos ímpares, causando um padrão serra (efeito Oddo-Harkins). Além disso, os ETRL são mais incompatíveis (devido ao maior raio iônico) e conseqüentemente mais fortemente concentrados na crosta continental do que os ETRP (com maiores número atômicos). Os ETR são trivalentes ( $\text{Ln}^{+3}$ ), com exceção dos elementos cério ( $\text{Ce}^{+4}$ ) e európio ( $\text{Eu}^{+2}$ ) em alguns ambientes deposicionais. Devido à natureza quimicamente similar dos ETR significa que eles podem substituir um ao outro em estruturas cristalinas. Isso porque existem múltiplos ETR dentro de um mesmo mineral e uma ampla distribuição na crosta terrestre (CASTOR; HEDRICK, 2006).

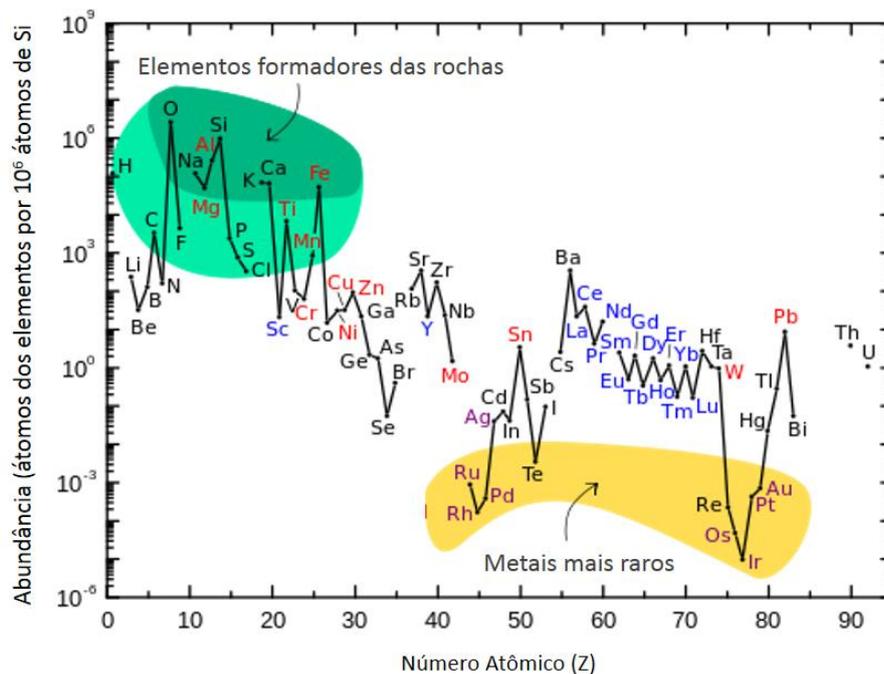
### 3.1.1 Abundância

Como mencionado anteriormente, o termo “terras raras” é equivocado e estes elementos são relativamente mais abundantes do que alguns outros. Cério (Ce) é o mais abundante entre os ETR e o vigésimo sexto elemento mais abundante entre todos os outros elementos da Tabela periódica, correspondendo à metade da abundância do cloro (Cl) e sendo até 5 vezes mais abundante que o chumbo (Pb). O promécio (Pm) é um elemento instável, não encontrado naturalmente e tido como inexistente na Terra até ser descoberto (o último). O túlio (Tm) é o segundo ETR mais raro (depois do promécio), no entanto é tão comum como o bismuto (Bi) e até mesmo mais abundante do que o iodo (I), arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e selênio (Se) – estes elementos não considerados raros. Autores como Kanazawa et al. (2006) afirmam que a ocorrência natural dos ETR não ser rara é totalmente verdadeira para os ETRL, mas isto não se repete para os ETRP. A Tabela 2 evidencia para diferentes autores a abundância dos ETR na crosta terrestre. Entretanto, a Figura 3 relaciona a abundância (fração atômica) dos elementos químicos e os ETR na crosta continental superior em função do seu número atômico.

**Tabela 2 - Abundância dos Elementos Terras Raras na crosta terrestre segundo alguns autores. Valores das concentrações dados em ppm (parte por milhão). Marcados com \*, em ppb (parte por bilhão)**

Elemento	Taylor e McLennan (1980)	Greenwood (1990)	Wedepohl (1995)	Holland (2003)
Lantânio	30	-	30	31
Cério	64	66	60	63
Praseodímio	7,1	9,1	6,7	7,1
Neodímio	26	40	27	27
Promécio	-	$4,5 \times 10^{-20}$	-	-
Samário	4,5	7	5,3	4,7
Európio	0,88	2,1	1,3	1,0
Gadolínio	3,8	6,1	4,0	4,0
Térbio	0,64	1,2	650*	0,7
Disprósio	3,5	4,5	3,8	3,9
Hólmio	0,8	1,4	800*	0,83
Érbio	2,3	3,5	2,1	2,3
Túlio	0,33	0,5	300*	0,3
Itérbio	2,2	3,1	2,0	2,0
Lutécio	0,32	0,8	350*	0,31

Durante o intemperismo das rochas, os ETR são distribuídos e redistribuídos em função de estabilidade e natureza mineralógica do mineral em que estão presentes. São encontrados em minerais da classe dos fosfatos, carbonatos, fluoretos e silicatos, ocorrendo principalmente em pegmatitos, granitos e rochas ígneas e metamórficas (TYLER, 2004). O que difere os ETR em cada mineral, com relação ao teor, são basicamente a sua valência e seu raio iônico, sendo que os ETRL ocupam os sítios com maiores números de coordenação enquanto os ETRP os de menor (KANAZAWA; KAMITANI, 2006).



**Figura 3** - Abundância (fração atômica) dos elementos químicos na crosta continental superior em função do seu número atômico. Muitos dos elementos são classificados em categorias que se superpõem parcialmente: (1) elementos formadores das rochas (elementos maiores no campo em verde e elementos menores no campo em verde claro); (2) ETR (lantânídeos + Y; tabulados em azul); (3) Majores metais industriais (produção global  $> \sim 3 \times 10^7$  kg/ano; em vermelho); (4) metais preciosos, em lilás; e (5) os nove “metais” mais raros – seis elementos do grupo da platina mais Au, Re e Te (um metalóide).

Fonte: U.S. GEOLOGICAL SURVEY FACT SHEET 087-02.

As principais fontes de ETR estão associadas a três minerais: Bastnasita, monazita e xenotime. Alguns minerais são mais enriquecidos em ETRL em relação aos ETRP enquanto que para outros acontece o oposto. O bastnasita e a monazita são fontes primárias de ETRL, principalmente Ce, La e Nd. A monazita é um fosfato de Ce, La, Nd e Th e possui um diferente balanço mineralógico, com menos La e mais Nd e ETRP. Além disso, é possível notar que a monazita traz em sua composição o elemento radioativo tório (Th). Já o mineral xenotímio – um fosfato de ítrio - apresenta em sua composição elementos mais pesados (ETRP), como o Y, Dy, Er, Yb e Ho. (HARBEN, 2002).

Existe a tendência em se encontrar ETR em apatitas, monazitas, bastnasita e xenotímio, uma vez que o cálcio (Ca) presente nesses minerais pode ser substituído principalmente pelo sódio (Na), estrôncio (Sr), manganês (Mn) e também por ETR. Contudo, o mais comum é a troca do elemento P pela Si, juntamente com uma substituição de Ca por íons de ETR trivalentes (JORJANI; SHAHBAZI, 2012).

### 3.1.2 Química inorgânica dos Elementos Terras Raras

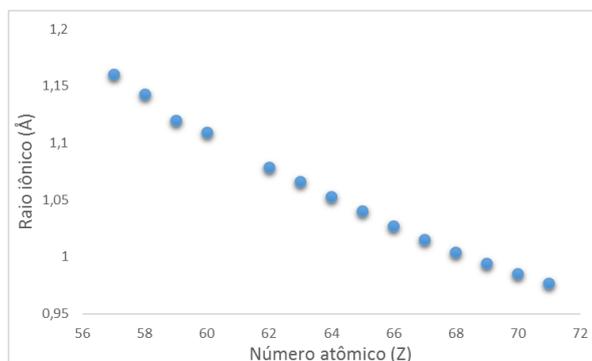
As propriedades químicas e físicas dos elementos da série dos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica  $6s^2$  e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração  $4fn$  ( $n = 1 - 14$ ). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em:  $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$  e através desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d  $6s^{3-7}$  (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Este estado de oxidação (+3) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. O estado de oxidação (+2), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+3). O único lantanídeo no estado de oxidação (+4) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon  $Ce^{4+}$ , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos (podem ser não estequiométricos) (MARTINS; ISOLANI, 2005).

O európio (Eu) apresenta configuração eletrônica  $[Xe]4f^7 6s^2$  com orbital f meio ocupado, permitindo estabilidade na espécie  $Eu^{2+}$ . O raio iônico  $Eu^{2+}$  é bem similar ao do estrôncio (Sr), portanto o elemento bivalente participa de substituição isomórfica com  $Sr^{2+}$  em certos minerais. O Ce exibe um comportamento oxidação-redução e sua configuração eletrônica  $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$  permite estados de oxidação  $Ce^{+3}$  ou  $Ce^{4+}$ , com configuração eletrônica disposto de  $[Xe]4f^1$  e  $[Xe]$ , respectivamente. A influência dos orbitais f nas características químicas dos ETR é facilmente visível observando-se o decaimento do raio iônico na progressão de La para Lu. (AIDE; AIDE, 2012).

A contração lantanídica é o preenchimento gradativo dos orbitais 4f que aumenta o potencial iônico, conduzindo ao decréscimo do raio atômico dos elementos, do mais leve, La,

ao mais pesado, Lu. Este efeito acaba sendo o resultado da blindagem imperfeita da atração nuclear de um elétron 4f por outro elétron 4f. A contração lantanídica consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico conforme demonstra a Figura 4.



**Figura 4** - Diminuição dos raios iônicos dos  $\text{Ln}^{3+}$  ao longo da série evidenciando a contração lantanídea.

Segundo Tyler (2004), os ETR possuem como característica, a preferência em formar ligações covalentes, o que, dentre outros predicados, explica a proximidade com que os ETR se encontram nos minerais, bem como o comportamento similar existente entre eles no meio ambiente.

### 3.1.3 Normalização dos Elementos Terras Raras

As concentrações de ETR são geralmente normalizadas por um padrão comum de referência. Para rochas ígneas são utilizados valores dos meteoritos condríticos. A escolha é feita devido ao não-fracionamento do sistema solar representando a nucleossíntese original. Com isso, permite entender o grau de fracionamento dos ETR. Para os sedimentos e rochas sedimentares é usual a normalização pelas concentrações de folhelhos. Neste trabalho optou-se em utilizar as composições dos folhelhos australianos pós-arqueano, PAAS – *Post-Archean Australian Shale*, e os valores sugeridos por McLennan (1989) são exibidos na Tabela 3.

A normalização tem função também de eliminar o efeito Oddo-Harkins (ou efeito serra) comum dos ETR devido a abundância variável entre os elementos de números atômicos par ou ímpar - e permitir a identificação de qualquer fracionamento dos ETR. Outra importância da normalização é observar as possíveis anomalias que alguns desses elementos podem desenvolver, como é o caso do Ce e do Eu e que será descrito no tópico seguinte.

**Tabela 3 - Valores de PAAS para normalização dos ETR recomendados por McLennan (1989) e as concentrações dos Elementos Terras Raras estão expressos em partes por milhão (ppm).**

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
38,2	79,6	8,83	33,9	5,55	1,08	4,66	0,774	4,68	0,991	2,85	0,405	2,82	0,433

### 3.1.4. Anomalias de ocorrência

Alguns ETR possuem comportamentos distintos no ambiente que podem ser observado graficamente a partir de uma tendência de deslocamento de sua posição em relação aos demais ETR. Essa mudança no padrão dentro de um ETR é definida como anomalia (HENDERSON, 1984). Os elementos que exibem mais de um estado de oxidação estão mais sujeitos às anomalias, como é o caso, principalmente, do Ce e do Eu.

O primeiro trabalho utilizando a anomalia do Ce foi proposto por Elderfield e Greaves (1982) assumindo que esta consequência acontecia devido a alteração do estado iônico do Ce em função do estado de oxidação.

O cálculo das anomalias – sugeridos por alguns autores – apresenta uma ideia do tamanho do fracionamento destes elementos em relação aos demais ETR. Uma forma básica de se calcular isto é utilizando a razão entre a concentração do ETR e a média da concentração dos seus vizinhos. Desta forma, uma anomalia é denominada positiva quando é maior que 1, enquanto que anomalias menores do que 1 são consideradas negativas (HENDERSON, 1984).

O Ce em águas oceânicas possui um comportamento geoquímico diferente dos outros ETR. Este elemento pode existir na forma mais redutora ( $Ce^{+3}$ ) ou na forma oxidante ( $Ce^{+4}$ ) dependendo das condições redox da água. Deste modo, anomalias negativas ( $<1$ ) de Ce indicam condições oxidantes e anomalias positivas ( $>1$ ), condições redutoras. Por isso o Ce é um importante traçador geoquímico para condições redox paleo-oceânicas (LIU et al., 1988). Európio ( $Eu^{+3}$ ) é comumente reduzido a  $Eu^{+2}$  durante a fusão parcial intracrustal e substitui  $Ca^{2+}$  dentro dos minerais de plagioclásio<sup>2</sup> (ABDALLA, 2012). Isto provoca o enriquecimento dentro do feldspato na crosta inferior, deixando as rochas crustal superiores esgotadas de Eu

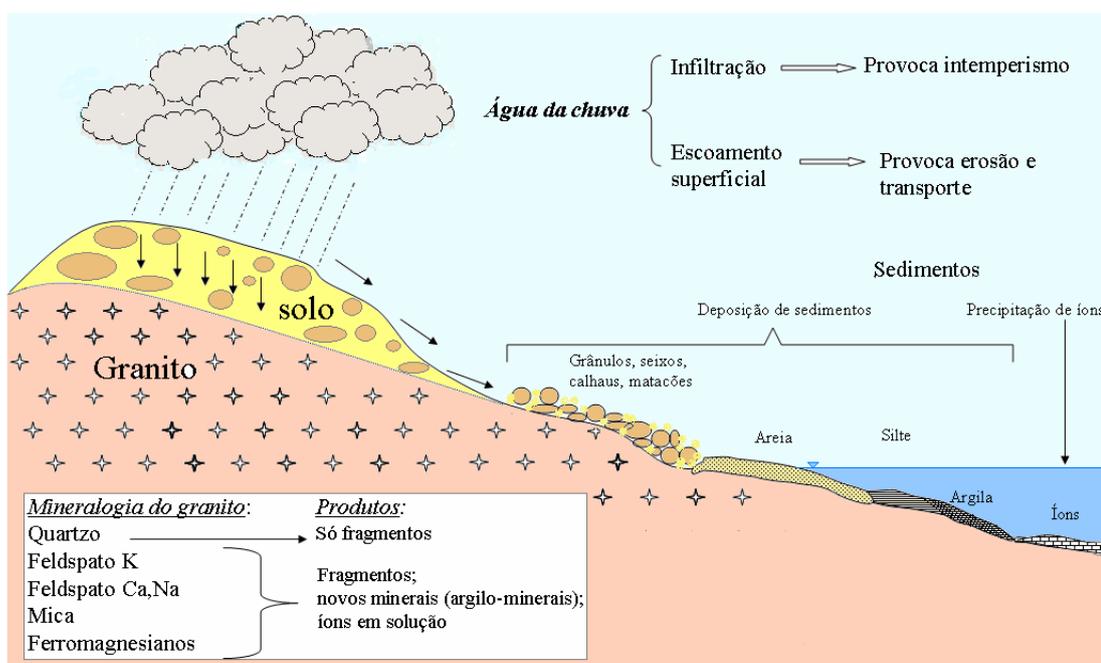
---

<sup>2</sup> Grupo de minerais da família dos feldspatos pertencentes a uma série de soluções sólidas onde os átomos de sódio (Na) e cálcio (Ca) podem substituir uns pelos outros dentro da estrutura cristalina.

relativamente a outros ETR. Esta anomalia negativa é comumente herdada pelos oceanos através da erosão e entrada de rio de rochas continentais, uma vez que estas rochas herdaram a anomalia Eu negativa. Este sinal fica registrado desde o processo magmático até a sua deposição. Assim sendo, anomalias negativas ( $< 1$ ) podem indicar fracionamento através de fusão ou cristalização. Anomalias positivas do Eu ( $> 1$ ) podem indicar assimilação ou acúmulo de feldspato.

### 3.2 PROCESSOS EXÓGENOS: INTEMPERISMO E EROSÃO

Intemperismo (ou meteorização) pode ser definido como um conjunto de alterações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) que ocorrem em rochas e sedimentos quando expostas a atmosfera e biosfera (TEIXEIRA et al., 2000), conforme é ilustrado na Figura 5. A erosão é o conjunto de processos que promovem a retirada e transporte do material produzido pelo intemperismo, proporcionando um desgaste no relevo. Os principais agentes erosivos são: água (pluvial, fluvial, marinha) e abrasão (glacial, eólica ou antrópica). O material transportado recebe o nome de sedimento e vai dar origem aos depósitos sedimentares que, por meio de diagênese, transformam-se em rochas sedimentares.



**Figura 5** - Dinâmica do intemperismo das rochas crustais nos processos exógenos.  
Fonte: TEIXEIRA et al., 2000.

A potencialidade dos processos exógenos está na influência do clima de uma região e disponibilidade de água no estado líquido. Sua ação é acelerada com o aumento da temperatura. Por isso, o clima quente e úmido favorece o intemperismo químico, e a liberação de material iônico facilita, na mesma proporção, o aporte de matéria sólida fina sob forma de argilominerais.

A ação da tectônica, recente ou contemporânea à sedimentação, favorece a formação ou manutenção de relevos acidentados, ou com áreas-fonte muito próximas da bacia deposicional. A taxa de erosão nas vertentes tende a ser muito maior que a de intemperismo. Como resultado, o volume de matéria sólida deslocado em direção à bacia é tipicamente elevado. No caso oposto, em que a tectônica encontra-se inativa, ao longo do tempo a ação dos agentes de superficiais propicia a formação de relevo suave, sobre o qual o transporte sedimentar resulta ser lento e prolongado. A razão intemperismo/erosão e o tempo de contato dos sedimentos aos agentes deposicionais são elevados (TEIXEIRA et al., 2000).

### **3.2.1 Agentes do intemperismo**

Os principais fatores que controlam a intensidade da ação do intemperismo exercida sobre as rochas são:

- Clima – expressa a variação sazonal da temperatura e a distribuição das chuvas. Maior pluviosidade e maior temperatura aumentam consideravelmente a taxa de alteração intempérica;
- Tipo de Rocha – Rochas com diferentes estruturas cristalinas expostas sob as mesmas condições sofrem intemperismo em graus diferentes. A citar, o mineral calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) apresenta maior solubilidade mineral (em água) do que o quartzo ( $\text{SiO}_2$ );
- Relevo – Determina a maior ou menor velocidade do fluxo de água das chuvas, conseqüentemente a maior ou menor infiltração no solo;
- Fauna e Flora – Potencial fornecedor de matéria orgânica para as reações químicas e remobilizam os materiais;
- Presença e ausência de solos – Quanto maior for a espessura da camada de solo e a atividade orgânica, maior será a taxa de alteração intempérica;

- Tempo de exposição – Quanto maior for o tempo de exposição do material aos fatores externos, maior será a taxa de alteração intempérica (alteração, dissolução e fragmentação).

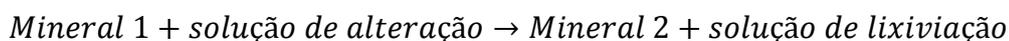
Descrevem-se dois principais tipos de intemperismo que alteram as propriedades físicas (textura, morfologia, resistência, etc.) e químicas das rochas (estrutura cristalina e composição química), quer sejam: Intemperismo físico e química. Quando a ação é realizada por organismos vivos.

Na área de estudo deste trabalho, a influência do intemperismo químico é superior sobre os outros tipos supracitados e por isso seguiremos apenas com ênfase nestas características.

### 3.2.2 Intemperismo Químico

Neste subtópico será utilizado a referência para Teixeira et al. (2000) na apresentação ao intemperismo químico, bem como a sua dinâmica e divisão.

É o tipo de intemperismo mais comum na região Sudeste do Brasil, devido ao clima tropical e seu principal agente intempérico é a água disponível no sistema. O tipo de intemperismo é que altera a composição química ou mineralógica das rochas. A ação da chuva rica em O<sub>2</sub> e interação com o CO<sub>2</sub> na atmosfera adquire um caráter ácido. Em contato com o solo rico em matéria orgânica, essa água tem seu pH ainda mais reduzido. A reação do intemperismo pode ser representada por uma equação genérica:



Todas as reações de intemperismos estão sujeitos as leis de equilíbrio químicos (Le Chatelier) e a variabilidade das propriedades ambientais. Da mesma forma, imagina-se que adicionando ou retirando água do sistema pode catalisar ou retardar uma reação, gerando diferentes minerais secundários e soluções de lixiviação<sup>3</sup>.

As principais reações do intemperismo químico são dependentes do valor do pH das águas em contato com a estrutura cristalina das rochas. No ambiente exógeno, esses valores estão entre 5 e 9. Com isto, as reações do intemperismo podem ser hidratação, dissolução,

---

<sup>3</sup> Eliminação dos elementos solubilizados.

hidrólise ou oxidação. Se o valor do pH for menor que 5 (caráter ácido), a reação predominante no lugar da hidrólise é a acidólise.

- Hidratação

É o processo mais comum de intemperismo, sendo a água o agente catalizador das reações. Durante a hidratação, as cargas negativas das superfícies de grãos atraem os dipolos positivos da água, fazendo com que moléculas de água entrem na estrutura do mineral, modificando-o para um novo mineral.

- Dissolução

Consiste na solubilização total que alguns minerais estão sujeitos. O agente intempérico da dissolução dos minerais é a água da chuva. Sua principal reação envolve a dissolução dos ácidos e liberação do íon  $H^+$  para a solução. O  $H^+$  ataca os minerais, enfraquece as ligações metal-oxigênio dos sólidos e remove os constituintes dos minerais. A dissolução mais importante envolve o grupo dos feldspatos (grupo de minerais mais abundantes da crosta terrestre). A gênese de argilominerais acontece durante esse tipo de intemperismo.

- Hidrólise

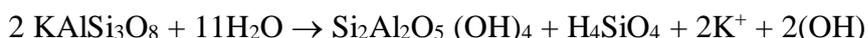
É a reação mais importante, pois explica a geração de argilominerais a partir dos feldspatos e de outros silicatos (recombinação de Si e Al), liberados na fase líquida. O grau de lixiviação ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ) define a intensidade da hidrólise e o tipo de formação de solo.

Em ambientes mais competentes, quando a drenagem e a pluviosidade são eficientes, a solução de alteração permanece diluída e a sílica completamente solubilizada e lixiviada. Neste caso, ocorre total remoção da sílica e do potássio (100%) e a reação é chamada de hidrólise total, ou também conhecida por alitização ou ferralitização, pois todo Alumínio e ferro permanecem no perfil de alteração. A exemplo disso temos a hidrólise total de um feldspato potássico (ortoclásio) com a formação de gibbsita mais a solução em lixiviação ( $K^+$ ).



Quando a drenagem e a pluviosidade são menos eficientes, nem toda a sílica é removida do sistema, permanecendo certa quantidade do perfil de alteração originando os argilominerais. A reação passa a ser chamada hidrólise parcial, ou sialitização, devido à formação de silicatos. O potássio pode ser eliminado total ou parcialmente, gerando duas situações possíveis:

- i. 100% do potássio é eliminado, enquanto que 66% da sílica permanece no perfil formando caulinita;



- ii. Eliminação de 87% do potássio e 46% da sílica, com formação de esmectita

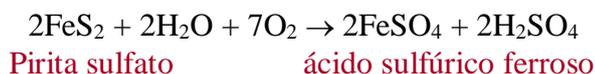
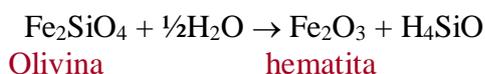


Em ambas as situações todo alumínio permanece no perfil.

- **Oxidação**

Uma das principais reações que ocorrem durante o intemperismo químico é a oxidação. Quando o oxigênio reage com minerais (metais de transição) como o Fe, S e Mn podem sofrer oxidação favorecidos pela presença de umidade ou em solução.

Um exemplo disso é o Ferro ferroso (II) presente em diversos minerais (augita, biotita, olivina e outros) sendo oxidado para ferro férrico (III). Além disso, propriedades desses minerais como a cor são alteradas (Ferro II tem coloração cinza-esverdeada, enquanto que o Ferro III tem cor amarelada, castanha, avermelhada até preta), conforme as equações abaixo:



### 3.2.3 Relação entre Argilominerais e proveniência sedimentar

Por definição, argilominerais são minerais com estrutura cristalina e composição química bem definidas, formados geralmente por silicatos de alumínio hidratados e pertencentes à família dos filossilicatos (SUGUIO, 2003; WEAVER, 1989). São produtos dos

processos intempéricos e tem origem da decomposição dos feldspatos (ou outros minerais aluminossilicatos) e alguns minerais ferromagnesianos (SUGUIO, 2003).

Em alguns casos, os argilominerais são formados na interface água-sedimentos em lagos ou oceano profundo, sua formação como resultado da interação entre rochas e a solução aquosa na própria coluna sedimentar ou em estágios avançados de resfriamento magmático – alterações hidrotermais (VELDE, 1995).

Nas bacias sedimentares elas são encontradas como resíduos *in situ* da rocha mãe, alterada pela atuação do intemperismo e lixiviada quimicamente devido ao regime de chuvas na localidade, águas subterrâneas e drenagem (CARROLL, 1974).

Em outros casos podem ser encontrados quando os minerais primários são alterados (formando minerais secundários), transportados pela erosão e redepositados. Por isso, diversos argilominerais se formarão dependendo primeiramente do tipo de intemperismo ao qual a rocha mãe está sujeita (CARROLL, 1974).

### 3.3 SISTEMA DE MONÇÃO DA AMÉRICA DO SUL: O SISTEMA TRANSPORTADOR DE PARTÍCULAS

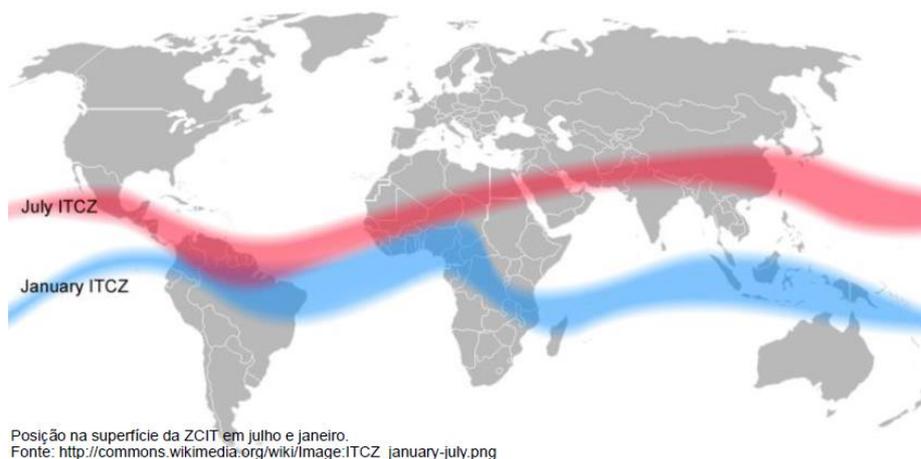
A precipitação de verão que cai sobre o sudeste do Brasil está principalmente ligada à intensidade e expansão do Sistema de Monção da América do Sul, o SMAS (VERA et al., 2006; MARENGO et al., 2012). Por definição, um sistema de monção é formado pela inversão sazonal dos ventos nos baixos níveis da troposfera em resposta ao contraste térmico entre regiões continentais e oceânicas adjacentes, sendo a mais famosa encontrada no oceano Índico (QUADRO et al., 2012). As mudanças no regime de precipitação sulamericano é diferente das monções encontradas no continente asiático e indiano, pois estas não apresentam inversão sazonal no padrão de circulação dos ventos de grande escala em baixos níveis e nem forte gradiente de temperatura entre a TSM do Atlântico Sul e o continente (ZHOU; LAU, 1998; BOMBARDI, 2008).

O SMAS está relacionado diretamente com a formação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), que modula o ciclo sazonal da precipitação sobre a América do Sul tropical entre outubro e maio, responsável por parte substancial das precipitações entre o equador e 25°S (SILVA, 2009).

As ZCAS é definido por Carvalho et al. (2004) como o principal sistema convectivo do continente Sulamericano e responsável por grande parte das chuvas que caem durante o verão austral no centro e sudeste do Brasil. Trata-se de um fenômeno transiente, com tempo de duração médio de uma a duas semanas, caracterizado pela formação uma banda de nebulosidade com orientação NW-SE, desde a região amazônica até o Atlântico Sul (FERREIRA et al., 2004). Essa umidade é responsável principalmente pelo intemperismo de rochas e solos do Brasil, atuando também no transporte e deposição desse material até a margem leste do Atlântico Sul, onde foi retirado o testemunho estudado neste trabalho.

A intensidade das ZCAS está influenciada diretamente com a posição das Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). A ZCIT é uma banda de nuvens convectivas alinhadas na direção leste-oeste na região equatorial e facilmente identificadas em imagens de satélite. Durante o verão austral, as ZCIT desloca-se da região equatorial em direção para sul, intensificando as ZCAS transportada pelas LLJ (*low level jets*) desde as cordilheira dos Andes (altiplano andino) até a Região Sudeste – Bacia de Santos, conforme mostra a Figura 6.

Sabe-se, então, que durante o período do último máximo glacial (aproximadamente 19.000 a 23.000 anos antes do presente) o clima global era seco, mas registros de espeleotemas da região de São Paulo e Santa Catarina caracterizavam o UMG como um longo período úmido (CRUZ et al., 2005, 2006) relacionado com as condições de contornos característicos de um máximo glacial.



**Figura 6** - Posição na superfície das bandas convectivas da ZCIT durante o verão e inverno austral influenciando a intensidade das ZCAS subordinados ao Sistema de Monção da América do Sul.  
Fonte: WIKIMEDIA.

Mudanças nas condições climáticas sobre o continente interferem diretamente sobre a formação e transporte sedimentar. Condições de precipitações intensa propiciam atividade dos processos erosivos e elevam a capacidade dos rios a carrearem sedimentos, resultando em

aumento da magnitude do aporte terrígeno nas bacias adjacentes. Por outro lado, condições mais secas propiciam em aumento do transporte eólico. (ROESER, 2008).

### 3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS

#### 3.4.1 Espectrometria de massa (ICP-MS)

A Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica instrumental se tornando cada vez mais atraente para a leitura de Elementos Terras Raras devido a sua ampla faixa linear e os baixos limites de detecção – que vão desde ppt (partes por trilhão) até ppm (partes por milhão). Uma característica singular se comparada a outras técnicas para detecção de elementos traços e uma grande variedade e quantidades de amostras.

O método consiste em separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga. O ICP-MS possui alta sensibilidade podendo detectar elementos na ordem de pg/g. As análises geradas podem ser utilizadas tanto para caráter qualitativo (espectro de massas) quanto para o caráter quantitativo (concentração dos elementos). Os espectros gerados durante as análises são obtidos de forma rápida, facilitando a sua aplicação no controle de processos em tempo real.

As principais vantagens desta técnicas são:

- i. Melhor sensibilidade na determinação multielementar em diversos tipos de amostras – incluindo quase todos os elementos contidos na Tabela periódica e a medida de razões isotópicas;
- ii. Possibilidade de correções de flutuações instrumentais por uso de um padrão interno;
- iii. Possibilidade de determinação muito precisa por diluição isotópica – sumariamente, consiste no uso de um isótopo estável (traçador) do elemento de interesse, cuja a composição é diferente da composição isotópica do elemento na amostra. É feita a medida da variação dessa composição isotópica causada pela adição do traçador.

A espectrometria de massa também é empregada na aquisição de informações sobre a constituição estrutural, energias de ligação, informação cinética, físico-química em

moléculas orgânicas. Em análises inorgânicas, a sua capacidade de detecção de isótopos permite determinar a composição elementar e isotópica. A determinação de composição isotópica constitui-se em ferramenta de pesquisa nas áreas clínica, geoquímica, geocronológica, paleoambiental, hidrológica, agrônômica, ambiental e de alimentos (GINÉ-ROSIAS, 1999).

Um espectrômetro de massa consiste em um sistema de introdução de amostra, uma fonte de íons (Plasma de Argônio), uma Interface, um analisador de massas (do tipo quadrupolo ou setorial) e um detector. Os íons gerados na fonte iônica são transportados dentro do espectrômetro onde são separados e enviados ao detector.

Nas análises deste trabalho, o ICP-MS utilizou como fonte de energia (atomizador) um plasma de argônio. O plasma com acoplamento indutivo (ICP) é um gás parcialmente ionizado que se forma numa tocha de quartzo, cujo extremo é centralizado no interior de uma bobina de indução eletromagnética que é alimentada por uma fonte de radiofrequência. A tocha de quartzo consiste em três tubos concêntricos com entradas de gás independentes em cada seção anular. Na seção anular externa é introduzido, tangencialmente, o gás com o qual o plasma é gerado. Na seção intermediária, um fluxo de gás auxiliar é utilizado para estabilizar o plasma durante a introdução da amostra, e na seção central é introduzido o gás que permite o transporte da amostra na forma de aerossol. A temperatura do plasma geralmente pode variar de 6000-10000 K. Além disso, o plasma pode ionizar grande parte dos elementos da Tabela periódica com máxima eficiência. Por fim, tem o benefício de análise multielementar simultânea (70 elementos).

A introdução das amostras em uma fonte de plasma, pode ser feita na forma de aerossol líquido ou vapor, seguindo diferentes procedimentos. Um dos pré-tratamentos mais usuais consiste em transformar a amostra líquida em gotículas dispersas em gás por meio de nebulizadores. A separação das gotículas acontece na câmara de nebulização. O equipamento deste trabalho possui um nebulizador ultrassônico que impõe uma eficiência de nebulização entre 10 a 20%, quebrando o filme líquido em menores partículas e deixando o aerossol mais uniforme. Sua vantagem é diminuir interferências por íons poliatômicos. Na interface possuem os cones *skimmer* e amostrador.

O analisador de massa do tipo quadrupolo consiste em quatro barras metálicas equidistantes e paralelas (DC e RF nos pares). Íons têm sua trajetória de voo perturbada no quadrupolo e são separados pela sua razão específica massa/carga ( $m/z$ ). Em seguida, os íons são conduzidos até o detector sendo o mais comum multiplicador de elétrons. Nas últimas

etapas, os íons são medidos (em contagens por segundo) e enviados ao CPU para aquisição dos dados, conforme ilustrado na Figura 7.



**Figura 7-** Espectrômetro de massa utilizado nas análises dos sedimentos deste trabalho.

### 3.4.2 Fluorescência de Raios-X (XRF)

O XRF é uma técnica não destrutiva que permite estimar a composição elementar de rochas e sedimentos (caráter qualitativo) expressos normalmente por taxas de contagens. O princípio desta técnica consiste em excitar os elétrons por radiação X incidente. A ejeção dos elétrons de camadas mais internas da estrutura atômica cria valências que são preenchidas por elétrons de camadas mais externas, sendo que a energia extra desse elétron é emitida como um pulso secundário de radiação X. Esta energia fluorescente emitida e seu comprimento de onda são características específicas de um determinado elemento, o que permite a estimativa de sua abundância relativa (WELTJE; TJALLINGII, 2008).

Esta técnica vem sendo empregada na paleoclimatologia principalmente para determinar a intensidade do transporte de material continental em direção ao oceano, já que alguns elementos são característicos das rochas continentais sendo mais raros na coluna d'água. Este transporte pode se dar por via fluvial, eólico ou pelo escoamento superficial e é associado ao aumento na intensidade de precipitações em períodos úmidos ou a determinados campos de ventos (KWIECIEN et al., 2009; KUJAU et al., 2010).

Os resultados obtidos por esta técnica fazem parte do Projeto Paleoceano, no qual este projeto encontra-se vinculado e serão utilizados nas discussões propostas do capítulo 7 deste trabalho.

### 3.5 EVENTOS ABRUPTOS DOS ÚLTIMOS 45 MIL ANOS

Registros em sedimentos marinhos ainda não permite um avanço nas aplicações de reconstrução dos eventos milenares devido as baixas taxas de sedimentação em regiões de mar aberto ( $> 2\text{cm}/1000$  anos) e, também, por problemas em bioturbação (STRIKIS, 2015). Entretanto, Ruddiman (2008) menciona a região do Atlântico Norte como área de alta taxa de sedimentação ( $10\text{-}20\text{ cm}/1000$  anos) que permitiu investigar com clareza os eventos abruptos ocorridos durante o último período glacial e as variações da TSM nas zonas de altas e médias latitudes. Para isto, o índice paleoclimático utilizado em sedimentos marinhos para inferir as variações na temperatura ao longo do período glacial é o conteúdo e frequências de IRD (*Ice rafted debris*). (HEINRICH, 1988; BOND, 1992; HEMMING, 2004 apud STRIKIS, 2015). O IRD é o sedimento proveniente excepcionalmente do derretimento das calotas polares e *Icebergs* e é composto, majoritariamente, por minerais e fragmentos líticos (STRIKIS, 2015). Esse índice marca a razão entre a porcentagem da taxa de IRD e a porcentagem dos demais constituintes presentes no sedimento (HENRICH, 1988).

Apesar do pioneirismo de Heinrich (1988) que criou as variações do índice a partir de um testemunho marinho coletado em montes marinhos na costa de Portugal, foi a partir do trabalho de Broecker (1998) que a publicação de Heinrich (1988) ganhou visibilidade. Na ocasião, o autor interpretou e nomeou os níveis de IRD como eventos Heinrich relacionando IRD com períodos com frio extremo e gradativo avanço das geleiras para Sul do Atlântico Norte (ANDREWS, 1998 apud STRIKIS, 2015). Portanto, os eventos Heinrich (ou Heinrich Estadial) apresentam picos de IRD devido aos longos períodos de frio no Atlântico Norte e consequente diminuição na TSM (STRIKIS, 2015). Nesse contexto, os impactos desses eventos abruptos nas regiões tropicais e subtropicais é caracterizado por mudanças na intensidade da SMAS com a redução da TSM do Atlântico Norte. Como consequência a alteração do gradiente meridional do Atlântico tropical e deslocamento para sul das ZCIT intensificando o SMAS (CRUZ et al., 2005).

#### 3.5.1 Heinrich Estadial, Interestadial e MIS

Ao longo do último período glacial, a transição entre fases com condições mais frias (Estadial) para fases mais quentes (Interestadial) são caracterizados por ocorrência de eventos

extremos com variações na temperatura na ordem de 10°C nas zonas de altas latitudes (CLEMENT; PETERSON, 2008). Cada fase tem um número de estágio isotópico marinho (MIS). O *Marine Isotope Stage* (MIS) é um termo em estudos paleoclimáticos utilizado para designar períodos de alternância de calor e frio da Terra, a partir de dados de isótopos de oxigênio que refletem mudança na temperatura obtidos em dados de amostras de testemunhos marinhos profundos.

A partir do presente, na escala MIS 1 – Interglacial, estágios com números pares tem altos níveis de oxigênio-18 e representam períodos glaciais frios, enquanto que os estágios ímpares são representados por intervalos interglaciais quentes. Desse modo, MIS 1 é também conhecido como Interglacial, enquanto que o MIS 2 é o Glacial. MIS 3 não apresenta características de períodos interglaciais, contudo com leve aumento na temperatura nesta fase.

Após a transição do último período glacial para o atual interglacial, o aquecimento foi retomado enquanto ocorria o *Younger Dryas* (de 12,9 a 11,7 mil anos AP) no hemisfério norte.

O Holoceno representa a fase atual do período Interglacial com início do MIS 1 (~ 14 mil anos AP). Apesar de ser descrito como um período de clima estável, com pequenas evidências de episódios climáticos abruptas que caracterizam períodos glaciais. Atualmente, sabe-se que esta época não foi uniformemente quente (BOND et al, 1997; BIANCHI; MCCAVE, 1999). Por volta dos 8,2 mil AP, é registrado dentro do Holoceno um evento considerado como o maior episódio de resfriamento de curta duração, constatados em diversos tipos de registros geológicos do hemisfério Norte, como por exemplo, testemunhos de gelo da Groenlândia (WALKER et al., 2012). De acordo com a subamostragem realizada no testemunho GL-1109, neste trabalho é abordado apenas o Holoceno Inferior (11,7 AP até 8,2 anos AP) e Médio (entre 8,2 AP a 4,2 anos AP).

Os principais mecanismos determinantes da variabilidade climática do Holoceno incluem a forçante orbital a variabilidade solar e atividade vulcânica. Outros fatores como mudanças na concentração de gases de efeito estufa e mudanças na cobertura do solo, além de agirem como importante forçantes, também atuam como reatores e estão envolvidos em complexos mecanismos de retroalimentação (WANNER et al., 2008).

As idades dos principais eventos abruptos e das transições dos MIS ocorridos nos últimos 45 mil anos no testemunho sedimentar GL 1109 estão listados na Tabela 8 contido dentro do apêndice.

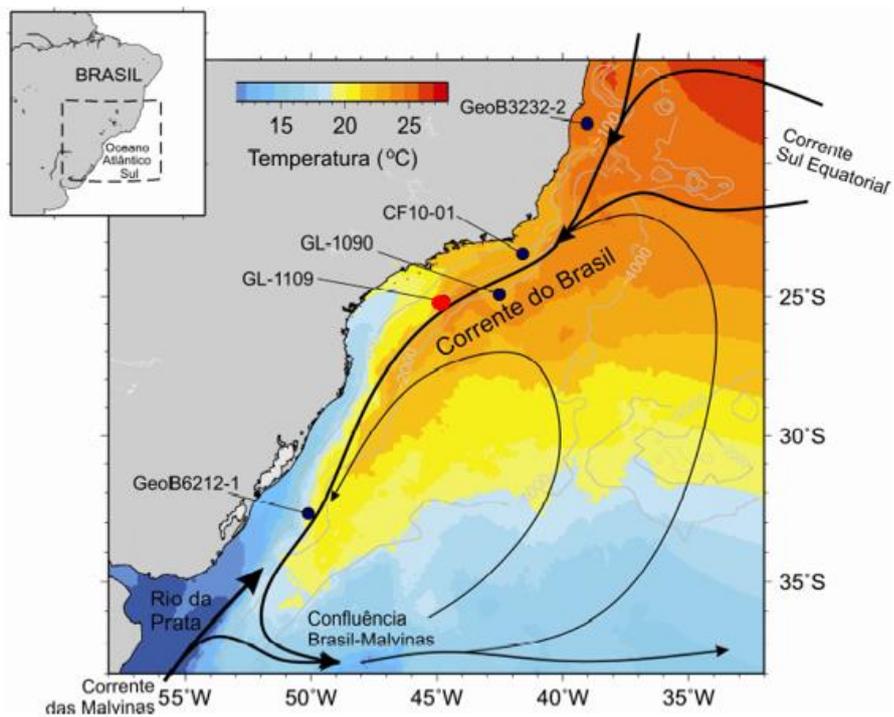
#### 4 ÁREA DE ESTUDO

A Bacia de Santos é definida geologicamente como uma depressão entre os paralelos 23°-28° S ao longo da costa dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, ocupando uma área aproximada de  $3,5 \cdot 10^5$  km<sup>2</sup>. Ao norte, limita-se com a bacia de Campos no Alto de Cabo Frio, ao sul com a bacia de Pelotas na plataforma de Florianópolis, a leste na cota batimétrica de 3.000 m e a oeste pela Serra do Mar, feição fisionômica que confina a bacia ao domínio marinho (FERREIRA et al., 2012).

A oceanografia superficial da área de estudo é dominada pela Corrente do Brasil (CB) que é formada pelo empilhamento de três massas d'água de origem e composição físico-química bem diferenciada: Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul (ACAS) e Água Costeira (AC). A CB é a corrente de contorno oeste associada ao Giro Subtropical do Atlântico Sul (SILVEIRA et al., 2000). Origina-se a 10°S na bifurcação da Corrente Sul Equatorial (CSE), cujo ramo norte origina a Corrente Norte do Brasil (CNB). Em seguida, flui para sul, bordejando o continente sul americano até a região da Convergência Subtropical, em torno de 33°S -38°S, onde conflui com a Corrente das Malvinas e se separa da costa. (STRAMMA, 1991; SILVEIRA et al., 1994).

Em relação a geologia, a Bacia de Santos está subordinada a um sistema de montanhas subparalelas composta pela Serra do Mar e Província Mantiqueira e representam uma das feições orográficas mais destacáveis da borda atlântica do continente sul-americano. Os modernos conhecimentos sobre a estratigrafia da Bacia de Santos (PEREIRA et al., 1986; PEREIRA; FEIJÓ 1994), obtidos pela Petrobrás, indicam que um relevo destacado existiu no Cretáceo Superior não longe de sua borda, relevo cuja erosão forneceu grande quantidade de detritos grossos que se acumularam na plataforma externa e na borda proximal da bacia. Seria uma proto-Serra do Mar.

O testemunho GL-1109 (em vermelho) foi coletado no talude continental da Margem Leste do Brasil (Bacia de Santos), conforme é mostrado na Figura 8.



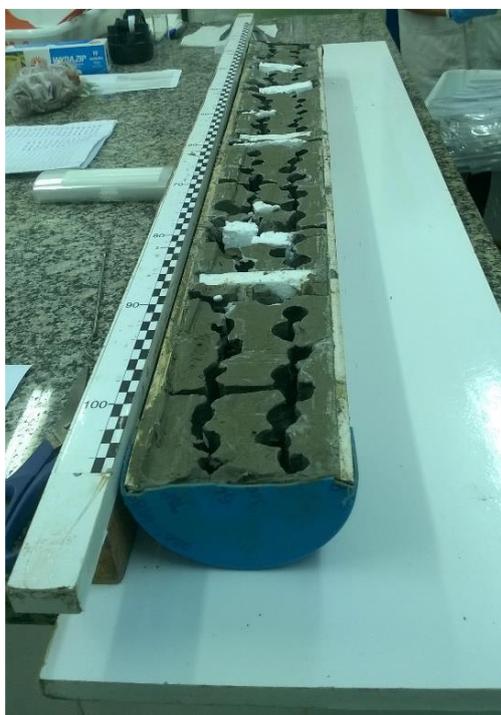
**Figura 8** - Localização geográfica do testemunho coletado pela PETROBRAS na Margem Leste brasileira.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 AMOSTRAGEM DO TESTEMUNHO GL-1109

A coleta do testemunho GL-1109 foi realizada no talude continental da Bacia de Santos, em 25°11' S e 44°43,3' W, com auxílio de amostrador do tipo *Piston-corer* a uma profundidade de 848 metros e recuperação total de 1.367 centímetros. O perfil sedimentar destacado cobre cerca de 80.000 anos calibrados antes do presente (bioestratigrafia), sendo os últimos 45.000 anos datados através do <sup>14</sup>C-AMS.

A Subamostragem do testemunho GL-1109 (Figura 9) foi realizada durante o mês de julho de 2015 no Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP/Geoquímica/UFF) com o auxílio de canaletas de acrílico descontaminado. Cada seção com resolução temporal de 2 cm e as amostras foram armazenadas dentro de sacos plásticos (do tipo ziplock), devidamente identificadas. No total, 680 amostras foram subamostrada e distribuídas do limite superior (topo do testemunho) até o limite inferior (base do testemunho). Deste total, apenas 132 amostras foram retiradas e analisadas neste trabalho e as idades superiores e inferiores vão de 41.800 a 6.690 anos calibrados antes do presente.



**Figura 9** - Testemunho sedimentar marinho durante o processo de fatiamento no Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP/Geoquímica/UFF).

## 5.2 MODELO DE IDADES

Datação por radiocarbono é uma técnica de datação radiométrica que utiliza o radioisótopo de ocorrência natural carbono-14 ( $^{14}\text{C}$ ) para determinar a idade de materiais com o elemento carbono e sua composição com até cerca de 60.000 anos (PLASTINO et al., 2001). Idades por radiocarbono não calibrados são reportadas em anos de radiocarbono, ou “antes do Presente” (AP), onde o “presente” é definido como 1950 (AD<sup>4</sup>).

O modelo de idades do testemunho GL-1109 foi construído por Chiessi (2015). Realizaram-se 19 datações AMS  $^{14}\text{C}$  entre os intervalos de 1 a 967 cm de profundidade, no Laboratório BETA *Analytic* (Miami, USA), em testas de foraminíferos planctônicos. Para estas profundidades, foi utilizado um intervalo de 2 cm de profundidade de núcleo para selecionar os foraminíferos para análises de radiocarbono e a profundidade acima mencionada é o valor médio para cada intervalo. O valor médio de cada faixa etária calibrada 2 sigma foi utilizado para produzir o modelo de idade após o arredondamento de acordo com *Conventional radiocarbon ages* (<http://www.c14dating.com/agecalc.html#conventional%20radiocarbon%20age>). As idades calibradas foram interpoladas linearmente para produzir o modelo de idade da Figura 10.

As idades de radiocarbono foram calibradas utilizando a curva de calibração *Marine13* (REIMER et al., 2013) e o software Calib7 (STUIVER; REIMER, 1993).

## 5.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES QUÍMICAS POR ICP-MS

Após a subamostragem do testemunho GL-1109, o material foi cuidadosamente etiquetado e congelado em um *ultrafreezer* como etapa inicial de preparação para utilização do liofilizador (Apêndice). O processo de funcionamento deste aparelho consiste em desidratar (retirar a água) as amostras. Primeiramente, o material deve ser congelado, obtendo-se assim o estado sólido e em seguida é transformado em estado gasoso, por

---

<sup>4</sup> *Anno Domini*, expressão em latim que significa “Ano do Senhor”, ou “Depois de Cristo” utilizado para marcar os anos seguintes ao ano 1 do calendário comum usado no Ocidente, designado “Era Cristã” ou ainda “Era Comum”.

sublimação – sem passar pelo estado líquido. Os sedimentos permaneceram, no geral, 24 horas dentro do liofilizador.

Em seguida, o sedimento já liofilizado foi macerado (ou triturado) em um grau de ágata (Apêndice) para total pulverização e homogeneização das menores partículas. O pó seco foi pesado em uma balança analítica de alta precisão em cerca de 150 mg por amostra e introduzidos em cadinhos de porcelana. Em seguida, o recipiente foi deixado em uma forno mufla pré-aquecida à 500°C por cerca de 4 horas. Esse equipamento é usado na eliminação da matéria orgânica presente na matriz da amostra. A etapa seguinte envolve a digestão assistida em forno micro-ondas (Apêndice). Comparou-se diversos métodos apresentados na literatura com diversas tentativas de abertura das amostras até a obtenção de uma boa recuperação. As citadas análises e os métodos utilizados encontram-se listados na Tabela 6 (Apêndice). Aproximadamente 100 mg do pó remanescente são pesados novamente na balança analítica e dispostos em frascos do tipo Teflon (Apêndice) hermeticamente fechado para digestão com 4,0 ml de HNO<sub>3</sub> monodestilado (65%) + 1,0 ml de HF (70%) por cerca de 75 minutos utilizando o Protocolo EPA 3052<sup>5</sup> modificado. Após a conclusão da rodada, os tubos teflon foram abertos cuidadosamente numa capela de exaustão de gases e ao analito foram adicionados 8,0 ml de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para total neutralização do HF. Aplicou-se, mais uma vez, o protocolo 3052 para digestão total do sedimento até a finalização do processo. O estrato resultante foi filtrado com papel de filtro para análises químicas e avolumado em tubos do tipo *falcon* avolumando até 15 ml com H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para neutralizar o HF. Por fim, houve uma diluição em 250 vezes desse estrato para a determinação dos ETR e elementos maiores com um ICP-MS quadrupolo de marca Thermo modelo Xseries. Além disso, também foi adicionado Rh como padrão interno nas soluções de calibração do equipamento e nas amostras de forma a ter um sinal de Rh de 10 ppb em todas soluções analisadas. Todas as etapas mencionadas foram realizadas no Laboratório de Hidrogeoquímica (Geoquímica/UFF).

---

5 Método de abertura de amostras aplicável para digestão ácida assistida por radiação micro-ondas de matriz silicosa, matrizes orgânicas e outras matrizes complexas.

### 5.3.1 Análises dos Elementos Terras Raras pela técnica da Espectrometria de Massa (ICP-MS)

Para checar a qualidade das análises dos Elementos Terras Raras foi utilizado material certificado de referência para sedimentos marinhos PACS-2 (*Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents*) onde foi alcançado uma recuperação total superior a 90% para os Elementos Terras Raras leves (La a Nd), entre 85 e 97% para os Elementos Terras Raras médios (Sm a Dy), e entre 80 e 107% para os Elementos Terras Raras Pesados (Ho a Lu). Problemas comuns em análises de ICP-MS, como interferência espectrais por sobreposição isobáricas ou íons poliatômicos foram corrigidos manualmente durante o tratamento dos dados. Os óxidos foram corrigidos seguindo a metodologia de rotina para correções de interferências em ICP-MS (ARIES et al., 2000). Para a correção do efeito de matriz e da evolução de sensibilidade do aparelho foram realizadas duas correções: i. Levando-se em consideração o padrão interno de Rh; e ii. Mais finamente, avaliando a evolução da sensibilidade de cada elemento ao longo da sessão analítica, com base no monitoramento da mesma solução multielementar, pois após a correção do Rh, revela-se uma variação menos ruidosa do sinal analítico dependendo da massa.

Os dados de ETR foram normalizados de acordo com o *Post Archean Australian Shale* (PAAS) aqui também chamado de Folhelho Pós-Arqueano (TAYLOR; MCLENNAN, 1985).

A anomalia do Ce foi avaliada pela razão  $Ce/Ce^*$ , onde Ce é a concentração obtida pela ferramenta analítica e  $Ce^*$  é um valor interpolado para Ce baseado nas concentrações dos elementos vizinhos (La e Pr) e admitindo nenhuma interferência. Alguns autores, como Taylor e McLennan (1985) recomendam o uso da média geométrica como proposto a seguir:

$$Ce/Ce^* = Ce (PAAS) / (La ((PAAS)) + Pr ((PAAS)))/2$$

A anomalia do Eu foi avaliada pela razão  $Eu/Eu^*$ , onde Eu é a concentração obtida através da ferramenta analítica e  $Eu^*$  é a concentração depois da interpolação da curva de distribuição entre Sm e Gd como se não houvesse nenhuma anomalia. Seguindo a média geométrica anterior, modificando os elementos vizinhos do Eu, temos:

$$Eu/Eu^* = Eu (PAAS) / (Sm (PAAS) + Gd (PAAS))/2$$

### 5.3.2 Análise dos elementos maiores pela técnica da Espectrometria de Massa (ICP-MS)

Além dos Elementos Terras Raras, dados de concentrações de alguns metais foram obtidos pela técnica do ICP-MS. Os metais Ca, Ti e Fe foram escolhidos por serem elementos comumente utilizados em estudos paleoclimáticos. O cálcio (Ca) é associado como componente da calcita e aragonita<sup>6</sup> e reflete principalmente o conteúdo de carbonato de origem marinha presente no sedimento. Os elementos titânio (Ti) e ferro (Fe) são relacionados a argilominerais e componentes siliciclásticos comumente de origem continental (ARZ et al., 1998). Desse modo, as razões Fe/Ca e Ti/Ca podem ser consideradas indicadores de aporte de material de origem continental.

### 5.3.3 Análise dos elementos maiores pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF)

A análise com o XRF *core scanner* a cada 0,5 cm identificou os seguintes elementos majoritários na composição do sedimento do testemunho GL-1109: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe e Rh. Entretanto, os resultados e a discussão apenas incluirão os elementos (e suas razões) Ca, Ti, Fe, Al, Si e K. Os resultados desses elementos são parâmetros relativos, semi-quantitativos, expressos em contagem por área por segundo, onde os resultados das razões dos elementos Fe/Ca e Ti/Ca foram utilizados como indicadores de aporte continental e as razões Al/Si e Fe/K como indicadores de material continental altamente intemperizado.

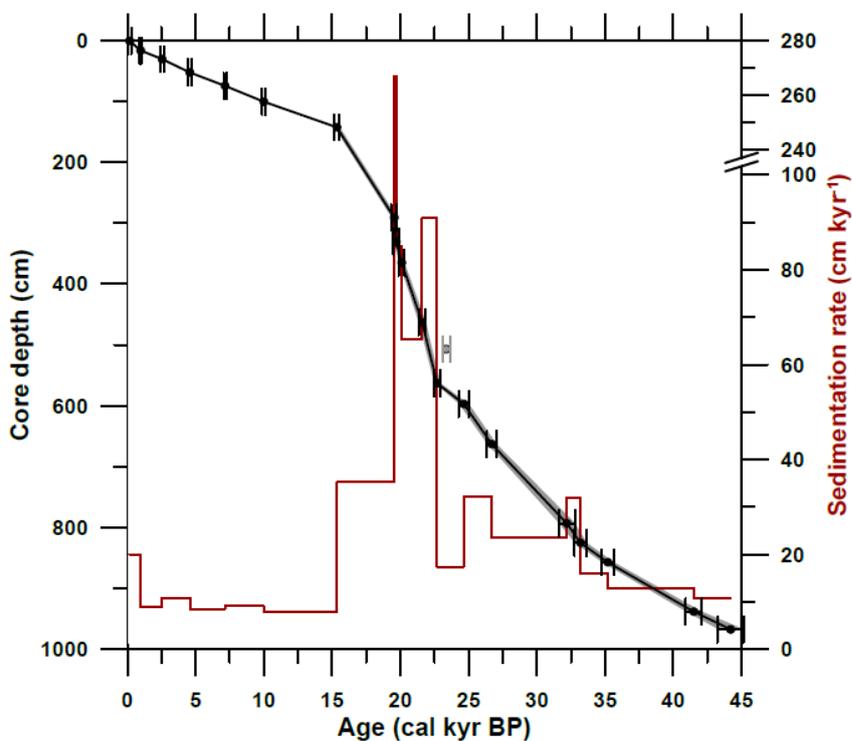
---

<sup>6</sup> Uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio mais instável e solúvel na água que a calcita.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 MODELO DE IDADES

O testemunho GL-1109 tem cronologia absoluta (idades radiométricas) cobrindo os últimos 45.000 anos (em cerca de 1000 cm). Além dessa profundidade (1000 cm até a base), obviamente representam idades superiores à 45.000 anos, que não podem ser datadas radiometricamente porque ultrapassam o limite de datação do  $^{14}\text{C}$ . Por isso, baseou-se em idades relativas (bioestratigrafia) que aponta através da assembleia de foraminíferos planctônicos que o testemunho atinge a Biozona Y2, até cerca de 80.000 anos (idade relativa). A Figura 10 apresenta a taxa de sedimentação (em  $\text{cm}\cdot\text{ano}^{-1}$ ) do testemunho sedimentar GL-1109 ao longo dos últimos 45 mil anos AP.



**Figura 10** - Taxa de sedimentação do testemunho GL-1109 ( $\text{cm}\cdot\text{kyr}^{-1}$ ) prontamente com o modelo de idades (calibrado em kyr. AP) e a profundidade (cm).

## 6.2 RESULTADOS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA (ICP-MS)

A seguir é apresentado uma sumarização dos resultados (Tabela 4) em todas as análises realizadas pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) no testemunho sedimentar GL-1109. As amostras estão identificadas por ordem decrescente, partindo-se do topo em direção à base do testemunho. As concentrações estão expressas em  $\text{mg.kg}^{-1}$  e as idades em  $10^3$  anos calibrados no presente (AP). As amostras em cor azul representam parte do período Interglacial (MIS 1), pois só chegam até 6,69 mil anos AP. As amostras em cor vermelho representam o período do último glacial (MIS 2) e estão limitadas entre 12,04 e 26,02 mil anos AP. As demais estão em cor preto e representam os intervalos entre 29,03 e 41,78 mil anos AP (Eventos Heinrich 3 e 4 estão contidos dentro dessa faixa analisada).

**Tabela 4 - Resumo dos resultados das análises obtidas por Espectrometria de massa (ICP-MS) no testemunho sedimentar GL-1109. A idade é dada em mil anos AP. As concentrações são dadas em µg/g. As siglas HOL – Holoceno médio, YD – *Younger Dryas*, HS – Heinrich Estadial. Os resultados em cor vermelha indicam MIS 1 - Interglacial e em cor azul indicam o MIS 2 – Glacial**

GL-1109	Idade	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1-HOL	6,69	23,14	43,21	5,78	21,04	4,02	0,99	4,44	0,55	2,61	0,54	1,50	0,24	1,35	0,23
2-HOL	7,16	18,34	33,79	4,60	16,26	2,94	0,80	3,42	0,44	2,06	0,44	1,21	0,18	1,12	0,21
3-HOL	7,60	12,54	23,83	3,30	11,17	1,86	0,56	2,26	0,29	1,36	0,28	0,82	0,12	0,73	0,12
4-HOL	8,03	18,16	33,56	4,47	15,96	2,93	0,81	3,19	0,43	2,02	0,43	1,17	0,20	1,10	0,19
5-HOL	8,47	12,66	23,08	3,17	11,49	2,12	0,58	2,24	0,31	1,52	0,28	0,86	0,11	0,74	0,13
6-HOL	8,91	10,35	18,72	2,62	9,47	1,80	0,50	1,84	0,24	1,13	0,23	0,70	0,10	0,63	0,11
7-HOL	9,34	12,53	23,14	3,14	10,97	2,08	0,55	2,27	0,30	1,45	0,29	0,85	0,13	0,76	0,13
8-HOL	9,78	15,20	28,34	3,85	13,32	2,49	0,66	2,71	0,38	1,62	0,33	0,93	0,16	0,86	0,15
9-HOL	10,25	12,19	22,67	3,06	10,65	1,87	0,53	2,59	0,30	1,32	0,26	0,76	0,10	0,65	0,10
10-HOL	10,76	9,82	18,97	2,68	9,46	1,62	0,49	1,87	0,23	1,26	0,23	0,70	0,10	0,55	0,09
11-HOL	11,27	12,05	23,68	3,13	11,22	2,02	0,58	2,22	0,29	1,42	0,28	0,73	0,11	0,79	0,13
12-YD	12,04	15,27	30,03	3,80	14,00	2,55	0,67	3,18	0,39	1,65	0,32	0,95	0,14	0,82	0,15
13-YD	12,55	14,92	29,92	3,92	13,64	2,62	0,72	2,97	0,37	1,61	0,33	0,97	0,15	0,89	0,16
14-YD	13,06	15,33	30,00	3,96	14,49	2,62	0,76	2,85	0,36	1,65	0,33	0,94	0,14	0,86	0,16
15-YD	13,57	16,25	32,00	4,35	14,82	2,96	0,74	3,14	0,43	1,76	0,37	1,00	0,16	0,91	0,16

(Continuação)

<b>GL-1109</b>	<b>Idade</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
16-HS1	16,14	18,74	35,57	4,70	17,51	3,03	0,82	3,34	0,44	1,99	0,40	1,22	0,19	1,09	0,19
17-HS1	16,26	16,79	33,35	4,37	15,29	3,03	0,73	3,29	0,43	2,02	0,37	1,09	0,17	1,10	0,16
18-HS1	16,37	13,54	27,19	3,50	12,53	2,43	0,61	2,52	0,30	1,63	0,32	0,88	0,13	0,76	0,15
19-HS1	16,49	18,66	37,56	4,68	17,28	3,22	0,77	4,11	0,47	2,03	0,43	1,22	0,17	1,05	0,19
20-HS1	16,60	14,26	28,34	3,61	12,91	2,44	0,65	2,91	0,37	1,58	0,32	0,94	0,13	0,79	0,14
21-HS1	16,71	17,01	33,85	4,24	15,11	3,11	0,74	3,37	0,44	1,82	0,36	1,07	0,16	0,88	0,16
22-HS1	16,83	13,09	25,93	3,36	11,92	2,22	0,57	2,44	0,31	1,32	0,28	0,86	0,11	0,74	0,11
23-HS1	16,94	23,09	46,31	5,78	20,71	3,92	1,05	4,60	0,57	2,60	0,52	1,48	0,23	1,34	0,22
24-HS1	17,51	13,05	25,00	3,46	11,90	2,16	0,58	2,24	0,33	1,32	0,25	0,84	0,12	0,71	0,13
25-HS1	17,62	14,03	28,45	3,60	12,95	2,36	0,68	2,96	0,38	1,65	0,31	0,94	0,15	0,83	0,15
26-HS1	17,76	15,30	29,98	3,80	13,84	2,57	0,69	3,11	0,37	1,65	0,35	0,95	0,14	0,85	0,14
27-HS1	17,88	12,24	23,86	3,07	11,26	2,03	0,54	2,19	0,30	1,30	0,24	0,78	0,11	0,67	0,12
28-HS1	17,93	14,26	29,92	3,84	13,25	2,72	0,74	2,73	0,38	1,83	0,35	1,05	0,14	0,86	0,16
29-HS1	18,10	15,86	30,26	4,17	15,09	2,97	0,84	3,03	0,43	1,96	0,40	1,14	0,17	0,95	0,17
30-HS1	18,22	12,16	23,62	3,18	11,36	2,13	0,60	2,46	0,29	1,31	0,25	0,76	0,11	0,63	0,13
31-HS1	18,33	11,41	22,05	2,80	10,23	1,79	0,50	2,07	0,28	1,25	0,24	0,69	0,11	0,62	0,12
32-HS1	18,44	25,28	49,73	6,37	23,35	4,30	1,04	5,10	0,64	2,76	0,56	1,63	0,24	1,44	0,26
33-HS1	18,56	10,92	21,03	2,73	9,79	1,81	0,46	2,07	0,27	1,13	0,22	0,66	0,09	0,58	0,10
34-HS1	18,67	12,47	24,34	3,10	11,18	2,07	0,50	2,40	0,30	1,28	0,27	0,74	0,11	0,70	0,11
35-HS1	18,81	13,99	27,40	3,50	12,51	2,27	0,58	2,57	0,33	1,45	0,27	0,83	0,12	0,72	0,12
36-HS1	18,98	13,80	26,25	3,48	12,85	2,22	0,62	2,71	0,32	1,65	0,29	0,87	0,13	0,73	0,13

(Continuação)

<b>GL-1109</b>	<b>Idade</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
37	19,10	8,99	17,69	2,28	8,31	1,52	0,41	1,57	0,21	1,01	0,20	0,59	0,08	0,53	0,09
38	19,21	11,08	21,48	2,95	10,20	1,85	0,52	2,02	0,25	1,25	0,26	0,74	0,10	0,61	0,11
39	19,32	19,45	39,04	4,82	17,88	3,39	0,85	3,60	0,49	2,29	0,46	1,31	0,20	1,15	0,21
40	19,42	10,90	21,08	2,68	9,39	1,76	0,45	1,89	0,26	1,20	0,23	0,67	0,09	0,59	0,10
41	19,52	12,86	25,11	3,51	12,07	2,41	0,61	2,73	0,34	1,69	0,34	0,97	0,15	0,83	0,16
42	19,56	14,11	27,54	3,55	12,64	2,24	0,58	2,35	0,34	1,55	0,30	0,85	0,13	0,78	0,14
43	19,58	12,12	23,45	3,03	10,83	2,05	0,54	2,09	0,29	1,24	0,26	0,77	0,11	0,66	0,11
44	19,59	16,67	33,03	4,18	14,76	2,91	0,75	3,00	0,43	1,85	0,38	1,12	0,17	0,95	0,17
45	19,61	22,00	43,26	5,56	20,35	3,77	0,98	3,86	0,56	2,51	0,50	1,42	0,22	1,23	0,22
46	19,62	16,97	33,70	4,34	15,29	2,94	0,78	3,36	0,43	1,94	0,38	1,14	0,17	1,03	0,17
47	19,64	19,53	38,05	4,82	17,54	3,15	0,84	3,74	0,44	2,18	0,40	1,19	0,17	1,07	0,18
48	19,65	16,10	32,10	4,07	14,90	2,76	0,73	2,98	0,40	1,81	0,37	1,09	0,17	0,97	0,15
49	19,66	16,11	32,66	4,16	15,32	2,78	0,70	3,18	0,41	1,73	0,36	1,03	0,15	0,89	0,15
50	19,68	17,06	33,58	3,98	14,54	2,74	0,74	2,96	0,41	1,83	0,37	1,09	0,16	0,93	0,16
51	19,69	18,64	36,26	4,90	17,31	3,35	0,85	3,81	0,43	1,95	0,37	1,11	0,18	0,98	0,17
52	19,69	18,80	36,07	4,80	16,95	3,25	0,81	3,54	0,44	2,02	0,40	1,07	0,18	0,97	0,16
53	19,72	18,16	35,31	4,54	16,53	2,98	0,77	3,40	0,42	1,89	0,40	1,12	0,17	0,96	0,15
54	19,77	19,89	39,17	4,93	17,58	3,31	0,83	3,55	0,47	2,37	0,44	1,31	0,19	1,14	0,20
55	19,82	16,85	32,72	4,29	15,39	2,82	0,74	3,27	0,40	1,88	0,35	1,02	0,15	0,90	0,16
56	19,86	17,16	33,59	4,30	15,36	2,93	0,78	3,34	0,41	1,91	0,36	1,04	0,16	0,96	0,17

(Continuação)

<b>GL-1109</b>	<b>Idade</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
57	19,91	13,17	26,14	3,54	12,54	2,54	0,63	2,52	0,37	1,53	0,33	0,99	0,15	0,88	0,16
58	19,95	13,77	27,13	3,52	12,23	2,23	0,59	2,86	0,32	1,49	0,28	0,89	0,12	0,75	0,13
59	20,01	8,58	16,94	2,33	8,20	1,46	0,44	1,87	0,22	1,07	0,21	0,66	0,09	0,62	0,10
60	20,05	16,68	33,17	4,35	15,48	3,11	0,74	3,58	0,43	1,96	0,39	1,17	0,17	1,06	0,17
61	20,10	22,72	43,83	5,57	20,39	3,84	0,92	4,75	0,57	2,59	0,51	1,43	0,21	1,28	0,22
62	20,16	12,42	23,92	3,26	11,62	2,23	0,61	2,29	0,37	1,60	0,37	0,97	0,18	0,82	0,17
63	20,22	15,28	29,26	3,81	13,35	2,45	0,68	2,79	0,35	1,69	0,33	1,02	0,14	0,96	0,14
64	20,30	19,29	37,28	4,75	16,88	3,03	0,80	3,77	0,44	2,13	0,42	1,20	0,18	1,06	0,18
65	20,36	12,20	23,93	3,13	11,17	1,88	0,60	2,36	0,29	1,44	0,27	0,80	0,12	0,70	0,13
66	20,42	11,43	23,37	3,01	11,26	1,74	0,56	2,52	0,30	1,45	0,26	0,84	0,11	0,77	0,12
67	20,48	16,85	33,25	4,35	15,83	2,96	0,79	3,38	0,44	1,97	0,41	1,18	0,18	1,02	0,19
68	20,54	18,38	35,34	4,64	17,44	3,31	0,80	3,40	0,43	1,96	0,40	1,11	0,17	0,94	0,17
69	20,61	17,16	33,35	4,40	15,45	2,85	0,70	3,16	0,38	1,80	0,35	1,02	0,14	0,93	0,14
70	20,67	16,06	32,19	4,03	14,80	2,77	0,76	3,35	0,42	1,99	0,37	1,14	0,17	1,02	0,16
71	20,73	16,88	34,79	4,41	16,35	3,31	0,80	3,43	0,44	2,06	0,40	1,24	0,18	1,18	0,19
72	20,76	16,73	33,63	4,36	15,75	2,96	0,76	3,27	0,43	1,95	0,40	1,10	0,18	0,97	0,17
73	20,82	17,22	33,65	4,44	16,52	2,91	0,74	3,27	0,40	1,94	0,38	1,10	0,18	0,99	0,17
74	20,88	17,38	33,53	4,46	15,42	2,75	0,74	3,31	0,46	1,88	0,36	1,10	0,17	0,92	0,17
75	20,94	15,68	30,41	3,95	14,82	2,54	0,71	3,03	0,41	1,70	0,35	1,02	0,16	0,92	0,13
76	21,00	15,22	29,16	3,92	13,89	2,63	0,70	3,04	0,39	1,80	0,35	1,02	0,16	0,96	0,16

(Continuação)

<b>GL-1109</b>	<b>Idade</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
77	21,06	13,22	26,60	3,43	12,27	2,22	0,59	2,81	0,32	1,57	0,30	0,92	0,13	0,79	0,14
78	21,13	13,46	26,70	3,50	12,46	2,35	0,66	2,87	0,36	1,66	0,32	0,96	0,14	0,91	0,15
79	21,19	14,83	30,75	3,86	14,33	2,50	0,72	3,07	0,40	1,87	0,36	1,12	0,17	1,01	0,15
80	21,25	17,77	34,48	4,64	16,43	3,05	0,77	3,31	0,43	1,88	0,39	1,08	0,18	0,96	0,16
81	21,32	19,33	37,65	4,93	17,83	3,26	0,84	3,81	0,47	2,19	0,45	1,25	0,18	1,09	0,21
82	21,39	16,20	32,63	4,17	15,37	2,92	0,74	3,12	0,41	1,98	0,40	1,15	0,18	1,00	0,18
83	21,45	35,70	68,55	8,62	31,97	6,31	1,44	6,38	0,86	3,72	0,74	2,03	0,35	1,75	0,33
84	21,51	20,60	39,39	5,19	18,44	3,30	0,94	3,84	0,45	2,29	0,43	1,26	0,18	1,08	0,19
85	21,57	12,66	24,74	3,29	11,70	2,11	0,56	2,34	0,30	1,37	0,29	0,82	0,12	0,71	0,13
86	21,62	15,03	29,75	3,86	14,04	2,76	0,68	3,00	0,41	1,76	0,34	1,03	0,15	0,95	0,16
87	21,67	11,21	21,35	2,82	9,91	1,77	0,50	2,12	0,27	1,13	0,23	0,71	0,10	0,63	0,11
88	21,71	12,32	24,35	3,23	11,89	2,01	0,60	2,48	0,34	1,53	0,31	0,87	0,13	0,85	0,13
89	21,75	11,41	22,28	3,00	10,77	2,05	0,56	2,16	0,32	1,49	0,30	0,94	0,14	0,81	0,17
90	21,80	11,39	23,72	3,08	11,63	2,20	0,61	2,36	0,31	1,53	0,29	0,89	0,14	0,88	0,14
91	21,84	11,76	23,07	3,18	11,53	2,06	0,59	2,39	0,32	1,53	0,31	0,92	0,14	0,86	0,14
92	21,89	12,39	24,77	3,32	12,09	2,24	0,64	2,63	0,34	1,58	0,33	0,98	0,14	0,86	0,16
93	21,93	11,13	21,55	2,85	10,01	1,78	0,56	2,15	0,25	1,31	0,25	0,76	0,11	0,65	0,12
94	21,99	23,51	45,59	5,97	21,60	4,14	1,02	4,56	0,59	2,59	0,53	1,45	0,22	1,31	0,23
95	22,03	25,01	49,39	6,39	23,73	4,41	1,09	4,69	0,64	2,79	0,57	1,68	0,27	1,45	0,27

(Continuação)

<b>GL-1109</b>	<b>Idade</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
96-HS2	24,19	12,19	24,34	3,21	11,32	2,03	0,57	2,46	0,32	1,51	0,29	0,92	0,14	0,79	0,14
97-HS2	24,42	11,20	21,85	3,00	10,39	1,95	0,53	2,18	0,31	1,35	0,27	0,84	0,11	0,68	0,12
98-HS2	24,65	17,55	34,69	4,60	16,29	3,27	0,81	3,40	0,43	2,03	0,38	1,17	0,20	1,01	0,19
99-HS2	24,77	16,00	30,78	4,08	14,83	2,68	0,76	3,21	0,41	1,88	0,38	1,02	0,16	0,88	0,17
100-HS2	24,90	22,96	44,44	5,81	21,01	4,04	1,02	4,41	0,55	2,59	0,50	1,42	0,20	1,33	0,22
101	25,02	28,11	53,91	7,06	25,48	4,94	1,18	5,06	0,67	3,19	0,63	1,72	0,27	1,57	0,31
102	25,15	21,94	41,83	5,53	19,96	3,58	0,95	4,20	0,51	2,32	0,46	1,30	0,20	1,11	0,20
103	25,27	15,09	30,53	3,88	14,32	2,59	0,66	2,96	0,37	1,72	0,34	1,00	0,15	0,89	0,14
104	25,40	25,81	49,86	6,70	24,19	4,72	1,16	4,93	0,67	2,93	0,61	1,79	0,28	1,48	0,32
105	25,52	19,63	37,34	5,08	17,89	3,48	0,82	3,54	0,50	2,21	0,50	1,28	0,24	1,16	0,25
106	25,64	26,36	50,14	6,66	23,57	4,31	1,01	4,98	0,64	2,93	0,60	1,61	0,27	1,47	0,28
107	25,77	19,65	38,31	5,11	18,05	3,12	0,90	3,66	0,50	2,28	0,44	1,26	0,20	1,24	0,20
108	25,89	21,65	40,45	5,41	19,67	3,40	0,85	4,09	0,48	2,32	0,46	1,20	0,19	1,15	0,20
109	26,02	22,28	42,83	5,61	20,86	3,64	0,94	4,29	0,54	2,43	0,50	1,34	0,20	1,19	0,20
110-HS3	29,03	11,96	22,38	2,99	10,68	2,13	0,54	2,08	0,27	1,26	0,26	0,75	0,12	0,66	0,12
111-HS3	29,24	14,94	28,21	3,90	13,77	2,60	0,69	2,75	0,37	1,63	0,33	0,95	0,14	0,86	0,15
112-HS3	29,41	21,50	41,38	5,50	20,02	3,61	0,94	3,96	0,52	2,37	0,49	1,33	0,21	1,25	0,21
113-HS3	29,58	11,63	21,35	2,94	10,34	1,96	0,53	2,03	0,27	1,31	0,27	0,74	0,11	0,71	0,13
114-HS3	29,75	12,66	24,61	3,27	11,98	2,11	0,50	2,35	0,29	1,37	0,28	0,79	0,12	0,67	0,13
115-HS3	29,92	19,16	37,16	4,79	18,13	3,33	0,82	3,47	0,41	2,02	0,40	1,15	0,17	0,98	0,18

(Continuação)

GL-1109	Idade	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
116	30,13	17,48	32,53	4,45	16,55	2,90	0,85	3,06	0,42	1,90	0,37	1,15	0,18	0,95	0,19
117	30,30	17,21	32,28	4,32	15,46	2,94	0,76	3,18	0,39	1,83	0,34	1,04	0,17	0,87	0,17
118	30,47	13,24	23,25	3,37	12,13	2,39	0,66	2,31	0,32	1,65	0,30	0,93	0,14	0,80	0,13
119	30,63	13,24	24,72	3,42	12,47	2,07	0,57	2,35	0,31	1,46	0,29	0,83	0,14	0,82	0,14
120	30,80	19,42	36,63	4,94	18,39	3,44	0,87	3,47	0,45	2,07	0,43	1,32	0,19	1,10	0,21
121	30,97	19,78	35,95	5,04	17,79	3,24	0,81	3,49	0,44	2,20	0,43	1,24	0,19	1,24	0,18
122-HS4	38,62	14,05	26,85	3,60	13,02	2,49	0,67	2,64	0,31	1,55	0,31	0,93	0,13	0,86	0,15
123-HS4	38,89	12,94	24,07	3,20	11,77	2,17	0,60	2,35	0,30	1,35	0,28	0,84	0,12	0,66	0,12
124-HS4	39,24	13,28	25,19	3,45	11,95	2,23	0,58	2,37	0,31	1,39	0,26	0,80	0,12	0,70	0,13
125-HS4	39,56	17,57	33,41	4,61	15,75	2,83	0,75	3,03	0,44	1,98	0,38	1,16	0,16	0,97	0,18
126-HS4	39,87	16,57	30,87	4,19	14,98	2,70	0,67	3,15	0,37	1,72	0,34	1,02	0,14	0,92	0,14
127-HS4	40,18	13,80	26,00	3,53	13,07	2,05	0,61	2,54	0,31	1,48	0,29	0,84	0,13	0,74	0,13
128-HS4	40,49	23,00	43,23	5,72	20,81	3,76	0,99	4,04	0,57	2,61	0,53	1,46	0,28	1,29	0,29
129-HS4	40,80	17,39	32,70	4,41	15,69	2,94	0,73	3,23	0,40	1,81	0,38	1,05	0,16	0,97	0,15
130-HS4	41,11	18,79	35,01	4,87	17,06	3,21	0,79	3,82	0,45	2,20	0,42	1,15	0,17	1,17	0,17
131-HS4	41,42	15,37	29,49	4,06	14,44	2,58	0,67	2,74	0,36	1,78	0,32	1,02	0,15	0,89	0,16
132-HS4	41,78	19,27	36,40	4,83	17,89	3,38	0,76	3,67	0,43	2,01	0,41	1,10	0,19	1,12	0,19

### 6.3 RESULTADOS OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF)

A seguir são apresentados os gráficos das análises semi-quantitativas dos elementos maiores (Ca, Fe, Ti, Al e K) e razões (Fe/Ca, Ti/Ca, Al/Si, Al/Fe e Fe/K), nas figuras 11 e 12, respectivamente, ao longo do testemunho sedimentar GL-1109. A unidade é expressa em cps (contagens por segundo) e as idades estão calibradas em mil anos (AP).

Na figura 11, o Ca apresenta a maior variabilidade em cps, alcançando sua maior contagem dentro do MIS 1, no Holoceno médio (~ 160000 cps) e sua menor contagem no MIS 2, próximo ao pico máximo do UMG (~ 40000 cps). Nos eventos *Heinrich* (HS), as contagens mostram valores reduzidos com aumento em seguida. Essa característica é bem observada na transição do período Glacial com início do Interglacial. Há uma correlação oposta entre as contagens de Ca e Fe em todo o testemunho analisado. O Fe apresenta maiores contagens ao longo do MIS 2 ao passo que suas contagens reduzem na direção ao topo do testemunho, ratificado com queda brusca em seus valores na transição para o MIS 1. A maior contagem é notado próximo dos 35 mil anos (~ 120000 cps) seguido de forte queda nas suas contagens. O comportamento similar ao Fe é apresentado pelo Ti, que também é um componente siliciclástico do sedimento. Este desacoplamento observado entre o Ca e Fe (e Ti) é destacado na literatura devido ao Fe (e Ti) ser um elemento terrígeno abundante nas rochas crustais (ARZ et al., 1998; JANSEN et al., 1998) enquanto que o Ca é relacionado ao sistema carbonato marinho ou pode representar o carbonato contido no sedimento (PETERSON et al., 2000; BOZZANO et al., 2002). Isto indica que contagens maiores de Fe tem relação com aporte maior de material sedimentar nas bacias durante o MIS 2 e, também, efeitos de diluição do carbonato.

A Si está comumente presente em grãos de quartzo dos sedimentos marinhos (MOORE; DENNEN, 1970). Suas maiores contagens encontram-se no Glacial, com picos próximos ao UMG (~ 22000 cps). Na verdade, é notado que a transição entre o MIS 2 e MIS 1 as contagens deste elemento sofrem uma brusca queda (de ~ 35000 para ~ 12000 cps) e em seguida, já no MIS 1, suas contagens sobem ligeiramente, mas com contagens inferiores em comparação com valores em direção a base do testemunho.

O comportamento do Al é bem parecido com a Si e está associado aos sedimento finos com argilominerais (BISCAYE, 1965), especialmente a minerais produtos do intemperismo químico sob condições úmidas, em particular com a caulinita (BONATTI; GARTNER, 1973).

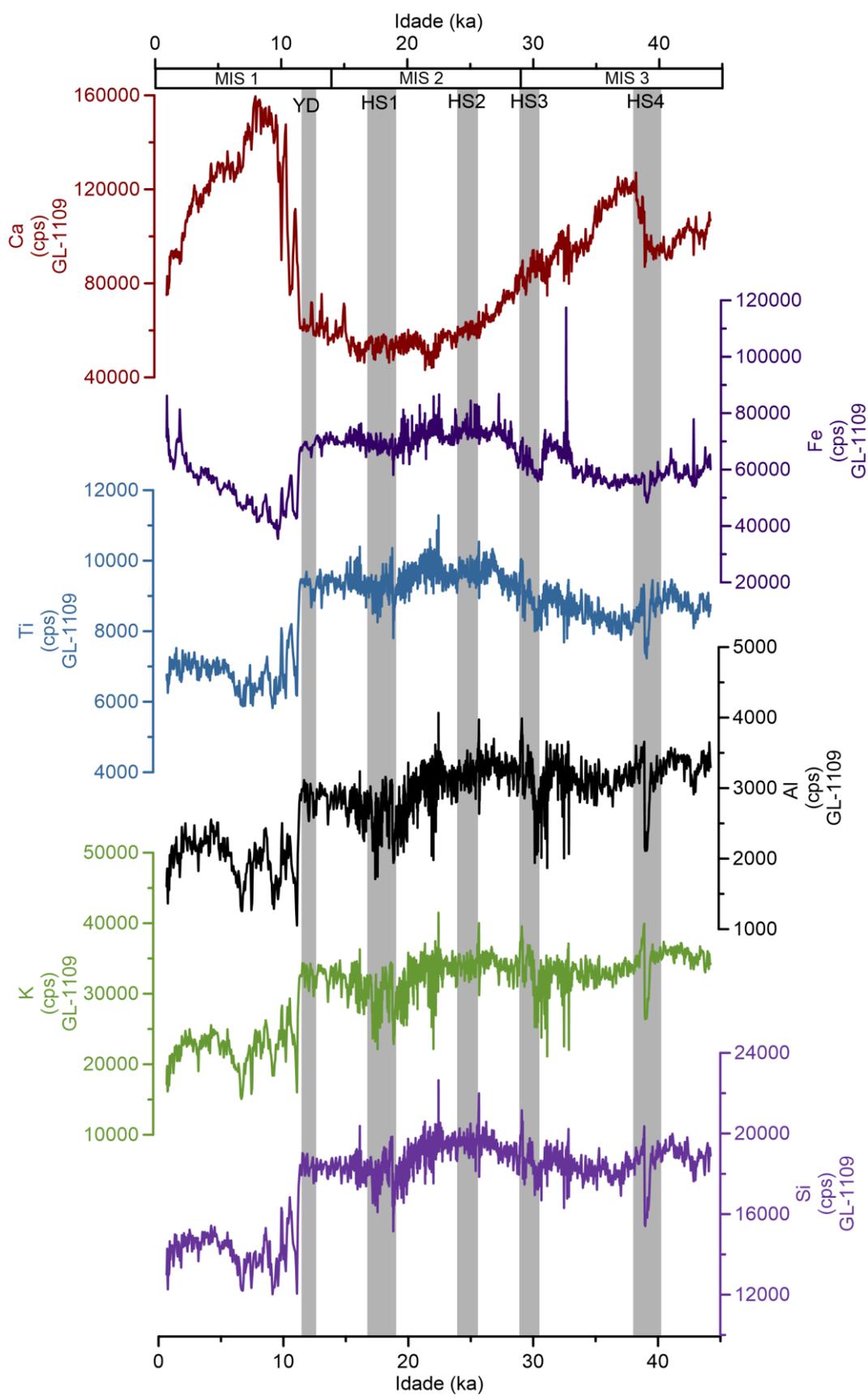
O K, assim como o Al, também é avaliado como um indicador de intemperismo continental (condições úmidas) na bacia de drenagem. Por isso, seu comportamento é similar ao Al. As maiores contagens, ou seja, o período mais úmido, é observado no período glacial com queda

significativa na passagem entre o Glacial (MIS 2) e o Interglacial (MIS 1). A retomada de contagens mais altas é observada ao longo do Holoceno médio,

No geral, a passagem do MIS 2 para o MIS 1 (Interglacial) é definido na figura 11 é marcado por uma queda acentuada nos valores dos elementos Fe, Ti, Al, K e Si. Inversamente a isto, o Ca mostra uma forte subida em suas contagens o que indica uma relação anti-fásica entre estes elementos. Os primeiros mais presentes nas rochas continentais e o segundo mais presente no ambiente marinho. No limite entre o Holoceno inferior e o médio (~ 8,2 mil anos AP) as contagens desses elementos voltam a crescer ao passo que o Ca decresce..

No HS4, os elementos Fe, Ti, Al, K e Si apresentam valores altos e baixos (alta variabilidade), enquanto que os valores de Ca mostra queda na passagem do HS4 em direção a base do testemunho.

A passagem do MIS 2 para o MIS 3 (direção à base do testemunho) evidencia condições mais úmidas durante o último glacial mostrado pela ligeira redução nas contagens dos elementos Fe, Ti, Al, K e Si. No entanto, condições mais úmidas no MIS 3 em relação ao MIS 1 é notado. O que diferencia o sinal do Ca no MIS 2 (contagens reduzidas) para o MIS 3 talvez seja o fluxo do sedimento transportado para as bacias, uma vez que a Plataforma continental não estava tão exposta (MIS 3) quando no ápice do UMG.

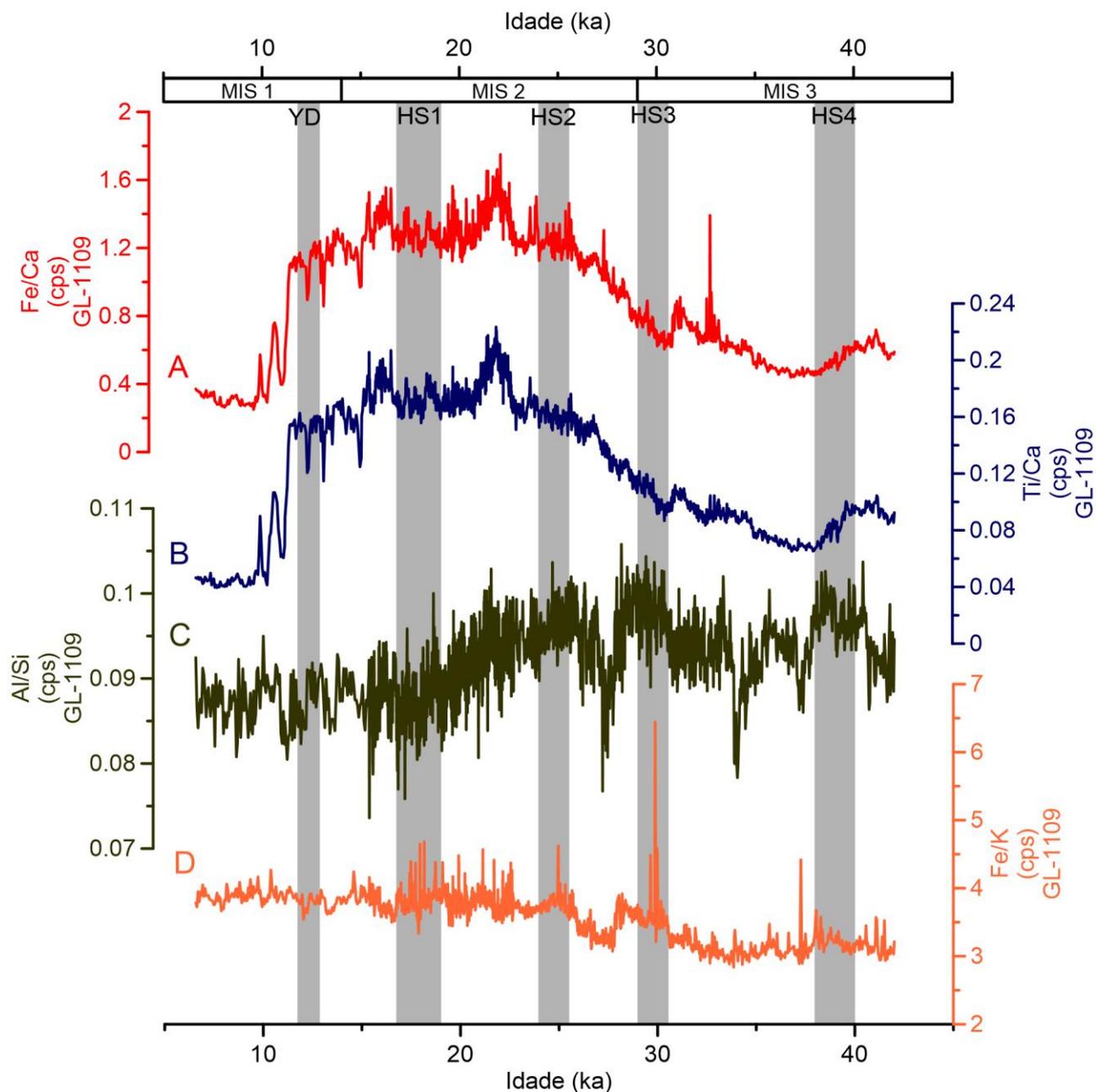


**Figura 11** – Elementos maiores Ca, Fe, Ti, Al, i e Si, em cps, do testemunho sedimentar GL-1109 obtidos pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF core scanner). As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.

Na figura 12, as análises semi-quantitativas obtidas pela Fluorescência de Raios-X (XRF) apresentam maiores contagens ao longo do último período glacial. Isto é bem notado entre as razões Fe/Ca e Ti/Ca. Na literatura essas razões são descritas por Govin et al., (2012) e respondem positivamente aos regimes de chuvas no continente devido a intensificação do transporte de material terrígeno. Fe e Ti são componentes abundantes das rochas crustais, enquanto que o Ca está presente no sistema carbonático marinho e, também, no carbonado contido no sedimento. Além disso, o nível do mar baixo expondo a plataforma continental deve ter facilitado a entrada de material continental no talude. Na passagem para o Interglacial (MIS 1), as contagens para essas razões caem bruscamente, ao passo que o mar avança concomitantemente com a expansão da vegetação continental. Essas características somado com a desintensificação dos SMAS podem ter impedido maior aporte terrígeno até o talude continental.

A razão Al/Si é descritas por Govin et al., (2012) como refletores da entrada de material continental altamente intemperizado. Nota-se que as maiores contagens desta razão estão associados aos eventos abruptos. Valores decrescem em direção ao topo do testemunho (Interglacial). Valores crescentes desta razão indicam condições úmidas na bacia de drenagem.

As razões Fe/K também expressam condições de alta umidade da região adjacente à bacia. O comportamento desta razão é distinta se comparado com a razão Al/Si, exceto as maiores contagens estarem associadas aos eventos abruptos. Valores crescem em direção ao topo do testemunho (Interglacial). Na base do testemunho os valores são mais baixos e podem estar indicando presença de material rico em  $K^+$  ou illita, típico de clima mais frio.



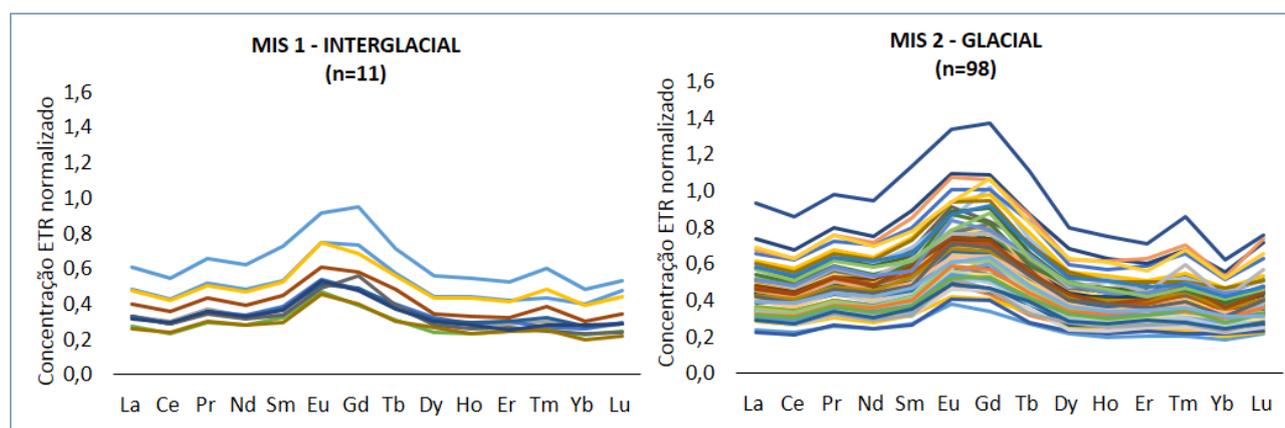
**Figura 12** - Razões (A) Fe/Ca, (B) Ti/Ca, (C) Al/Si e (D) Fe/K, em cps, do testemunho sedimentar GL-1109 obtidos pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*). As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.

## 6.4 DISCUSSÃO

### 6.4.1 Padrão de distribuição dos Elementos Terras Raras

As Figuras 13 e 14 apresentam a distribuição dos Elementos Terras Raras no testemunho sedimentar GL-1109 durante os eventos abruptos ao longo dos últimos 45.000 anos. Em todos os espectros observados há um enriquecimento em ETRM sobre os ETRL e ETRP. Nesta situação, o Eu e Gd são os elementos que apresentam maiores concentrações em relação aos demais. O Tm apresenta leve enriquecimento durante o evento Heinrich Estadial 4 (HS4), no entanto isto pode ser apenas um viés analítico. O padrão de comportamento dos ETR é bem similar ao longo dos eventos destacados e isto ratifica, sobretudo, que a origem do material deve-se a uma única fonte.

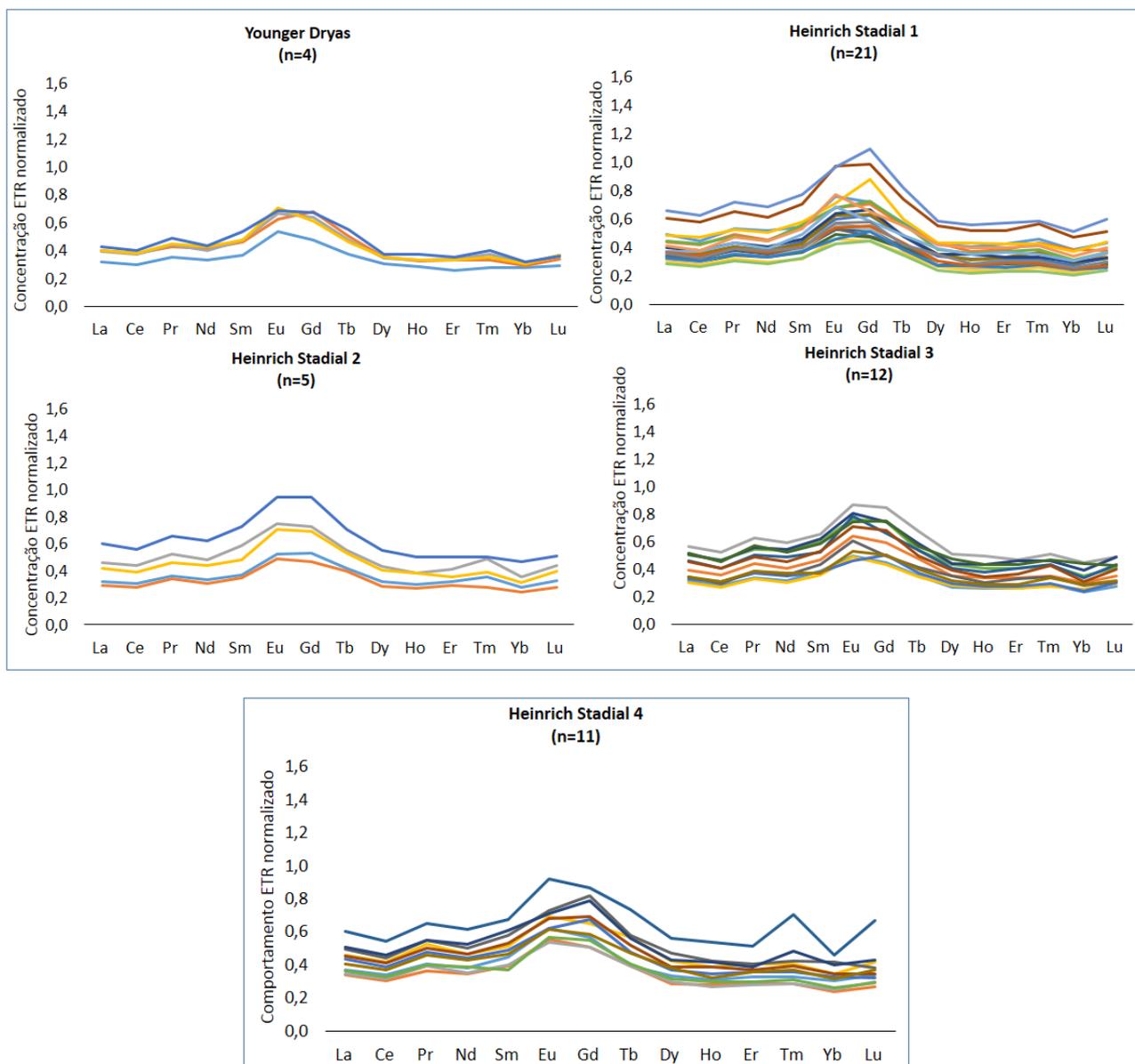
As concentrações dos ETR durante o último período glacial (MIS 2) é superior as concentrações encontradas no Interglacial (MIS 1). O último período glacial é marcado por episódios de eventos abruptos com elevada taxa de intemperismo e erosão nas rochas continentais, e consequente transporte de material pela bacia de drenagem. Estas características também foram facilitadas pela exposição da plataforma com o nível do mar baixo. Cruz et al. (2005) qualifica a precipitação do verão austral sobre o sudeste da América do Sul ligada, principalmente, à expansão do SMAS. Essa expansão favoreceu o deslocamento para Sul da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e intensificou a Zona de Convergência do Atlântico Sul.



**Figura 13** - Padrão de comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS) para o MIS 1 – Interglacial/Holoceno e MIS 2 – GLACIAL, analisados no testemunho GL-1109, coletado na Bacia de Santos (SP). O elemento Pm não está incluído no espectro devido a sua instabilidade natural. O “n” refere-se ao número de amostras analisadas. Cada linha em cores diferentes expressam uma amostra analisada.

O comportamento dos ETR durante os eventos HS são similares sendo que o HS1 (14,9 e 19 mil anos AP) apresenta a soma das concentrações dos Elementos Terras Raras (122,7 mg.kg<sup>-1</sup>) superiores aos outros eventos HS (Tabela 5). Essas concentrações são maiores que as encontradas

durante o Interglacial (MIS 1). O HS1 teve forte impacto nos padrões de vegetação, não só em altas latitudes do Hemisfério Norte, mas também nas regiões tropicais ao redor do Oceano Atlântico (HANDIANI et al., 2012) devido a intensificação do SMAS na região deste estudo (HUGHEN et al., 2004; MENVIEL et al., 2008). A vegetação escassa e as bacias de drenagens desprotegidas também contribuíram para aumento no transporte de material continental até o talude.



**Figura 14** - Padrão de comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS) para os eventos HS no testemunho GL-1109 ao longo dos últimos 45.000 anos calibrados no presente. O elemento Pm não está incluído no espectro devido a sua instabilidade natural. O “n” refere-se ao número de amostras analisadas.

A média da soma das concentrações dos ETR para os eventos HS apresentam o mesmo padrão que os dados para o MIS 2, exceto durante o *Younger Dryas*. Isto está de acordo, uma vez que esses eventos estão associados com mudanças climáticas abruptas características da última deglaciação (BOND et al., 1993; BROECKER et al., 1994).

#### 6.4.2 Grau de fracionamento dos Elementos Terras Raras

O grau de fracionamento imposto durante os processos petrogenético pode ser avaliado pela razão da concentração normalizada de um ETRL e um ETRP ou ETRM. Por exemplo,  $(La/Lu)_{PAAS}$  ou  $(La/Yb)_{PAAS}$ , sendo que quanto maior for a diferença em relação a unidade, maior é o grau de fracionamento.

A concentração total dos ETR ( $\Sigma ETR$ , soma de La a Lu) variou entre 21,3 e 168,8  $mg.kg^{-1}$ . A média dos somatórios das concentrações dos ETR é maior durante o MIS 2 (77,8  $mg.kg^{-1}$ ) do que no MIS 1 (67,3  $mg.kg^{-1}$ ). Entretanto, os valores de concentração dos ETR máximo e mínimo encontrado é durante o Glacial (168,8  $mg.kg^{-1}$  e 42,8  $mg.kg^{-1}$ ). Valores máximos e mínimos encontrados durante o período glacial deve ser explicado não só pelo aumento do aporte de material terrígeno na bacia de estudo, mas também pelo fator da dissolução do carbonato marinho presente na coluna d'água e que foi carregado junto com material detrítico.

A concentração dos ETRL é sempre maior que os ETRM e ETRP - tanto para MIS 1 quanto para MIS 2, e os eventos climáticos descritos. A razão entre o somatório dos ETRL e ETRP confirma e isto significa que a proveniência desse material pertence, provavelmente a uma única fonte.

A média do somatório das concentrações de ETR é maior durante o período glacial (MIS 2) do que no interglacial (MIS 1). Nos eventos HS essa média também é maior comparado ao MIS 1 apresentando o HS4 com a maior média (78,5  $mg.kg^{-1}$ ).

Os ETR quando normalizados (*paas*) apresentam um leve enriquecimento em ETRL em relação aos ETRP e um enriquecimento em ETRM em relação aos demais como indicado pelas razões La/Yb e La/Gd (Tabela 5). Esse padrão de distribuição é outro indicativo de origem comum do material.

**Tabela 5 - Concentrações (mg.kg<sup>-1</sup>) mínima (Min), máxima (Max) e média dos ETR, somatório das concentrações (mg.kg<sup>-1</sup>), razões La/Yb, La/Gd e Yb/Sm normalizadas pelo PAAS (Post-Archean Australian Shale) e anomalias do Ce e Eu de acordo Taylor e McLennan (1985). D.P. indica o desvio padrão**

	MIS 1 - INTERGLACIAL (n=11)				MIS 2 - GLACIAL (n=98)				<i>Younger Dryas</i> (n=4)			
	Min	Max	Média	D.P.	Min	Max	Média	D.P.	Min	Max	Média	D.P.
La	9,80	23,10	14,30	3,86	8,60	35,70	16,40	4,49	14,90	16,30	15,40	0,49
Ce	18,70	43,20	26,60	7,10	16,90	68,60	32,10	8,58	29,90	32,00	30,50	0,88
Pr	2,60	5,80	3,60	0,92	2,30	8,60	4,20	1,09	3,80	4,30	4,00	0,21
Nd	9,50	21,00	12,80	3,40	8,20	32,00	15,10	4,05	13,60	14,80	14,20	0,45
Sm	1,60	4,00	2,30	0,68	1,50	6,30	2,80	0,79	2,60	3,00	2,70	0,16
Eu	0,50	1,00	0,60	0,15	0,40	1,40	0,70	0,18	0,70	0,80	0,70	0,03
Gd	1,80	4,40	2,60	0,74	1,60	6,40	3,20	0,84	2,90	3,20	3,00	0,13
Tb	0,20	0,60	0,30	0,09	0,20	0,90	0,40	0,11	0,40	0,40	0,40	0,03
Dy	1,10	2,60	1,60	0,42	1,00	3,70	1,90	0,48	1,60	1,80	1,70	0,06
Ho	0,20	0,50	0,30	0,09	0,20	0,70	0,40	0,10	0,30	0,40	0,30	0,02
Er	0,70	1,50	0,90	0,24	0,60	2,00	1,10	0,26	0,90	1,00	1,00	0,02
Tm	0,10	0,20	0,10	0,04	0,10	0,30	0,20	0,05	0,10	0,20	0,10	0,01
Yb	0,50	1,40	0,80	0,24	0,50	1,70	0,90	0,23	0,80	0,90	0,90	0,03
Lu	0,10	0,20	0,10	0,04	0,10	0,30	0,20	0,05	0,10	0,20	0,20	0,00
∑ETR	48,10	109,70	67,30	18,00	21,30	168,80	78,90	21,88	73,20	79,00	75,10	2,30
∑ETRL	40,90	93,20	57,30	15,28	18,20	144,80	67,30	18,76	62,40	67,40	64,20	1,94
∑ETRM	5,50	12,60	7,60	2,06	2,40	18,70	8,90	2,45	8,20	9,00	8,50	0,31
∑ETRP	1,70	3,90	2,40	0,66	0,70	5,20	2,70	0,70	2,40	2,60	2,50	0,08
∑ETRL/∑ETRP	23,00	25,90	24,10	0,87	20,10	27,90	25,00	1,70	25,00	26,50	26,00	0,57
(La/Yb) PAAS	1,20	1,40	1,26	0,01	0,95	1,51	1,28	0,02	1,24	1,37	1,32	0,01
(La/Gd) PAAS	0,60	0,70	0,66	0,07	0,55	0,73	0,63	0,07	0,59	0,66	0,62	0,08
(Yb/Sm) PAAS	0,70	0,80	0,71	0,07	0,54	0,88	0,67	0,11	0,60	0,66	0,64	0,05
Ce/Ce*	0,80	0,90	0,85	0,03	0,86	0,94	0,89	0,04	0,88	0,91	0,89	0,03
Eu/Eu*	1,10	1,30	1,22	0,04	0,98	1,32	1,16	0,06	1,09	1,30	1,19	0,02

Tabela 5: continuação

	Heinrich Estadial 1 (n=21)				Heinrich Estadial 2 (n=5)			
	Min	Max	Média	D.P.	Min	Max	Média	D.P.
La	10,90	25,30	15,20	3,59	11,20	23,00	16,00	4,20
Ce	21,00	49,70	30,00	7,23	21,90	44,40	31,20	8,03
Pr	2,70	6,40	3,90	0,90	3,00	5,80	4,10	1,02
Nd	9,80	23,40	13,00	3,32	10,40	21,00	14,80	3,80
Sm	1,80	4,30	2,60	0,64	1,90	4,00	2,80	0,79
Eu	0,50	1,10	0,70	0,16	0,50	1,00	0,70	0,18
Gd	2,10	5,10	3,00	0,79	2,20	4,40	3,10	0,78
Tb	0,30	0,60	0,40	0,09	0,30	0,50	0,40	0,09
Dy	1,10	2,80	1,70	0,42	1,30	2,60	1,90	0,43
Ho	0,20	0,60	0,30	0,09	0,30	0,50	0,40	0,08
Er	0,70	1,60	1,00	0,24	0,80	1,40	1,10	0,21
Tm	0,10	0,20	0,10	0,04	0,10	0,20	0,20	0,03
Yb	0,60	1,40	0,90	0,22	0,70	1,30	0,90	0,22
Lu	0,10	0,30	0,20	0,04	0,10	0,20	0,20	0,04
$\Sigma$ ETR	51,90	122,70	73,80	17,70	54,80	110,50	77,70	19,90
$\Sigma$ ETRL	44,50	104,70	63,10	15,01	46,40	94,20	66,10	17,10
$\Sigma$ ETRM	5,70	13,80	8,30	32,07	6,30	12,60	8,90	2,26
$\Sigma$ ETRP	1,70	4,10	2,50	0,63	2,00	3,70	2,70	0,57
$\Sigma$ ETRL/ $\Sigma$ ETRP	23,10	27,90	25,70	1,08	22,30	25,70	24,20	1,31
(La/Yb) PAAS	1,13	1,43	1,32	0,02	1,14	1,35	1,25	0,07
(La/Gd) PAAS	0,55	0,71	0,63	0,08	0,60	0,64	0,62	0,01
(Yb/Sm) PAAS	0,56	0,71	0,65	0,07	0,61	0,77	0,67	0,06
Ce/Ce*	0,86	0,93	0,90	0,04	0,87	0,90	0,88	0,01
Eu/Eu*	0,98	1,31	1,15	0,04	1,12	1,21	1,17	0,03

Tabela 5: continuação

	Heinrich Estadial 3 (n=12)				Heinrich Estadial 4 (n=11)			
	Min	Max	Média	D.P.	Min	Max	Média	D.V.
La	11,60	21,50	16,00	3,33	12,90	23,00	16,50	2,93
Ce	21,30	41,40	30,00	6,52	24,10	43,20	31,20	5,47
Pr	2,90	5,50	4,10	0,84	3,20	5,70	4,20	0,72
Nd	10,30	20,00	14,80	3,19	11,80	20,80	15,10	2,61
Sm	2,00	3,60	2,70	0,57	2,10	3,80	2,80	0,51
Eu	0,50	0,90	0,70	0,15	0,60	1,00	0,70	0,11
Gd	2,00	4,00	2,90	0,62	2,40	4,00	3,10	0,56
Tb	0,30	0,50	0,40	0,08	0,30	0,60	0,40	0,08
Dy	1,30	2,40	1,80	0,35	1,30	2,60	1,80	0,36
Ho	0,30	0,50	0,30	0,07	0,30	0,50	0,40	0,08
Er	0,70	1,30	1,00	0,21	0,80	1,50	1,00	0,18
Tm	0,10	0,20	0,20	0,03	0,10	0,30	0,20	0,05
Yb	0,70	1,30	0,90	0,19	0,70	1,30	0,90	0,19
Lu	0,10	0,20	0,20	0,03	0,10	0,30	0,20	0,05
$\Sigma$ ETR	54,30	103,30	76,00	16,10	60,80	108,60	78,50	13,82
$\Sigma$ ETRL	46,30	88,40	64,90	13,90	52,00	92,80	67,10	11,70
$\Sigma$ ETRM	6,10	11,40	8,40	1,70	6,80	12,00	8,70	1,60
$\Sigma$ ETRP	1,90	3,50	2,60	0,50	2,90	3,90	2,60	0,50
$\Sigma$ ETRL/ $\Sigma$ ETRP	22,60	27,50	25,00	1,30	24,00	26,70	25,40	0,90
(La/Yb) PAAS	1,20	1,50	1,30	0,09	1,20	1,40	1,30	0,07
(La/Gd) PAAS	0,70	0,70	0,70	0,02	0,60	0,70	0,70	0,03
(Yb/Sm) PAAS	0,60	0,80	0,70	0,02	0,60	0,70	0,70	0,03
Ce/Ce*	7,50	8,60	8,10	0,26	0,80	0,90	0,90	0,01
Eu/Eu*	1,04	1,33	1,19	0,02	1,01	1,24	1,15	0,08

## 6.5 ANÁLISE DOS ELEMENTOS MAIORES POR ESPECTROMETRIA DE MASSA (ICP-MS)

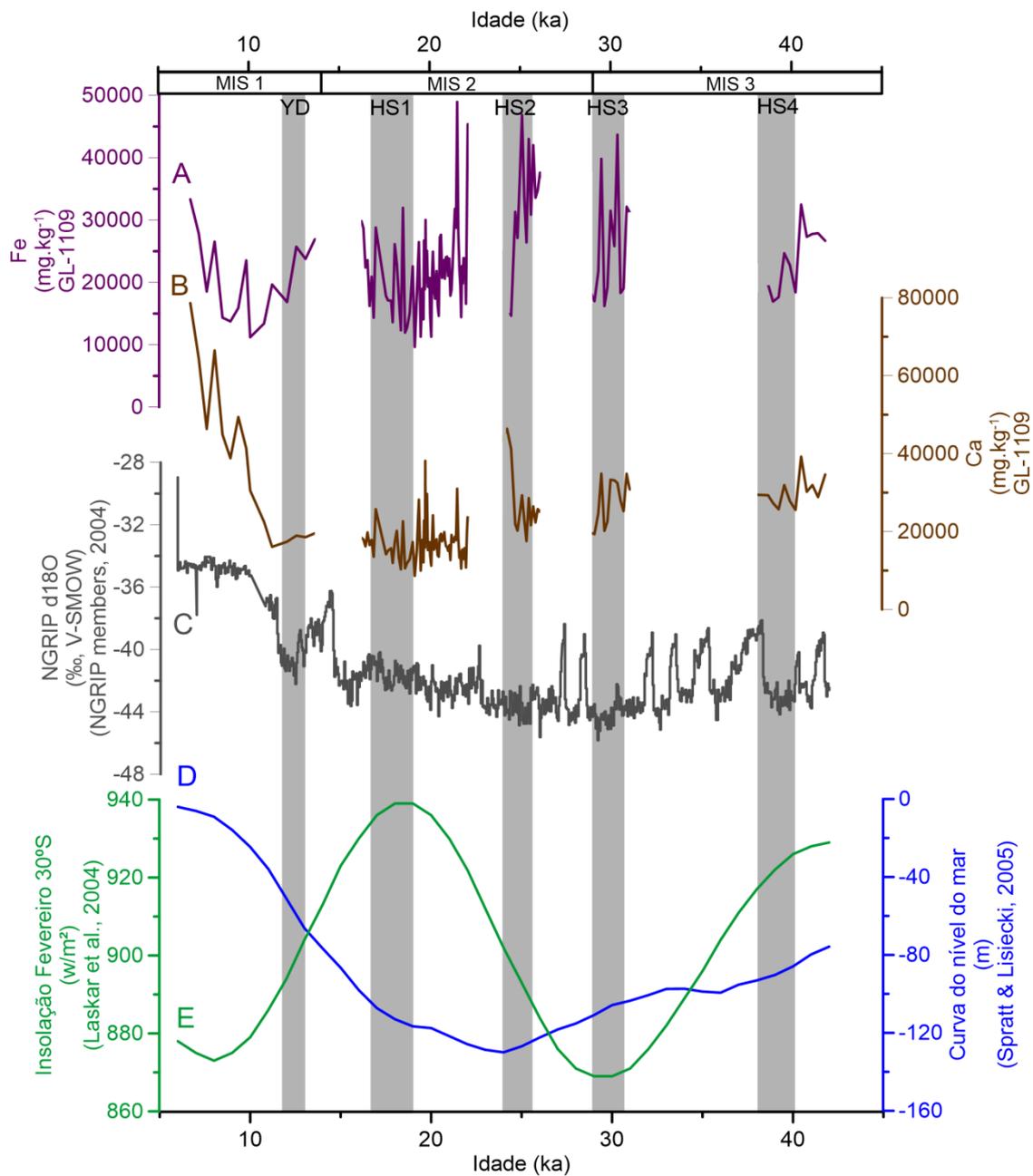
A Figura 15 apresenta os elementos Ca e Fe, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , analisados por Espectrometria de massa (ICP-MS) com destaque aos eventos abruptos que estão registrados no testemunho sedimentar GL-1109. Além disso, a série isotópica de  $\text{d18O}$  do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), a curva do nível do mar (SPRATT; LISIECKI, 2015) para discorrer sobre os períodos de nível de mar regressivo ou transgressivo e a influência dos parâmetros de Milankovitch a latitude  $30^{\circ}\text{S}$  para o mês de fevereiro (LASKAR et al., 2004).

O comportamento dos elementos Ca, Fe e Ti é correlacionado com os resultados obtidos pela técnica do XRF (apresentado no capítulo 6.3 deste estudo). A tabela 6 apresenta a concentração máxima, mínima e média desses elementos maiores. O Ca ( $78646 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) apresenta suas maiores concentrações durante MIS 1, enquanto que as maiores concentrações de Fe ( $38148 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) foram observadas durante o MIS 2, conforme é apresentado na Figura 15. Há um acoplamento entre os resultados do Ca com a curva de nível do mar. Concentrações elevadas de Fe são observados durante o MIS 2 - Glacial. As concentrações de Fe e Ti são maiores no MIS 2 ( $48948 \text{ mg.kg}^{-1}$  e  $38599 \text{ mg.kg}^{-1}$ , respectivamente). O Ti apresenta também sua menor concentração ( $9774 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) dentro do MIS 2 próximo a 22 mil anos, dentro da fase de pico máximo de sedimentação, no UMG (Figura 16). As variações apresentadas pelo Ca e Fe (e Ti) ao longo do testemunho é ratificado pelos parâmetros analisados abaixo. Concentrações menores de Ca durante o último período glacial devido ao aporte terrígeno maior contribuído pelo mar regressivo (plataforma exposta) e aumento do fluxo de chuvas na região. Isto também é concordante aos valores de NGRIP tendendo a crescer em direção ao topo do testemunho (MIS 1).

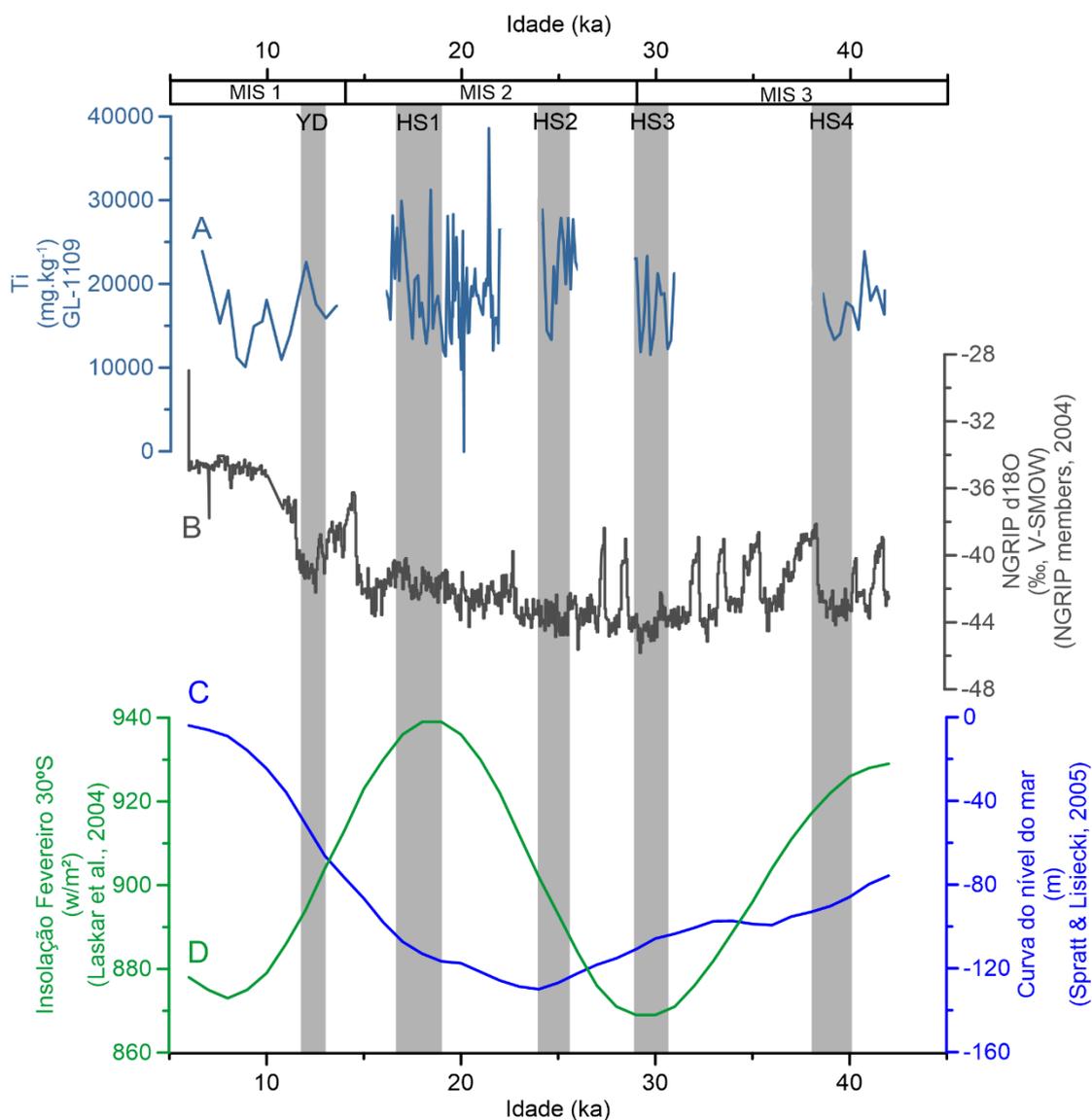
A razão Fe/Ca é maior durante o MIS 2 e variou de 0,5 a 1,9, enquanto que durante o MIS 1 variou de 0,3 a 0,6, conforme ilustrado na Figura 17. A razão Ti/Ca (Figura 18) também é maior durante o MIS 2 e variou de 0,2 a 0,6 enquanto que durante o MIS 1 variou de 0,3 a 0,6. Os valores mínimo, máximo e médio para os elementos supracitados encontram-se na Tabela 6 e distribuídos ao longo dos eventos climáticos destacados nesse trabalho.

As concentrações Fe e Ti são altas durante o YD e decrescem ao passo que se encaminham para o Interglacial. Opostamente a isto apresenta-se o Ca. O mesmo acontece claramente com as razões Fe/Ca e Ti/Ca. Essa tendência é repetida observando todos os eventos HS. Note que para quase todos os eventos HS (exceto HS3) há correlações com a série isotópica da Groenlândia (NGRIP) no sentido de queda abrupta de temperatura. Esses períodos mais frios no Atlântico Norte reduzem a TSM e refletem nas regiões tropicais (este estudo) como a intensificação do SMAS devido ao deslocamento da ZCIT para sul. Maior umidade e transporte do material terrígeno até as bacias sedimentares.

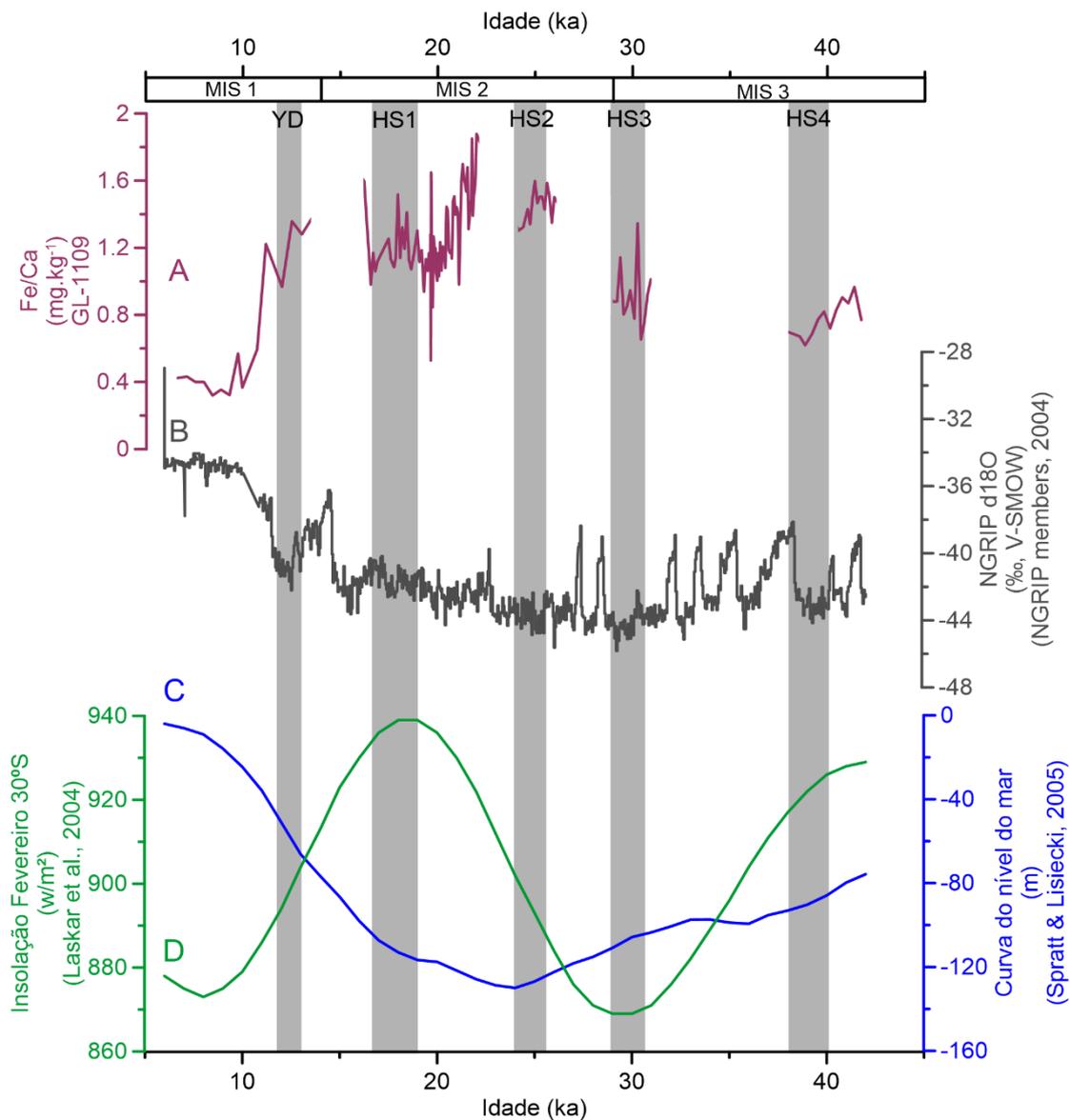
Para Govin et al. (2012), as razões Fe/Ca e Ti/Ca são proxies confiáveis para a reconstrução do aporte de material terrígeno por precipitação. Valores maiores dessas razões – conforme notado no período glacial – indicam a entrada de material continental em detrimento ao marinho.



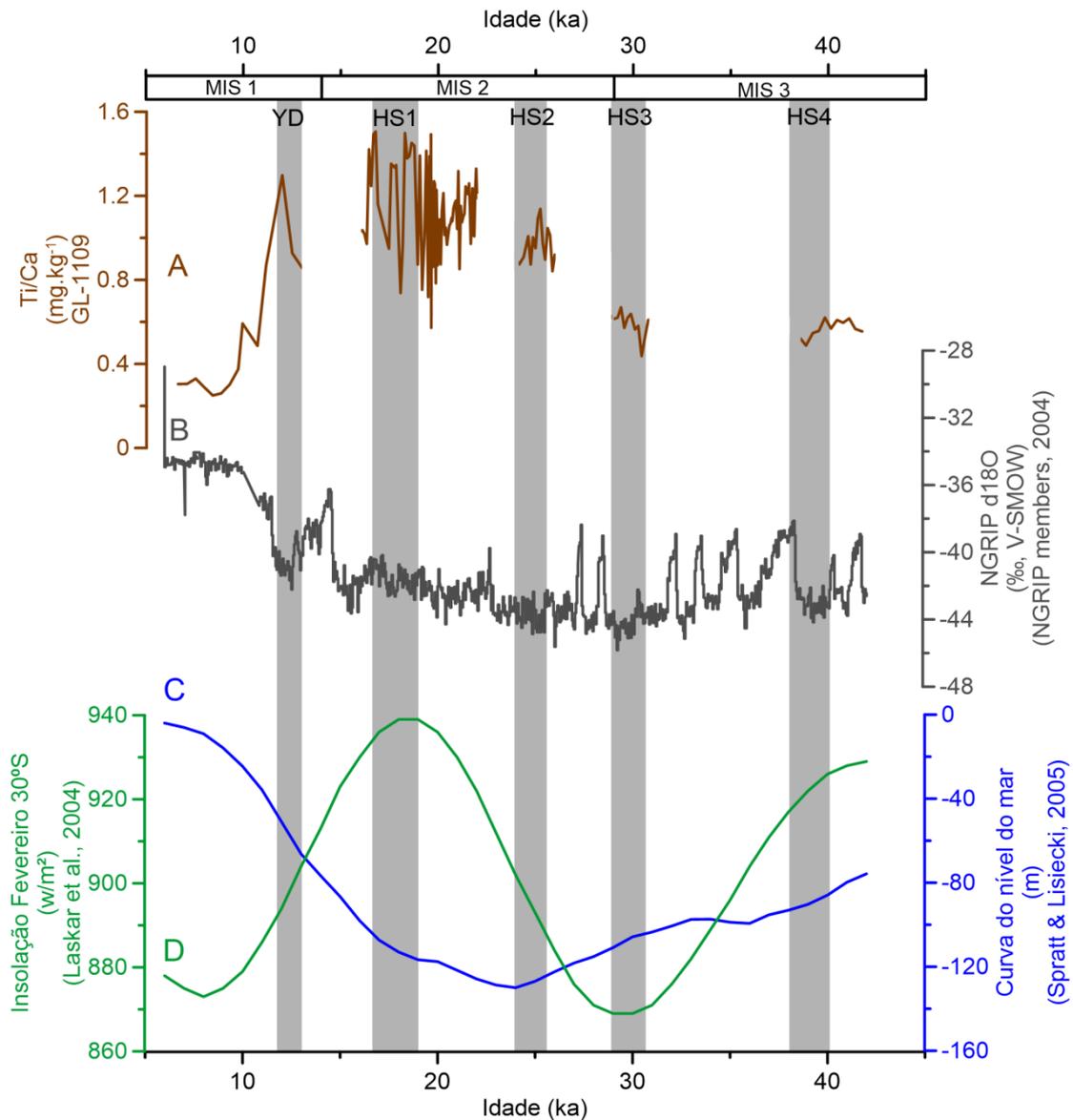
**Figura 15** - Elementos maiores (A) Ca e (B) Fe, em mg.kg<sup>-1</sup>, do testemunho sedimentar GL-1109 obtidos pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) com os parâmetros: (C) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (D) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (E) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.



**Figura 16** - Elemento (A) Ti, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) com os parâmetros: (B) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (C) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (D) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.



**Figura 17** – Razão (A) Fe/Ca do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) com os parâmetros: (B) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (C) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (D) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.



**Figura 18** – Razão (A) Ti/Ca do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Espectrometria de massa (ICP-MS) e os parâmetros: (B) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (C) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (D) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.

**Tabela 6 - Sumário das concentrações máximo, mínimo e médio dos elementos maiores com eventos abruptos registrados ao longo dos últimos 45 mil anos. A letra "n" indica o número de amostras analisadas. D.P. indica o desvio padrão. As concentrações estão expressas em mg.kg<sup>-1</sup>.**

<b>MIS 1 - INTERGLACIAL (n=11)</b>					<b>Younger dryas (n=4)</b>				<b>Heinrich Estadial 1 (n=21)</b>			
	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>D.P.</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>D.P.</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>D.P.</b>
<b>Ca</b>	<b>45403</b>	<b>78646</b>	<b>45403</b>	<b>18062</b>	<b>17414</b>	<b>19550</b>	<b>18620</b>	<b>780</b>	<b>18419</b>	<b>27188</b>	<b>19559</b>	<b>3844</b>
<b>Ti</b>	<b>13996</b>	<b>23911</b>	<b>15714</b>	<b>4032</b>	<b>22604</b>	<b>17314</b>	<b>18351</b>	<b>2536</b>	<b>13334</b>	<b>19385</b>	<b>14650</b>	<b>5227</b>
<b>Fe</b>	<b>33320</b>	<b>19658</b>	<b>19815</b>	<b>6771</b>	<b>16847</b>	<b>26883</b>	<b>23306</b>	<b>3891</b>	<b>24618</b>	<b>36657</b>	<b>24545</b>	<b>6099</b>
<b>MIS 2 - GLACIAL (n=98)</b>					<b>Heinrich Estadial 2 (n=5)</b>				<b>Heinrich Estadial 3 (n=12)</b>			
	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>D.P.</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>D.P.</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>D.P.</b>
<b>Ca</b>	<b>19494</b>	<b>23376</b>	<b>17929</b>	<b>5009</b>	<b>18419</b>	<b>27188</b>	<b>19559</b>	<b>3592</b>	<b>16714</b>	<b>26304</b>	<b>28300</b>	<b>5471</b>
<b>Ti</b>	<b>9774</b>	<b>9644</b>	<b>8641</b>	<b>5015</b>	<b>13334</b>	<b>19385</b>	<b>14650</b>	<b>4348</b>	<b>11543</b>	<b>16207</b>	<b>19337</b>	<b>3972</b>
<b>Fe</b>	<b>38599</b>	<b>48948</b>	<b>38148</b>	<b>7850</b>	<b>24618</b>	<b>36657</b>	<b>24545</b>	<b>6335</b>	<b>23340</b>	<b>43682</b>	<b>34863</b>	<b>8882</b>
					<b>Heinrich Estadial 4 (n=11)</b>							
	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>D.P.</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>D.P.</b>				
<b>Ca</b>	<b>17216</b>	<b>23842</b>	<b>30236</b>	<b>3879</b>								
<b>Ti</b>	<b>13325</b>	<b>16930</b>	<b>25563</b>	<b>2902</b>								
<b>Fe</b>	<b>23898</b>	<b>32501</b>	<b>39240</b>	<b>4880</b>								

## 6.6 ANÁLISE DOS ELEMENTOS MAIORES E SUAS RAZÕES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF)

A Figura 19 apresenta os elementos Ca e Fe, em Contagens por segundo (cps), analisados por Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*) com destaque aos eventos abruptos registrados no testemunho sedimentar GL-1109. Além disso, a curva do nível do mar (SPRATT; LISIECKI, 2005) para discorrer sobre os períodos de nível de mar regressivo ou transgressivo e a influência dos parâmetros de Milankovitch a latitude 30°S para o mês de fevereiro (LASKAR et al., 2004).

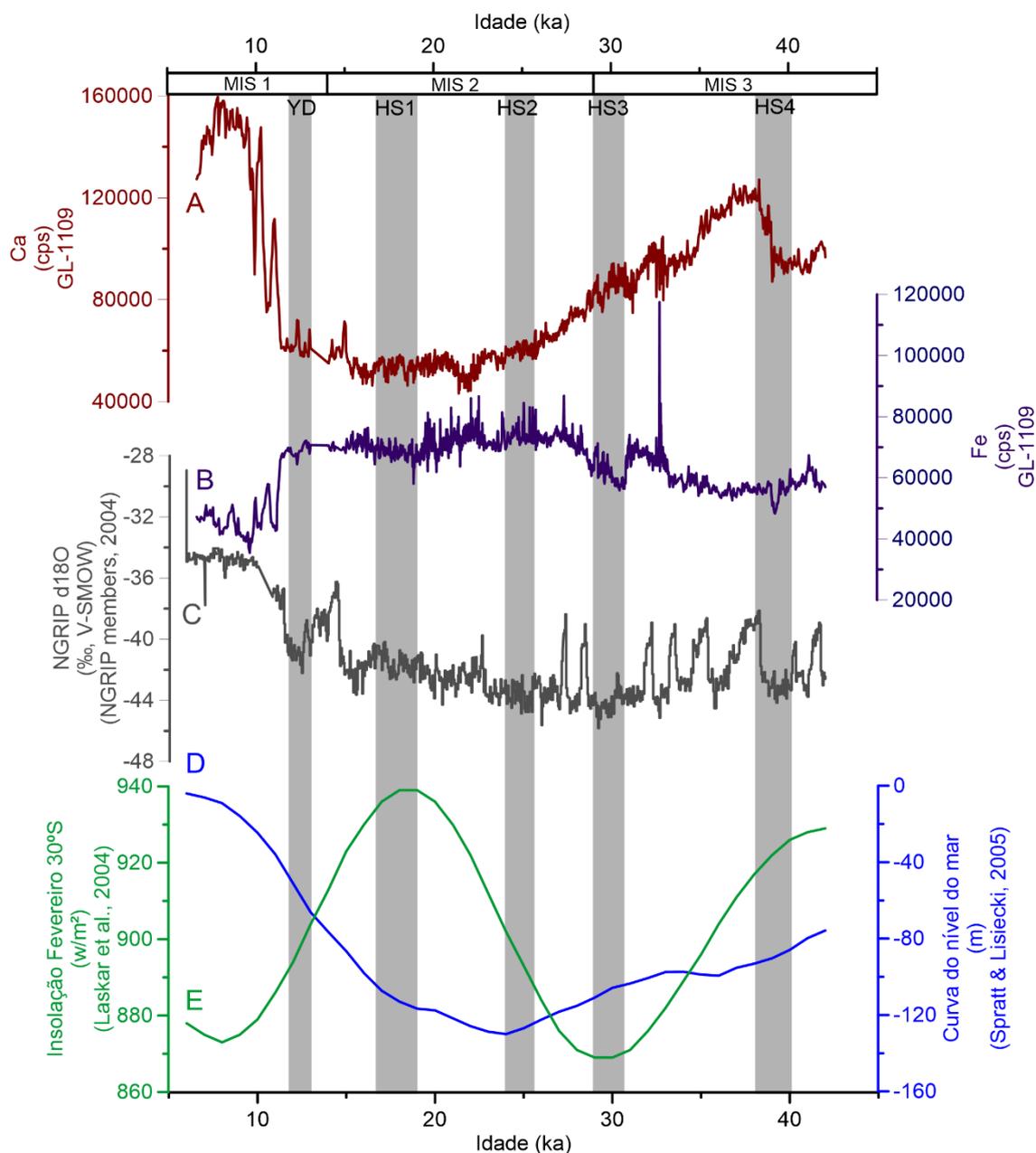
Semelhante a técnica do ICP-MS, onde as maiores contagens do Ca durante o MIS 1 (Interglacial) enquanto menores contagens do Fe são observados nesta mesma faixa de tempo. Assim que o HS4 se encerra, as contagens do Ca sofrem uma acréscimo abrupto para depois decrescer ao longo de todo o último período glacial. Há uma clara correlação anti-fásica nas contagens entre Ca e Fe. Por volta de 6.000 anos (Holoceno Médio), as contagens de Ca caem novamente. Durante essa fase do Holoceno é registrado um sinal de esfriamento gradativo que concorda com o que foi observado (MASSON et al., 2000; MELO; MARENGO, 2008). Os dados de Ca também apresentam certo acoplamento com a curva de variação eustática e isso é observado na Figura 19.

As contagens do elemento Fe apresenta maior variabilidade do que o Ca, sobretudo durante o MIS 2- Glacial. No entanto, se comparados, o padrão do Fe é oposto ao Ca. Ao passo que o nível do mar regride em direção ao presente, as contagens de Fe acompanham a tendência com valores crescentes alcançando as maiores contagens no Glacial. Durante o YD, a ZCIT descola-se para sul e fica mais úmido (CRUZ et al., 2005). Após o YD, o clima encontra-se mais estável, com nível do mar aumentando gradativamente e por isso o sinal do Fe sofre uma queda nas contagens.

Essa correlação anti-fásica entre os elementos pode estar ligada ao aumento do aporte de material terrígeno e dissolução dos carbonatos durante o MIS 2 (GONÇALVES; LEONHARDT, 2016). Entretanto, outros autores levantam a ideia de maior produtividade durante o MIS 2 (PIVEL et al., 2015) até o início do Holoceno devido ao aumento na disponibilidade do ferro e sílica.

Um novo aumento de produtividade foi registrado no Holoceno médio, embora muito menos significativo do que o período já descrito. Este aumento de produtividade

coincide com um importante aumento no aporte de sedimentos terrígenos tal como sugerido pelas razões Ti/Ca e Fe/Ca (PIVEL et al., 2015).

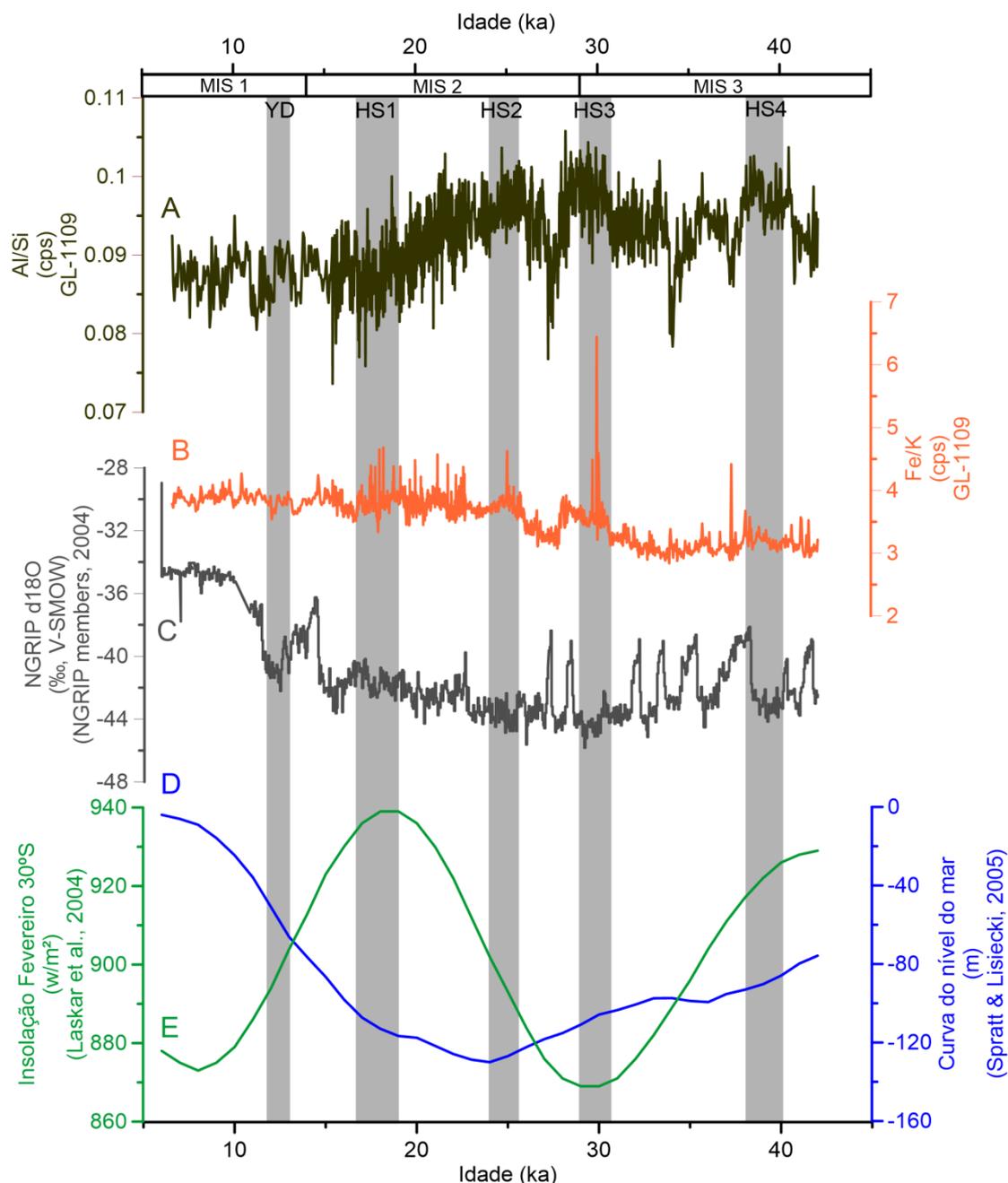


**Figura 19** – Elementos (A) Ca e (B) Fe do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*) com os parâmetros: (C) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (D) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (E) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.

Razões entre Al/Si e Fe/K também foram utilizados neste estudo conforme a Figura 20. A razão Al/Si é descrita por Govin et al., (2012) como indicador de entrada de material continental altamente intemperizado, ou seja, valores crescentes indicam condições úmidas na bacia de drenagem. As maiores contagens para a razão Al/Si foram encontrados próximos a 30 mil anos e associados aos eventos abruptos (YD, HS1, HS2, HS3 e HS4). As menores contagens foram observados no MIS 3 (~ 35 mil anos AP) e no último glacial (~ 27 mil anos AP e ~ 15 mil anos AP). Em direção ao topo do testemunho (Interglacial), a razão mostra-se decrescendo. Essas mudanças estão fortemente ligados ao regime hidrológico do continente sul americano. A redução na razão Al/Si, mesmo que ligeiramente, pode ser atribuído a mudança na granulometria do material sedimentar em questão, onde a queda nesta razão pode indicar à granulometria mais grossa e, sobretudo, a intensidade da descarga do material na bacia (MULITZA et al., 2008).

O aumento na razão Fe/K também está relacionado às condições úmidas na bacia de drenagem (GOVIN et al., 2012). Porém o comportamento desse proxy mostrou-se um pouco diferente em relação a razão Al/Si. Desconsiderando o pico máximo observado aproximadamente em 32 mil anos AP que também associa-se com as máximas contagens na razão Al/Si e uma queda brusca por volta dos 30 mil anos, quase no limite entre o MIS 3 e o MIS 2, o comportamento dessa razão durante o último período glacial se difere do observado pela razão Al/Si. A razão Al/Si mostra claramente uma diminuição (ligeiramente) das suas contagens em direção ao topo do testemunho. Contudo, a razão Fe/K acontece o inverso e as contagens permanecem entre 3,0 e 4,0 por todo o MIS 2 - Glacial, com picos máximos dentro do último máximo glacial. No YD, as duas razões sofrem uma queda brusca nas suas contagens – na verdade, a queda nos valores da razão Fe/K é menos acentuada no gráfico. Por volta dos 8 mil anos, no Holoceno médio, as duas razões voltam a ter suas contagens subindo. Na literatura é informado que os baixos valores encontrados da razão Fe/K pode refletir a presença de material rico em illita ( $K^+$ ). Portanto, não se sabe ao certo a composição mineralógica do material sedimentar deste estudo. Mas se essa hipótese for verdadeira, indicaria uma mudança no padrão de intemperismo da região adjacente a bacia de drenagens com contribuições de material rico em K próximo a base e menores em direção ao topo. As mudanças no padrão de intemperismo podem estar ligadas ao regime de chuvas no continente, fortemente controlado pelo SMAS e intensificado pelas ZCAS durante o último período glacial. Sabe-se, contudo, que durante este período, o

deslocamento para sul das ZCIT proporcionou eventos climáticos abruptos. Essa dinâmica concentraria o intemperismo químico sobre a região da bacia de drenagem e o material que compõem o solo rico em Fe (latossolo) – mais facilmente intemperizado, foram transportados até as bacias. Isso explicaria o aumento de Fe na porção intermediária do testemunho GL-1109.



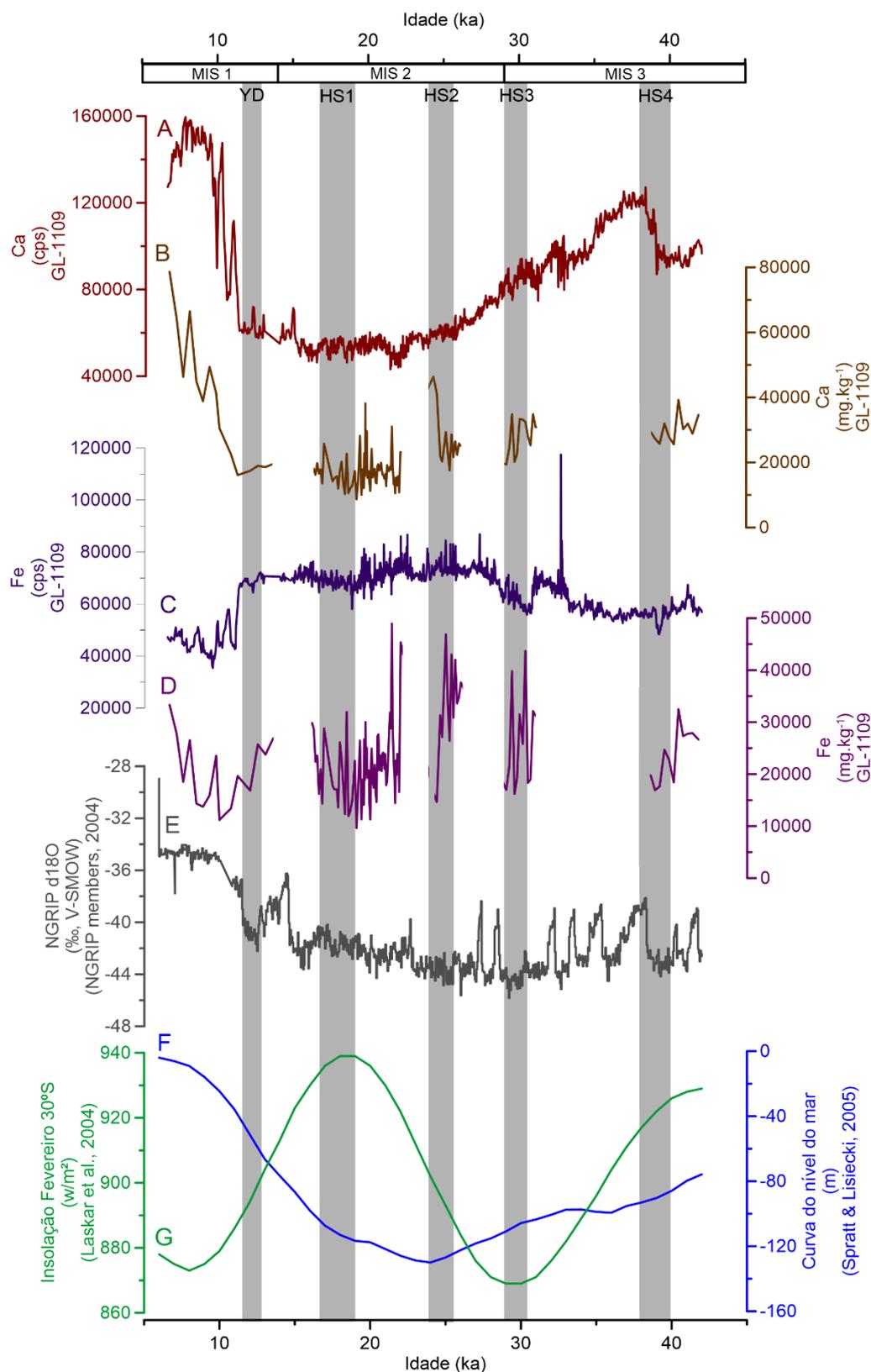
**Figura 20** – Razões (A) Al/Si e (B) Fe/K do testemunho sedimentar GL-1109 obtido pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*) com os parâmetros: (C) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (D) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (E) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004). As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.

## 6.7 RELAÇÃO ENTRE Fe/Ca E Ti/Ca POR ICP-MS E XRF

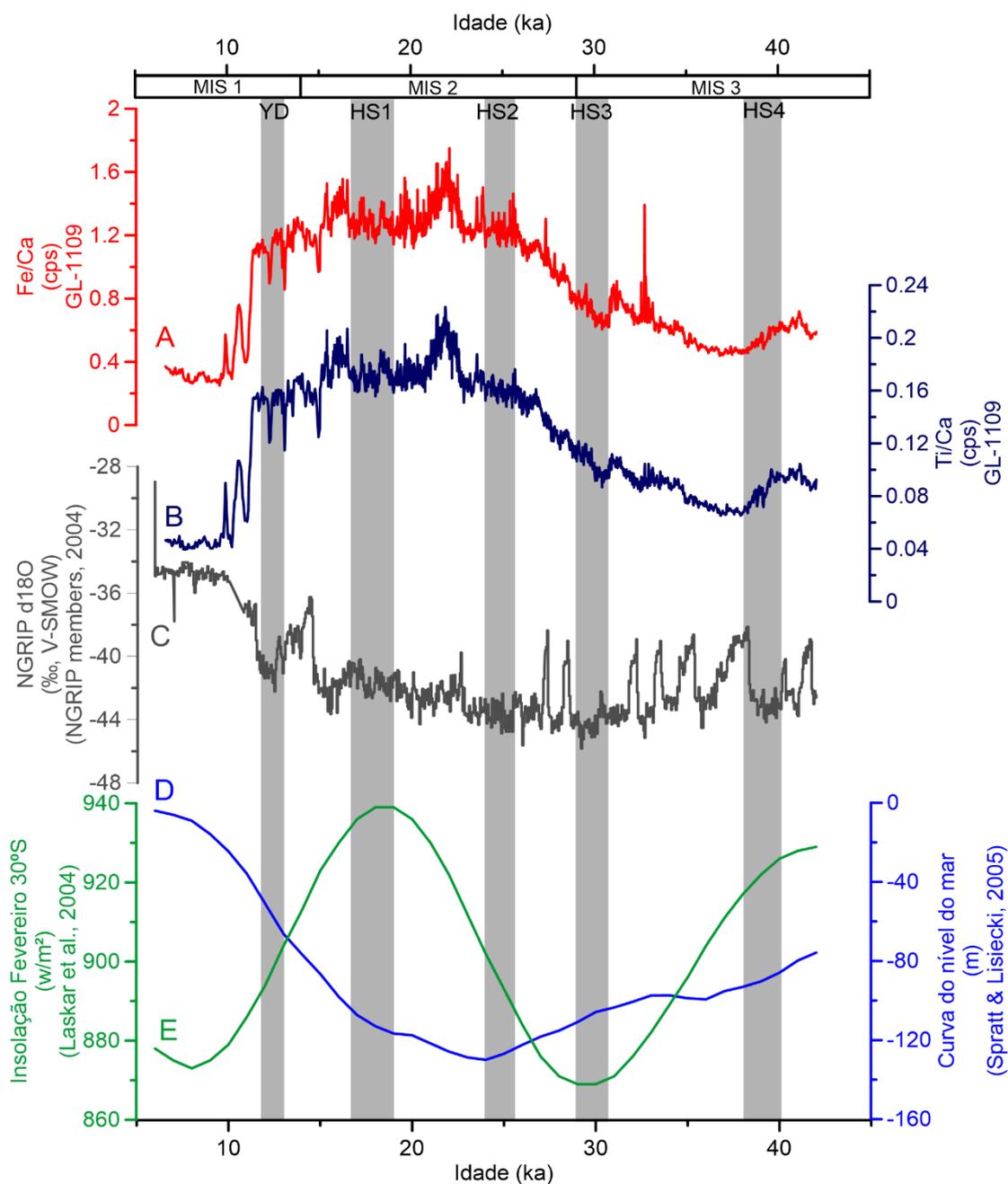
Os resultados obtidos pelo método da Espectrometria de massa (ICP-MS) alcança informações tanto qualitativas, quanto quantitativas sobre esses elementos. Embora a natureza dos métodos de análises sejam distintas foi possível observar correlações entre os resultados. Os elementos Fe e Ca para as duas técnicas apresentaram mesma tendência para todos os eventos abordados (Figura 21). O Fe mostra suas maiores concentrações e picos durante o Glacial – MIS 2, por volta de 21 mil anos, na fase do Último Máximo Glacial. Seus valores são maiores durante o Interglacial – MIS 1, também durante o MIS 3. Durante o Glacial – MIS 2, surge sua menor amplitude no gráfico, com concentrações menores. A fase do Último Máximo Glacial tem seu pico máximo de sedimentação na região estudada. Wang et al. (2016) menciona que durante esse período no Atlântico Sul o maior aporte de material terrígeno devido aos eventos de regressão marinha proporcionou também a entrada de matéria orgânica estimulando a dissolução do carbonato marinho presente na coluna d'água (GONÇALVES; LEONHARDT, 2016).

Os resultados de Fe/Ca mostram para ambas as técnicas tendências muito próximas, com valores máximos e mínimos praticamente nos mesmos pontos, 22 mil e 8,5 mil A.P., respectivamente, apresentado na Figura 22. Nesta mesma figura, a razão Ti/Ca apresenta variações distintas para os métodos utilizados. O método do ICP-MS apresenta três picos máximos distribuídos entre 16 e 19 mil anos, fase Heinrich 1 (pós Glacial- MIS 2), sendo o pico máximo a 16,83 mil anos (1,506 mg.kg<sup>-1</sup>). O pico máximo para o método XRF encontra-se no Glacial – MIS 2, sendo este 0,22 cps a 21,80 mil anos. Os picos mínimos das técnicas estão próximos no Interglacial – MIS 1, distribuídos entre 7,65 (0,004 cps) e 8,47 mil anos (0,25 mg.kg<sup>-1</sup>). Para o ICP-MS, o valor máximo e mínimo foram 1,506 e 0,250 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para XRF o valor máximo e mínimo foram 0,2234 e 0,0395 cps, respectivamente. A técnica do ICP foi mais sensível e variou 1,256, enquanto que o XRF variou 0,1839. Todas essas relações estão apresentadas da Figura 23. Entretanto, a razão Ti/Ca apresenta o mesmo comportamento da razão Fe/Ca, sobretudo nos intervalos de mínimo e máximo valores, durante o MIS 1 e MIS 2, respectivamente. Essa afirmativa se confirma, uma vez que o elemento Ti é um componente importante das rochas continentais e seus maiores valores são registrados no período do ápice da regressão marinha, ao longo do MIS 2 -

Glacial, com máxima descarga de sedimentos nas bacias de drenagem que nos outros períodos. Picos associados dentro dos eventos Estadial e Interstadial são notados e conferem com o esperado em períodos de resfriamento global e intensificação do SMAS pelo deslocamento para sul do ZCIT.



**Figura 21** - Elementos (A) Ca e (C) Fe obtidos pela técnica da Espectrometria de Massa (ICP-MS) e (B) Ca e (D) Fe obtidos pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*) com os parâmetros: (E) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (F) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (G) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.



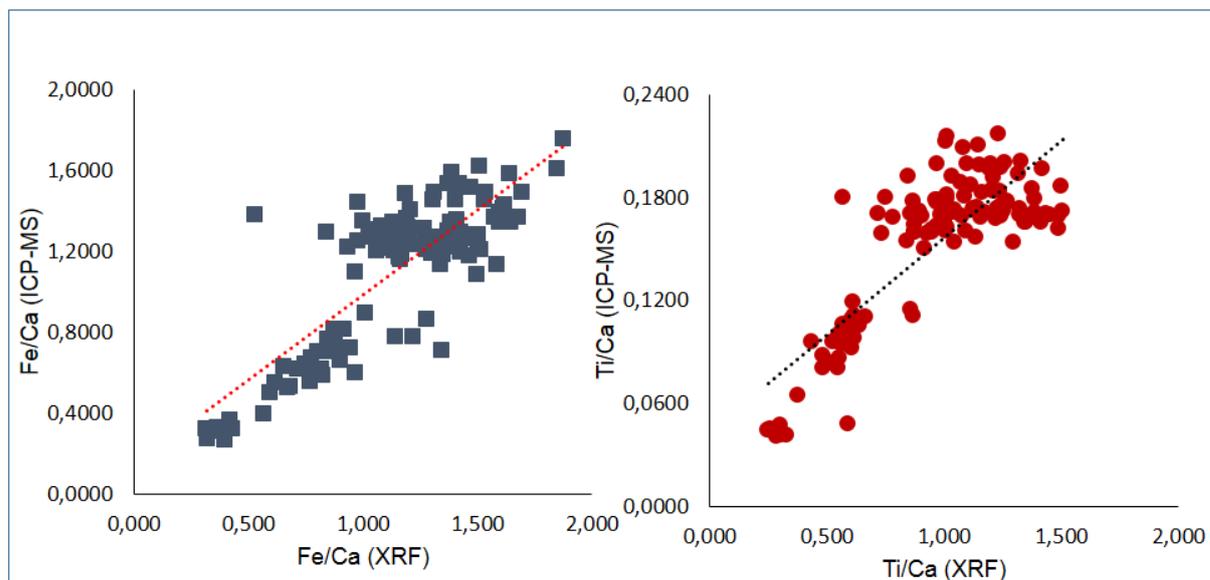
**Figura 22** - Razões (A) Fe/Ca e (B) Ti/Ca do testemunho sedimentar GL-1109 obtidos pela técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*) com os parâmetros: (C) série isotópica de d18O do testemunho de gelo da Groenlândia (NGRIP), (D) curva do nível do mar (Spratt & Lisiecki, 2005), (E) insolação para 30°S para o mês de fevereiro (Laskar et al., 2004) . As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.

## 6.8 COMPARAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES DOS ELEMENTOS MAIORES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E ESPECTROMETRIA DE MASSA (ICP-MS)

A utilização de razões Fe/Ca e Ti/Ca pelos métodos ICP-MS e XRF permitiu investigar o seu comportamento ao longo do testemunho sedimentar GL-1109. Embora a natureza dos resultados das análises sejam distintas, um semi-quantitativo e o outro quantitativo, foi notado que para ambos os resultados apresentaram tendências similares como também permitiram verificar que a amplitude ou escala de variação do Fe e Ti eram próximos, porém expressos em unidades diferentes.

Comparando-se os resultados somente dos elementos maiores (Figura 21) e das razões elementares (Figura 22) com a série isotópica do  $d18O$  de um testemunho de gelo da Groenlândia com as variações do nível relativo do mar e dados de insolação (Fevereiro,  $30^{\circ}S$ ), é sugerido que durante o MIS 2 (Glacial) o aporte de material terrígeno na área de estudo esteve fortemente controlado pelo ciclo de precessão. Esse controle orbital é determinante para o entendimento do regime de chuvas na região sudeste da América do Sul. Os dados de nível do mar regressivo durante o Glacial – MIS 2, mostrado nas Figuras citadas, reforçam a hipótese de uma margem continental exposta aos eventos climáticos extremos. Tais eventos proporcionaram aporte maior de material continental. Isso é comprovado quando observamos o padrão de distribuição dos ETR neste período. Por outro lado, a dissolução dos carbonatos e maior eficiência na produtividade primária que contribuem com fluxos de matéria orgânica para o sedimento, corroboram acerca do supracitado (GONÇALVES; LEONHARDT, 2016).

Os resultados das razão Fe/Ca e Ti/Ca obtidos pelas duas técnicas, quando confrontadas, apontam uma tendência linear entre elas (Figura 23). Isto é um indicativo que as técnicas escolhidas e utilizadas apresentam uma correlação positiva e implica, especialmente, na segurança dos dados obtidos.



**Figura 23** - Gráfico com razões Fe/Ca e Ti/Ca para o eixo das abcissas a técnica da espectrometria de massa (ICP-MS) e o eixo das coordenadas a técnica da Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*).

## 6.9 ANOMALIAS DE OCORRÊNCIA

Os dados das concentrações dos Elementos Terras Raras quando normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano apresentaram anomalia negativa para o Ce ( $< 1$ ) e anomalia positiva para o Eu ( $> 1$ ) ao longo do testemunho sedimentar GL-1109 conforme ilustrado na Figura 24. Os valores máximos, mínimos, médias e o desvio padrão para as anomalias do Ce e do Eu encontram-se na Tabela 5 deste capítulo.

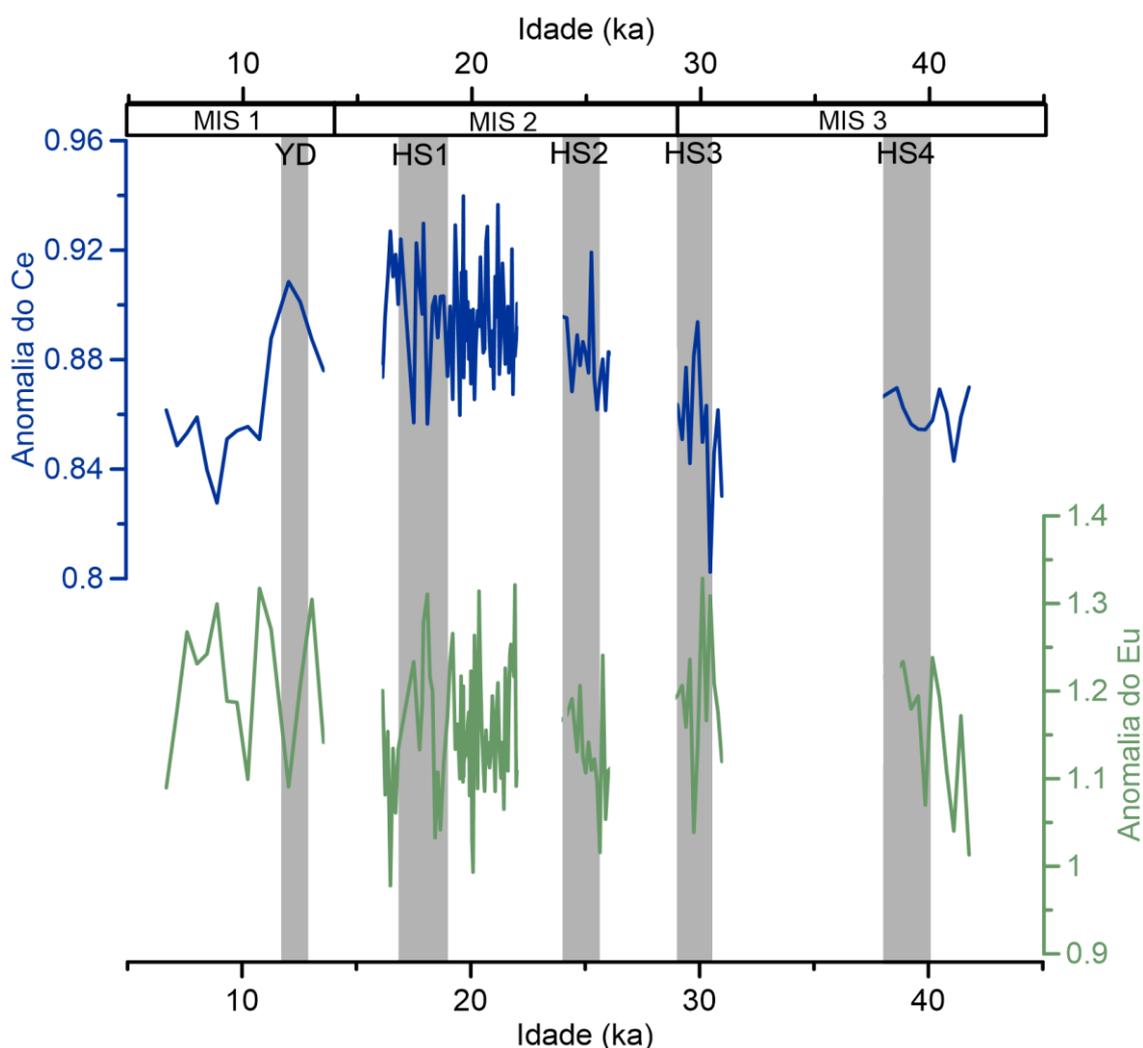
As razões Ce/Ce\* variam entre 0,80 e 0,94. Durante o MIS 2, a anomalia do Ce apresenta sua maior variabilidade e alcança valores próximos a 1. Os maiores picos encontram-se em 19 e 21 mil anos, no Último Máximo Glacial, com valor de 0,94. Os menores valores encontrados foram durante o MIS 3 e MIS 1, 0,80 (~ 30 mil anos) e 0,83 (~ 9 mil anos), respectivamente. O que demonstra o papel da contribuição do aporte terrígeno nas condições redox do testemunho sedimentar uma vez que o período glacial é marcado por maiores taxas de transporte de material terrígeno. Isto pode ser visto também durante os eventos abruptos registrados, onde os picos elevados decrescem em direção ao topo do testemunho.

Para todos estes dados obtidos, as anomalias são negativas ( $< 1$ ). Isto indica condições oxidantes, mais precisamente em resposta à oxidação do Ce<sup>+3</sup> presente na

água e passa para fase do particulado na forma de  $Ce^{4+}$  e a precipitação do  $Ce^{4+}$  em solução como  $CeO_2$ , conforme a equação química abaixo:



Além de indicar um ambiente oxidante ao longo da coluna sedimentar, as anomalias negativas também podem ser oriundas de uma porção detrítica continental no sedimento. Segundo Schjif et al. (1991), o empobrecimento do  $Ce^{3+}$  em águas óxicas gera uma anomalia negativa do Ce e alguns sedimentos depositados nestas condições poderiam também preservar esse registro.



**Figura 24** - Anomalias do Eu e Ce ao longo do testemunho sedimentar GL-1109 normalizado pelo Folhelho Pós-Arqueano (PAAS). A anomalia foi calculada de acordo com Taylor e McLennan (1985). As siglas: MIS – *Marine Isotope Stage*, YD – *Younger Dryas*, HS – *Heinrich Estadial*.

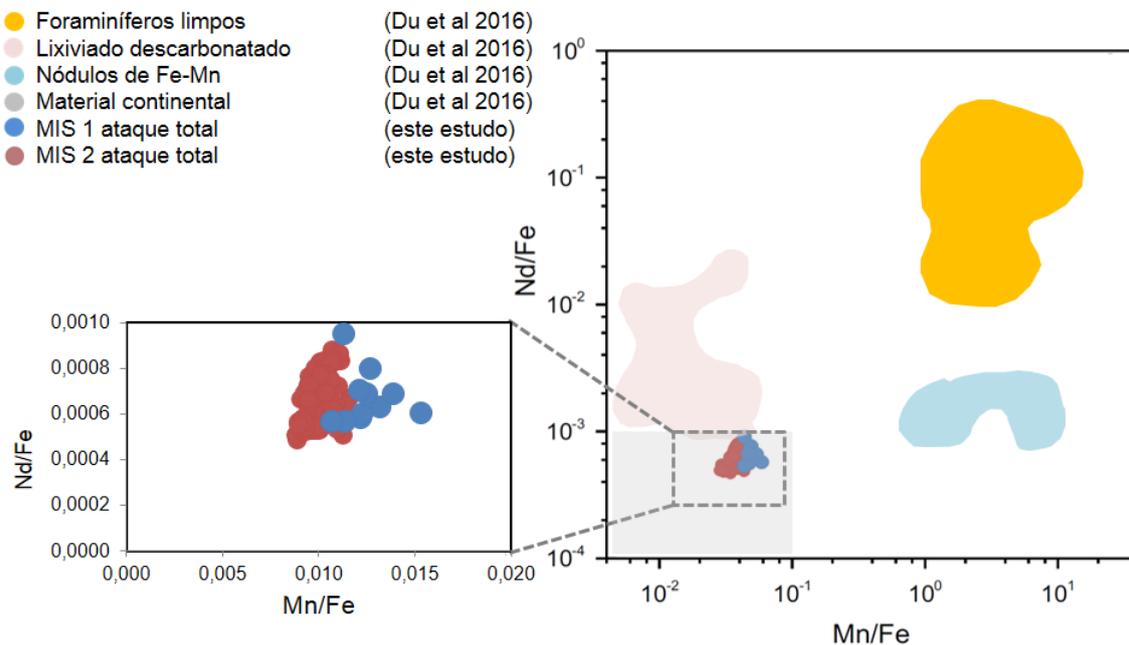
Da mesma forma, as razões  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  contidas neste trabalho encontram-se na Tabela 5 deste capítulo. As anomalias do Eu são positivas ( $< 1$ ) ao longo do testemunho sedimentar GL-1109, exceto para dois valores (0,98 e 0,99) encontrados dentro do MIS 2- Glacial. Isto pode ser um erro analítico e o desvio padrão da média é 0,06. Para este mesmo período a média encontrada é 1,16. O maior valor encontra-se no HS3 (1,33).

A anomalia positiva indica que existe um enriquecimento do elemento Eu em relação aos seus vizinhos (Sm e Gd). Ao longo dos processos magmáticos, os feldspatos apresentam um padrão correlativo com anomalia positiva do Eu. Quando o  $\text{Eu}^{+3}$  (estado mais oxidado) retorna ao estado redutor da natureza (+2) a estrutura do feldspato pode facilmente fazer substituição com  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  na sua composição presente nas rochas continentais, resultando em excesso de Eu no mineral relativo ao ETR de número atômico adjacente e a quebra do padrão retilíneo de fracionamento nas rochas ígneas nas quais ocorrem. Esse processo é um indicativo de assimilação ou acúmulo de feldspato.

### **6.9.1 Entendendo a dinâmica das anomalias de ocorrência**

No sedimento, as fases que carregam os ETR podem ser: Litogênica (continental, clástico ou detrítico), carbonática, ou óxidos de Fe e Mn. Na fase detrítica, o mais comum é não haver anomalia, a não ser que seja herdada da fonte (alguns minerais possuem essa anomalia). Na fase carbonática, os ETR estão contidos dentro da matriz carbonática, por conta disso que possuem a característica da água, ou seja a anomalia negativa do Ce na água do mar vai ser introduzida dentro do carbonato. Por fim, nos óxidos de Fe e Mn é o próprio  $\text{Ce}^{+4}$  que é removido mais facilmente do que seus vizinhos (Pr e Nd) e então uma anomalia positiva nos óxidos espelha a anomalia negativa da água.

Fazendo analogia a explicação anterior, o trabalho de Du et al., (2016) utiliza as razões  $\text{Nd}/\text{Fe}$  e  $\text{Mn}/\text{Fe}$  para comparar diferentes tipos de matrizes, autigênico ou terrígeno. Quando as razões  $\text{Nd}/\text{Fe}$  e  $\text{Mn}/\text{Fe}$  do testemunho GL-1109 (Apêndice) são utilizadas o seu comportamento evidencia que o sedimento deste estudo pertencem majoritariamente a uma matriz detrítica com uma contribuição de Nd associada a óxidos de Fe e Mn ligeiramente mais alta durante o Holoceno (Figura 25).



**Figura 25** - Representação das razões Nd/Fe vs Mn/Fe nos sedimentos deste estudo e em diversas matrizes.

Fonte: Adaptado para DU et al., 2016.

Dessa maneira, a anomalia do Ce pode indicar: i. um ambiente redutor ao longo de toda coluna sedimentar; ii. uma anomalia oriunda de uma porção detrítica continental no sedimento. Pattam (2005) explica que a anomalia negativa do Ce pode ser explicado pela descarga de material autigênico ou presença de esmectita rico em Fe – que geralmente apresentam anomalia negativa, e não somente pelos parâmetros deposicionais (condições redox). Portanto, durante último período glacial – MIS 2, é observado maior contribuição terrígena e menor grau de fracionamento. Os valores próximos a 1 ratificam essa hipótese. Em oposição, maior contribuição de óxidos ao longo do Interglacial (MIS 1) e MIS 3, observados pelos valores mais distantes de 1.

Anomalias positivas do Eu podem ter diferentes explicações e o importante é entender, entretanto, qual mineral é o responsável por essa anomalia. Nos sedimentos siliciclásticos, por exemplo, o enriquecimento do Eu pode ser descrito pela presença de feldspato (plagioclásio), mas também pode ser causado pelo cimento, como minerais de carbonato ou mesmo fluorita. A presença de detritos máficos ou concentrações de fases

ricas em Eu, como o epidoto<sup>7</sup> também podem influenciar a anomalia. Pensando em rochas ígneas existentes próximas ao talude, essa anomalia poderia ter sido efeito de uma alteração do plagioclásio na rocha fonte. Isso é possível devido ao Eu em sua forma reduzida ( $\text{Eu}^{+2}$ ) realizar simples troca com elemento Na ou Ca presente na composição desses minerais. Terekhov e Shcherbakova (2006) mostram que em rochas ácidas enriquecidas em Ba e Sr ocasionam efeitos mais intenso no fracionamento dos ETR e mostrado em anomalias positivas do Eu. Alguns processos ígneos de baixa temperatura também podem afetar o estado redox do Eu, porém são muito mais difíceis de serem observados, pois apenas ocorrem em zonas de atividade hidrotermal. Nestas zonas podem ocorrer anomalias positivas na água e anomalias negativas no precipitado. Sedimentos lixiviados de fontes graníticas podem caracterizar-se por anomalias negativas do Eu, enquanto que os lixiviados derivados de gnaisses apresentam uma anomalia positiva do Eu, transmitido para o sedimento via aporte de material terrígeno.

Diversas são as formas de se explicar o enriquecimento do Eu, porém informações que dizem sobre a rocha mãe ou proveniência sedimentar poderão ratificar as suposições sugeridas do parágrafo anterior.

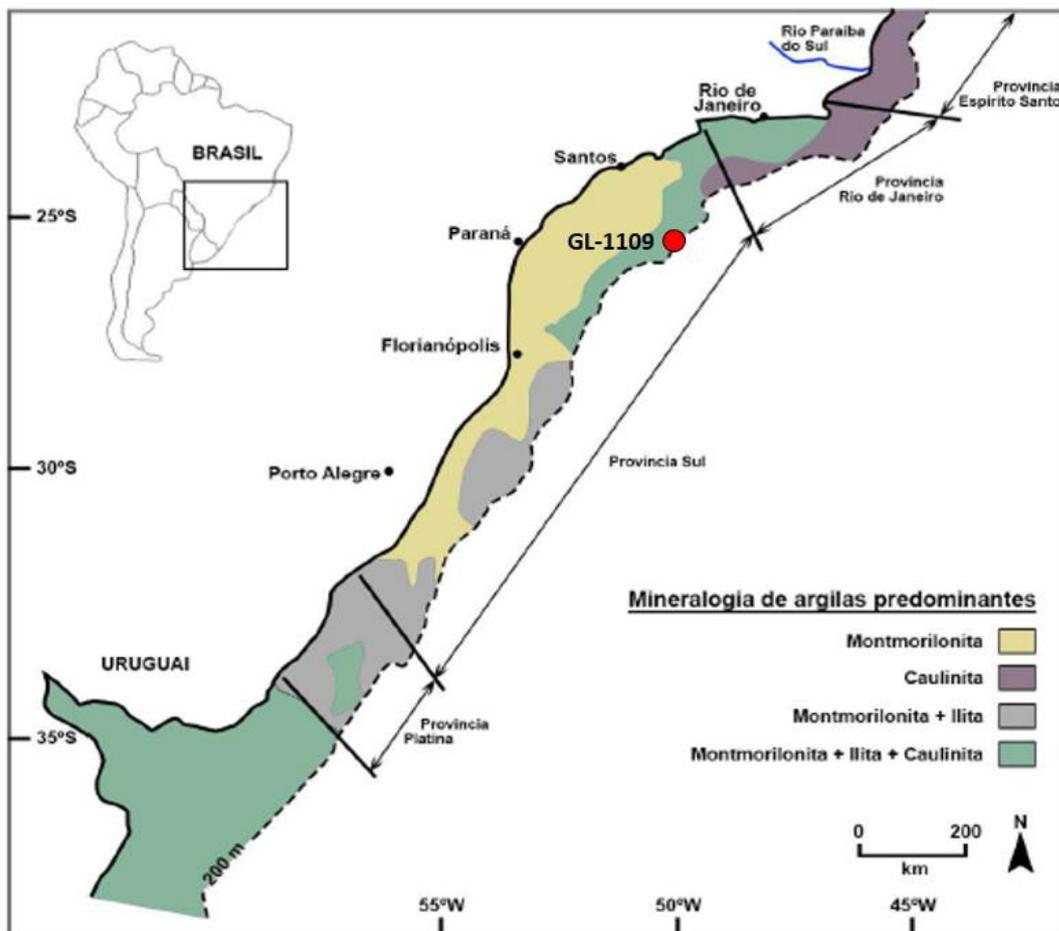
## 6.10 PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR

Os primeiros trabalhos envolvendo sedimentologia e mineralogia para o entendimento da proveniência sedimentar na margem continental do Brasil foram elaborados por Kowsmann (1979). Segundo o mesmo autor, a cobertura sedimentar das regiões sudeste e sul da Plataforma continental brasileira apresenta um domínio terrígeno de plataforma interna e média, e um segundo domínio carbonático, de plataforma externa. O autor traçou um mapa com a distribuição dos argilominerais ao longo da plataforma continental brasileira (Figura 26). Com base nestas informações, foram escolhidos dados de alguns trabalhos para investigar as possíveis fontes do material que compõe o testemunho sedimentar GL-1109, tal como: Cabo Frio (ROESER, 2008), Rio da Prata (DEPETRIS et al., 2003), Rio Paraná (CAMPODONICO; PASQUINI, 2016), Patagônia (GAIERO et al., 2003) e Antártica (SANTOS et al., 2007). Sendo destas:

---

<sup>7</sup> Mineral tipicamente metamórfico e hidrotermal, ocorrendo também em granitos. Sua fórmula molecular é:  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ .

- CABO FRIO (n=23) – Testemunho sedimentar.
- RIO DA PRATA (n=6) – Sedimento em suspensão.
- RIO PARANÁ (n=10) – Sedimento em suspensão.
- PATAGÔNIA (n=34) – Sedimento em suspensão.
- ANTARTICA (n=22) – Testemunho sedimentar.



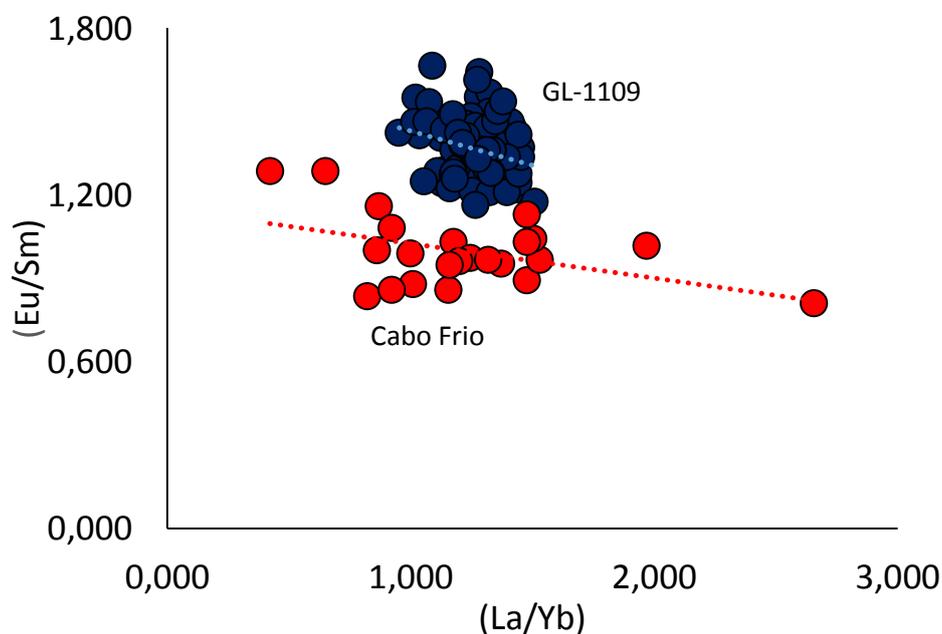
**Figura 26** - Distribuição dos argilominerais ao longo da Plataforma Continental Brasileira em áreas de influência de sedimentação do testemunho GL-1109, identificado com a esfera de cor vermelha.  
Fonte: Adaptado para KOWSMANN; COSTA, 1979.

Diversos autores descrevem a região de Cabo Frio como sendo composto predominantemente por caulinita na fração argilosa e esmectita no corpo lamoso (KOWSMANN et al., 1979; ROESER, 2008). A presença de caulinita deve-se pela contribuição sedimentar do rio Paraíba do Sul. Já a presença de esmectita é sugerido por Kowsmann (1979) como sendo de uma área fonte a sul sendo transportados para norte, em suspensão na água em ambiente em plataforma.

Foram utilizados dados de ETR de Cabo Frio para estudar o comportamento destes elementos com os dados deste estudo. A Figura 27 apresenta o fracionamento

entre ETRP e ETRL em relação ao fracionamento entre os ETRM. A razão (Eu/Sm) normalizado é um bom indicador de proveniência (ROLLINSON, 1993). A razão (La/Yb) normalizado fornece o fracionamento entre leves e pesados e isso pode ser entendido como uma leitura da atuação de processos sedimentares sobre o sedimento: intemperismo, transporte e diagênese – os dois últimos em menores proporções (HENDERSON, 1984).

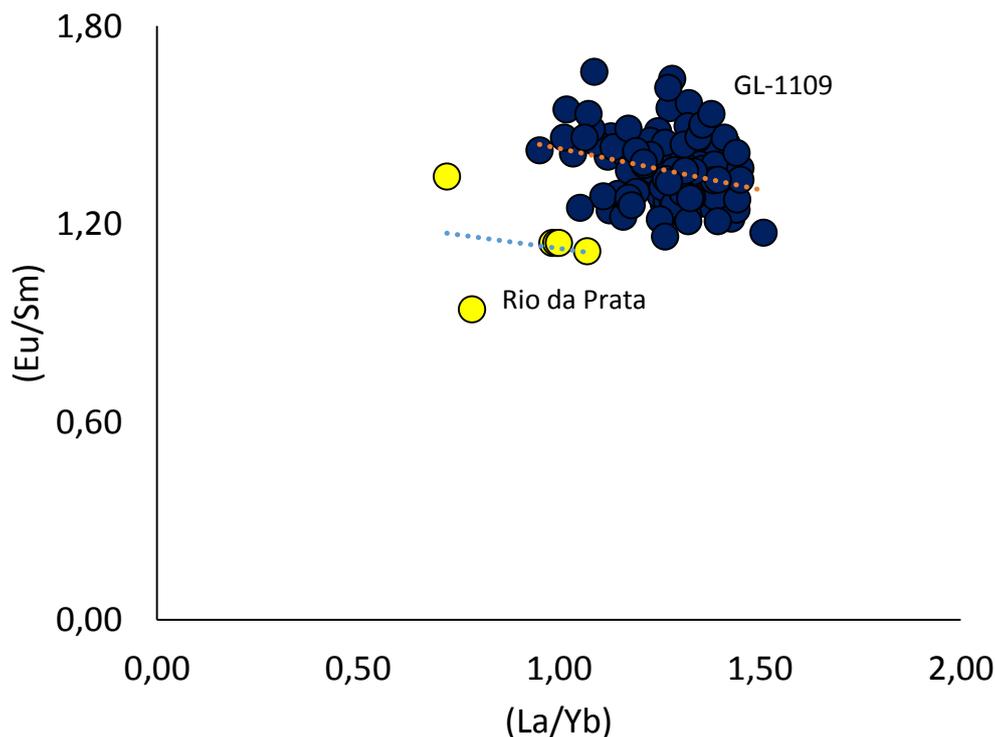
Em termos de fracionamento entre leves e pesados os sedimentos deste estudo quando comparados aos de Cabo Frio mostram-se similares – com *range* aproximadamente entre 1,0 e 1,5. Esse fracionamento pode ocorrer durante o processo de intemperismo, transporte e diagênese. Em relação as razões (Eu/Sm), os sedimentos de Cabo Frio variam entre 0,7 e 1,3 e os sedimentos deste estudo entre 1,0 e 1,7. Note que algumas amostras de Cabo Frio apresentam maior similaridade com os sedimentos deste estudo. A curva de tendência apresenta um fracionamento na mesma direção e pode indicar origem comum do material sedimentar ou a mesma composição de argilominerais. A Figura 27 mostra com detalhe essa relação entre as razões (Eu/Sm) e (La/Yb).



**Figura 27** - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o testemunho de Cabo Frio (CF02-01B). Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS). Fonte: ROESER, 2008.

O fracionamento entre leves e pesados do material deste estudo e do Rio da Prata não se comportam tão similarmente quanto o visto com Cabo Frio (Figura 28). É bem verdade que ao menos duas amostras analisadas encontram-se dentro do *range* de fracionamento do GL-1109, entre 1,0 e 1,5. A razão (Eu/Sm) apresenta uma certa afinidade com os sedimentos deste estudo. As amostras do Rio da Prata encontram-se presentes entre 1,0 e 1,3 próximos dos intervalos observados para o GL-1109. A curva de tendência apresenta um fracionamento na mesma direção e pode indicar origem comum do material sedimentar ou a mesma composição de argilominerais. Os trabalhos de Depetris mostram que assembleia de argilominerais no baixo Rio Paraná é composta por illita > esmectita > caulinita > clorita. Devido a geologia dos Andes, os rios tributários drenam argilominerais na abundância relativa em illita > esmectita > clorita > caulinita (BERTOLINO; DEPETRIS, 1992 apud DEPETRIS, 2003). Portanto, a presença de clorita pode ser um bom indicador da eficiência do aporte do material andino tanto nesta região quanto na região de estudo.

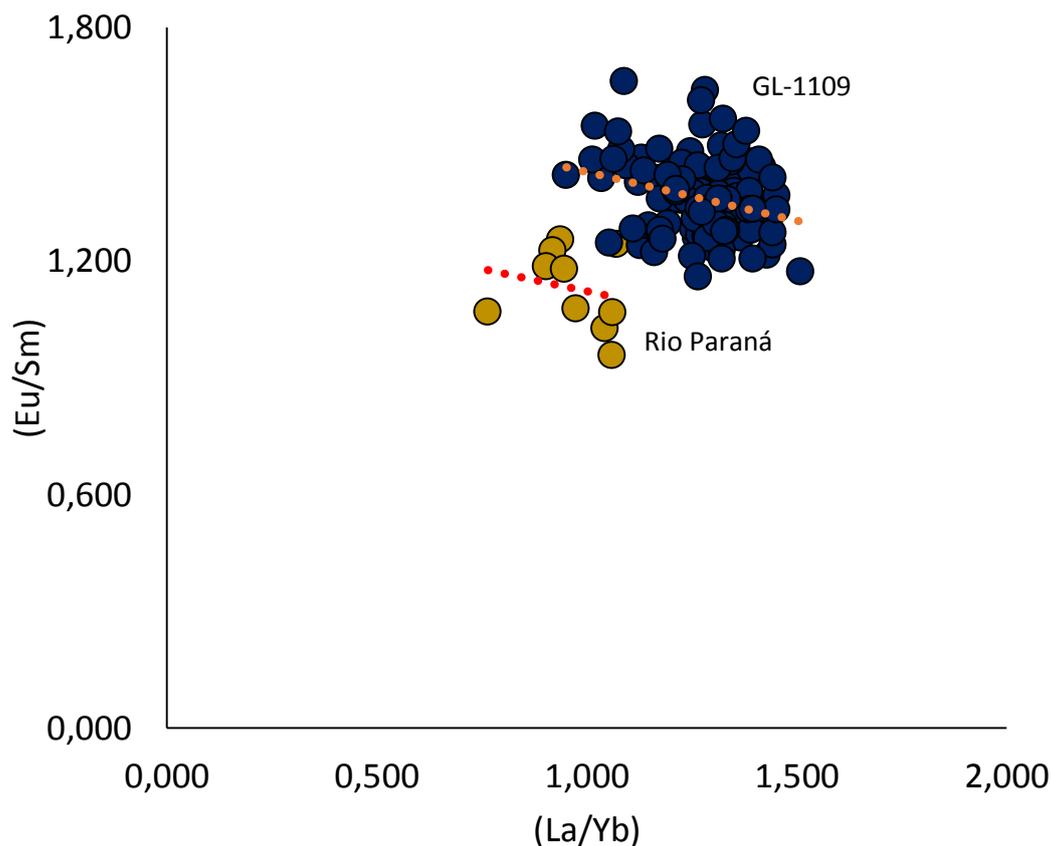
Arz et al. (1999) aponta que os fatores mais importantes que controlam o sinal (aporte) terrígeno são a magnitude da entrada fluvial, e conseqüente evolução do clima no continente, as mudanças eustáticas e o ambiente deposicional. Depetris et al. (2003) conclui que os sedimentos oriundos da Bacia do Paraná e rios tributários sofrem forte influência da variabilidade climática por conta do El Niño que despeja grande quantidade de material. Esse material é um produto do intemperismo das rochas vulcânicas e basaltos toleíticos inseridos na geologia da região.



**Figura 28** - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o sedimento em suspensão do Rio da Prata. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS).

Fonte: DEPETRIS, 2003.

A explicação anterior para os sedimentos do Rio da Prata deve ser considerada para os dados do Rio Paraná, uma vez que os dois trabalhos estão inseridos no mesmo contexto climático, geológico e regional, porém com amostragens diferentes ao longo de outros rios tributários (Figura 29). O fracionamento entre leves e pesados apresentam um comportamento parecido quando a razão é igual a 1,0. No entanto, a razão (Eu/Sm) apresenta boa correlação para algumas amostras na faixa de 1,2. Conforme mencionado anteriormente, esse controle pode ser causado pela presença de alguns minerais específicos, como a illita. Na desembocadura do Rio da Prata, a presença de illita está associada a entrada de sedimentos eólicos (RONCO et al., 2001)

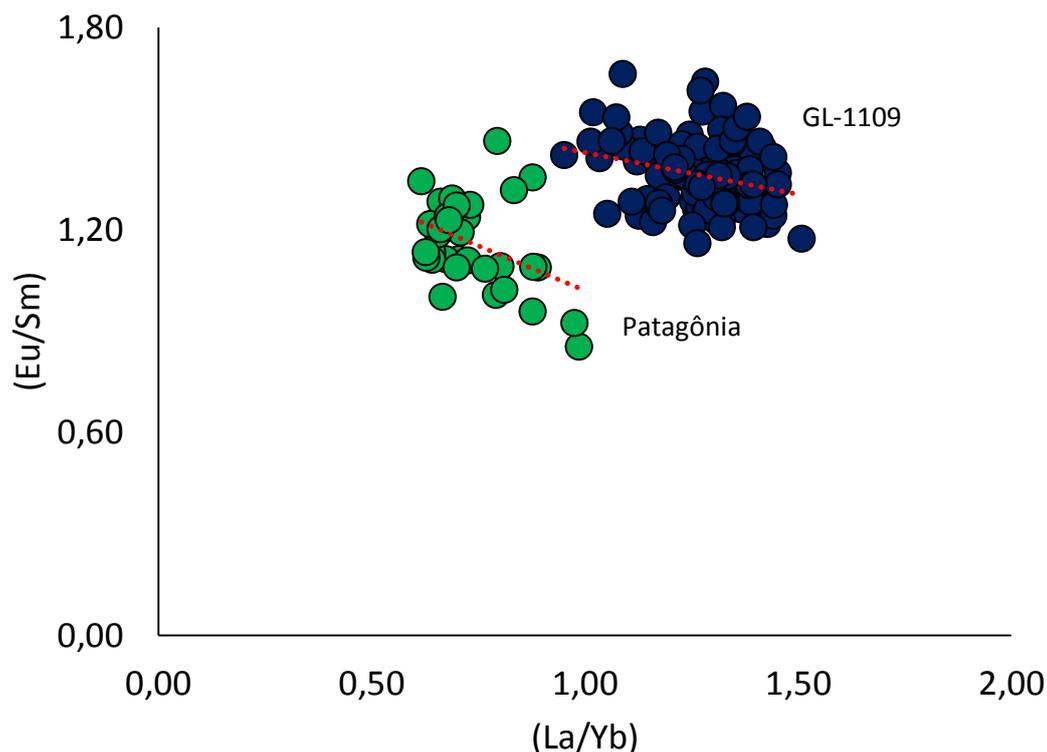


**Figura 29** - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o sedimento do testemunho sedimentar da Antártica. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS).

Fonte: CAMPODONICO; PASQUINI, 2016.

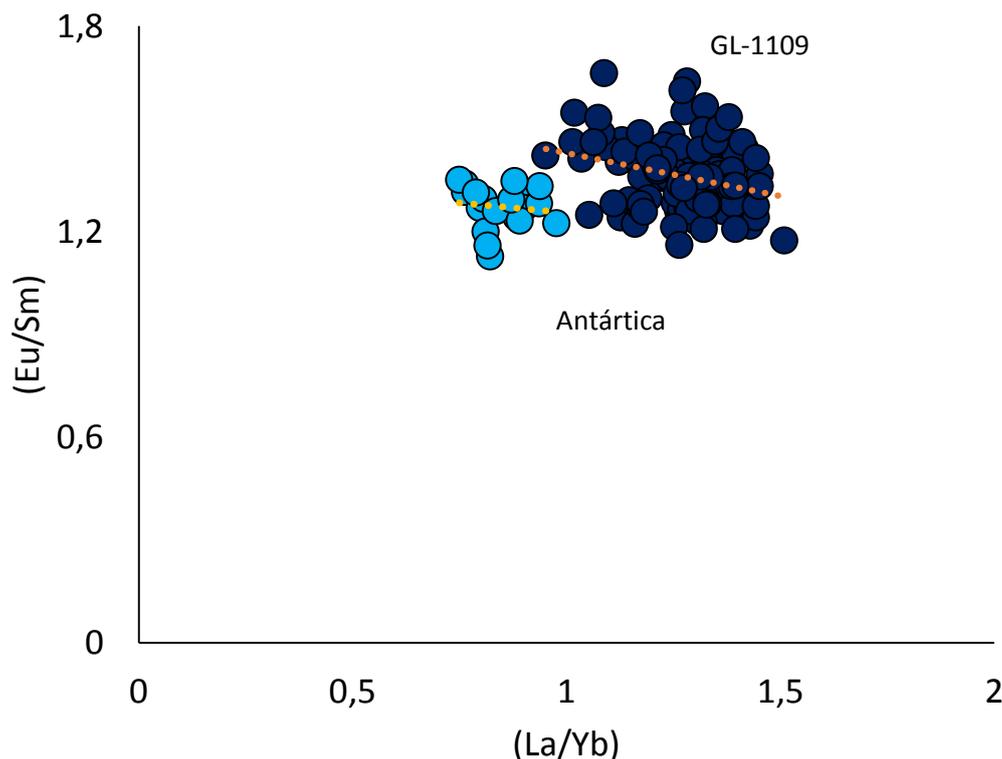
O fracionamento entre leves e pesados mostra pouca afinidade entre o sedimentos deste estudo e o sedimento da Patagônia, sendo separados quando a razão é igual a 1,0 (Figura 30). Note que para a razão (Eu/Sm) no valor 1,20 existe uma boa correlação entre os sedimentos em suspensão da Patagônia e o sedimento marinho GL-1109.

A literatura descreve a origem dos sedimentos trazidos pelos rios tributários da Patagônia da Cordilheira dos Andes. Essa deposição não fica restrito apenas pelo transporte dos rios, mas também por a deposição de material particulado vindo da Patagônia também pode ser realizado pelos ventos (GAIERO et al., 2003). A composição de argilominerais é dominada por esmectita.



**Figura 30** - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o sedimento em suspensão da Patagônia. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS). Fonte: GAIERO et al., 2003.

O fracionamento entre leves e pesados do testemunho sedimentar coletado na Antártica (SANTOS et al., 2007) não apresenta correlação com o sedimento marinho deste estudo (Figura 31). Parecido com o comportamento entre o fracionamento de leves e pesados da Patagônia, as razões se limitam quando o valor é 1,0, sendo as amostras da Antártica menos fracionadas do que a GL-1109. A razão  $(Eu/Sm)$  apresenta boa correlação entre as duas regiões na faixa entre 1,0 e 1,3. Santos et al., 2007 ressalta que o sedimento destes testemunhos da Antártica são composto por material derivado de rochas vulcânicas locais.

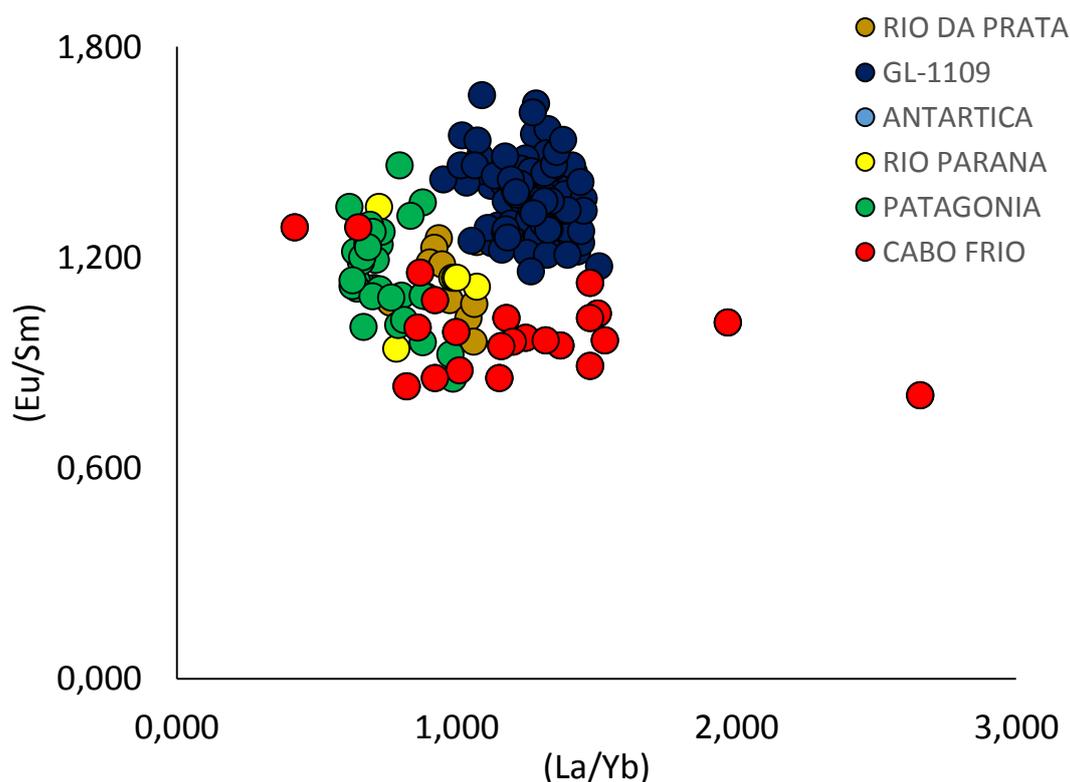


**Figura 31** - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo (GL-1109) e o sedimento do testemunho sedimentar da Antártica. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS).

Fonte: SANTOS et al., 2007.

Ao concentrar no mesmo gráfico (Figura 32) todas as possíveis fontes da origem do sedimento que compõe o testemunho sedimentar GL-1109 é possível inferir que a melhor correlação no fracionamento entre ETR leves e ETR pesados foi Cabo Frio com amostras abordando toda a faixa de distribuição do GL-1109. Esse controle pode ser principalmente pela granulometria fina do material depositado, contudo também pela distância da fonte de origem e a atuação dos processos sedimentares sobre o sedimento – em outras palavras, intemperismo e transporte.

Em relação a razão (Eu/Sm), descrita por Rollinson (2003) como um bom indicador de proveniência é possível dizer que a Patagônia e o Rio da Prata (e os tributários do rio Paraná) apresentam melhores correlações com o testemunho sedimentar GL-1109. De acordo com a Figura 26, a área onde foi coletado a amostra GL-1109 é dominada por esmectita (montmorillonita) e illita, assim como propõe os estudos de proveniência sedimentar para as regiões do Rio da Prata e Patagônia.

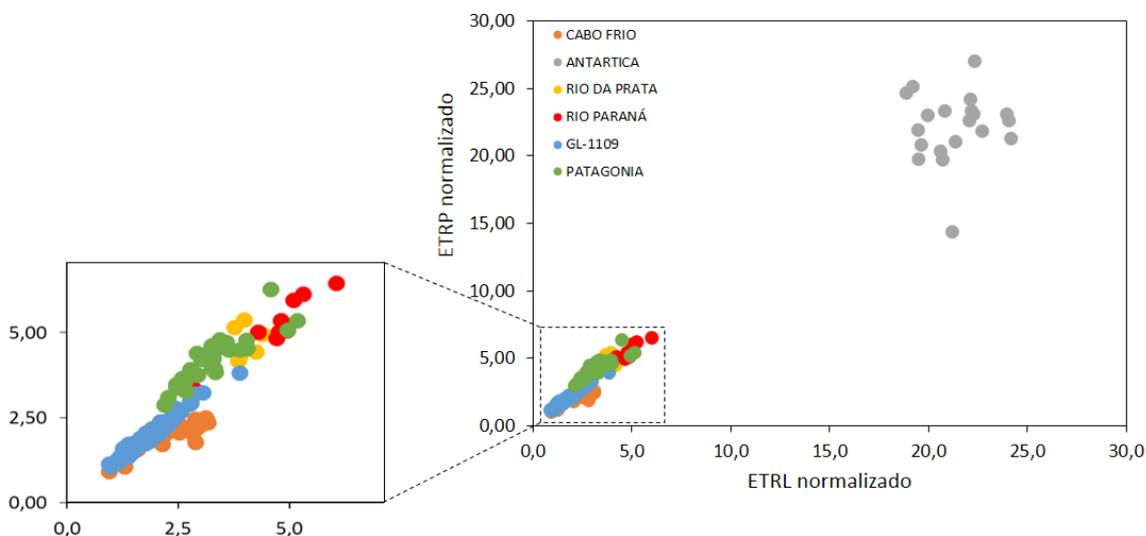


**Figura 32** - Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre o testemunho deste estudo (GL-1109) e possíveis fontes. Os dados da Antártica estão cobertos por Cabo Frio e Rio da Prata. Razões normalizadas para o Folhelho Pós-Arqueano (PAAS).

Entretanto, quando correlacionamos concentrações entre ETRP e ETRL (normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano) para as possíveis fontes, Cabo Frio apresenta melhor correlação com o GL-1109 (Figura 33). Porém não pode-se descartar as outras possíveis áreas fontes, com exceção dos testemunhos da Antártica que mostram-se em todos os casos disperso da realidade do estudo.

Diante deste cenário de incertezas, para analisar possíveis aportes continentais no estudo da proveniência não podem ser descartadas as mudanças na configuração das desembocaduras dos *end-members* em função das flutuações eustáticas ao longo do tempo. No caso de uma fonte oriunda do Rio da Prata, sabe-se que a configuração da foz dos rios mudou significativamente ao longo dos períodos estudados (VIOLANTE; PARKER, 2004). Embora Mahiques et al., (2004) em seus estudos tenha comprovado que a pluma do Rio da Prata se estenda sobre a plataforma continental até a ilha de São Sebastião (chamada de províncias geoquímicas: uma ao sul e a outra ao norte da ilha, conforme indica a Figura 34), isto deveria ser diferente em condições de nível do mar

mais baixo e com uma plataforma mais estreita. Neste caso, a bacia de Santos poderia sofrer influências dos rios e estuários presentes na região.



**Figura 33** - Relação entre concentrações de ETRP e ETRL normalizado pelo Folhelho Pós-Arqueano (PAAS) contidos em sedimentos da Bacia de Santos (GL-1109), Patagônia (GAIERO et al., 2003), Rio da Prata (CAMPODONICO & PASQUINI, 2016), Antártica (SANTOS et al., 2007), Cabo Frio (ROESER, 2008) e sedimento suspenso do Rio Paraná (DEPETRIS et al., 2003).



**Figura 34** - Distinção das duas províncias geoquímicas levantadas por Mahiques et al., 2004. Ao sul da ilha, a plataforma seria abastecida por sedimentos do Rio da Prata, enquanto que a norte da ilha, sedimentos receberiam descarga dos rios Doce e Paraíba do Sul.

Fonte: Adaptado de GYLLENCREUTZ et al., 2010.

## 7 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O testemunho sedimentar GL-1109 apresenta um padrão de distribuição em Elementos Terras Raras com enriquecimento em ETRM sobre os ETRL e ETRP, quando normalizados para o Folhelho pós-arqueani, em todos os períodos destacados. Isto é ratificado pelas razões La/Yb, La/Gd e Yb/Sm. Essas características são indicativas de origem comum do material sedimentar.

As concentrações dos ETRL são sempre maiores do que os ETRM e ETRP. Outro indicativo de fonte única do material sedimentar.

O somatório das concentrações dos ETR durante o MIS 2 – Glacial é sempre maior do que o somatório das concentrações dos ETR no MIS 1 – Interglacial. São consequências de um período marcado por eventos extremos de chuvas, ventos, aliado ao aumento do intemperismo das rochas continentais e grande exposição da Plataforma continental;

O comportamento dos ETR durante os eventos *Heinrich* são bem similares. A média das concentrações dos ETR nestes eventos são superiores aos encontrados no MIS 1 – Interglacial, indicando maior aporte terrígeno em períodos com eventos extremos.

Os elementos denominados maiores (Fe, Ca e Ti) e suas razões foram analisadas utilizando as técnicas da Espectrometria de Massa (ICP-MS) e Fluorescência de Raios-X (XRF *core scanner*). Os resultados das duas técnicas mostraram-se correlacionáveis.

As razões Fe/Ca e Ti/Ca são bons indicadores de aporte terrígeno e respondem positivamente aos regimes de chuvas no continente. As informações adquiridas pelas técnicas e a literatura ratificam a hipótese.

As razões Fe/Ca e Ti/Ca são maiores durante o MIS-2 devido as características já mencionadas do último período glacial. Outros autores também apontam valores maiores dessas razões devido ao aumento de fluxos de matéria orgânica estimulando a dissolução dos carbonatos durante o último período glacial e o aumento da produtividade primária.

Dentro da proposta, as razões Fe/Ca, Ti/Ca, Al/Si e Fe/K ajudam a reconstruir o cenário climático para entender a dinâmica do aporte de material terrígeno ao longo dos últimos 45 mil anos. A razão Al/Si é um indicador de material continental altamente intemperizado. O sinal obtido por XRF mostrou que durante o MIS 2 – Glacial houve

um aumento na disponibilidade de Si no sedimento ou um empobrecimento em Al. É um indicativo que esse período de fato não foi tão úmido tal como o MIS 3.

A razão Fe/K mostra sinal inverso a razão Al/Si. As maiores concentrações de  $K^+$  (illita) no sedimento são observadas até 30 mil anos (em direção ao topo) e por volta dos 25 mil anos dentro dos eventos HS, em detrimento ao Fe, que aparece com maiores concentrações no MIS 2 – Glacial. Essa mudança no padrão de intemperismo é causada pelo regime do SMAS que concentrou chuvas abruptas durante o último período glacial, aumentando o intemperismo químico nas bacias de drenagens e transportando latossolos ricos em Fe até a bacia sedimentar.

A anomalia do Ce é negativa em todos os períodos, mas apresenta menor fracionamento durante o MIS 2 – Glacial. Isto indica condições oxidantes no ambiente deposicional ou essas anomalias podem ser oriundas de uma porção detrítica continental.

A anomalia do Eu é ligeiramente positiva para todos os períodos. Este elemento tem alta mobilidade e quando está no estado de oxidação +2 (reduzido) faz facilmente troca catiônica com  $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$  da composição mineral do feldspato presente em rochas continentais ao longo da evolução magmática. É um indicativo de assimilação ou acúmulo de feldspato.

Na busca do entendimento sobre a proveniência sedimentar do testemunho GL-1109, foram escolhidos e comparados 5 ambientes deposicionais em termos de informações sobre os Elementos Terras Raras. Observa-se que o sedimento deste estudo, quando relacionado com as possíveis fontes, apresenta fracionamento entre leves e pesados próximos as amostras de Cabo Frio. Isto é devido granulometria fina entre os sedimentos. Neste caso o principal controlador dessa dinâmica é o intemperismo e o transporte sedimentar.

Utilizando outro proxy (Eu/Sm) para determinação de proveniência, nota-se boas correlações entre os sedimentos da Patagônia e do Rio da Prata, sendo estes descritos na literatura com composição majoritária de esmectita e illita.

Alguns trabalhos como o de Mahiques et al., (2005) indicam que a pluma do Rio da Prata chegam até a região da Bacia de Santos. O mesmo autor define duas províncias geoquímicas de influências sedimentológicas: uma ao sul e a outra ao norte da ilha de São Sebastião. Ao sul a contribuição seria exclusiva da pluma do Rio da Prata, enquanto que a norte teria influência dos Rios Doce e Paraíba do sul. Porém, essa ratificação não é possível comprovar apenas com os estes dados obtidos.

## **8 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO**

Conclusão do testemunho GL-1109 para a determinação em alta resolução do comportamento dos Elementos Terras Raras de modo que venha a corroborar os dados apresentados nesta dissertação. A proveniência sedimentar poderá ser concluída com a caracterização mineralógica e granulometria ao longo do testemunho sedimentar GL-1109. As análises mineralógicas neste testemunho poderão ser realizadas por Difractometria de Raios-X (DRX) na fração argila e pó total das amostras. Utilizar as razões isotópicas de Nd e Sr como marcadores de proveniência sedimentar. Utilizar o fluxo de Elementos Terras Raras e de elementos maiores para identificar as fases de maior ou menor aporte continental. Adicionalmente poderão ser empregados métodos de lixiviação sequencial em algumas amostras, para quantificação da proporção dos ETR de origem autigênica e detrítica no testemunho.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, N. R. **Rare Earth Elements as a Paleo-Ocean Redox Proxy within the Union Springs Member of the Marcellus Formation**. Pennsylvania, 2012. 41 f. Thesis (Bachelor of Science) - Department of Geosciences, College of Earth and Mineral Sciences, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, 2012.

AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. **ISRN Soil Science**, v. 2012, Article ID 783876, 11 pages, 2012. doi:10.5402/2012/783876.

ANDREWS, J. T. Abrupt changes (Heinrich events) in late Quaternary North Atlantic marine environments: a history and review of data and concepts. **Journal of Quaternary Science**, v. 13, n. 1, p. 3-16, 1998.

ARZ, H. W.; PÄTZOLD, J. et al. Sedimentology and stable isotope ratios of planktonic foraminifera from two cores off Northeastern Brazil. **Quaternary Research**, v. 50, n. 2, p. 157-166, 1998. doi:10.1006/qres.1998.

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

ARZ, H. W. et al. Millennial-scale changes of surface- and deep-water flow in the western tropical Atlantic linked to Northern Hemisphere high-latitude climate during the Holocene. **Geology**, v. 29, n. 3, p. 239-242, 2001.

BARKER, S. et al. Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation. **Nature**, v. 457, p. 1097-1103, 2009.

BERGER, A.; LOUTRE, M. F. Insolation values for the climate of the last 10 million years. **Quaternary Science Review**, v. 10, n. 4, p. 297-317, 1991.

BERTOLINO, S. R.; DEPETRIS, P. J. Mineralogy of clay-sized suspended load from headwater tributaries of the Parana River: Bermejo, Pilcomayo, and Paraguay rivers. In: DEGENS, E. T. et al. (Eds.). **Interactions of Biogeochemical Cycles in Aqueous Ecosystems**. Hamburg: University of Hamburg, Geology-Paleontology Institute, 1992. Part 7, p. 19-31, SCOPE/UNEP Sonderband.

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.

BISCAYE, P. E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. **Geological Society of America Bulletin**, v. 76, n. 7, p. 803–832, 1965.

BOMBARDI, R. J. **Variabilidade do Regime de Monções da América do Sul: O Clima Presente e Projeções para o Século XXI**. São Paulo, 2008. 112 f. Tese (Mestrado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BONATTI, E.; GARTNER, S. Caribbean climate during Pleistocene ice ages. **Nature**, v. 244, n. 5418, p. 563–565, 1973. doi:10.1038/244563a0.

BOND, G. et al. Evidence of Massive discharge of icebergs into the North Atlantic ocean during the last Glacial Period. **Nature**, v. 360, p. 245-249, 1992.

BOND, G. C. et al. Correlation between climate records from the North Atlantic sediment and Greenland ice. **Nature**, v. 365, p. 143–147, 1993.

BOND, G. C.; SHOWERS, W. J. et al. Age determination on sediment core V29-191. **Science**, v. 278, n. 5341, p. 1257-1266, 1997. doi:10.1126/science.278.5341.1257.

BOND, G. C.; LOTTI, R. Iceberg discharges into the North Atlantic on millennial time scales during the last glaciation. **Science**, v. 267, p. 1005-1010, 1995.

BOZZANO, G.; KUHLMANN, H.; ALONSO, B. Storminess control over African dust input to the Moroccan Atlantic margin (NW Africa) at the time of maxima boreal summer insolation: A record of the last 220 kyr. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 183, n. 1–2, p. 155–168, 2002. doi:10.1016/S0031-0182(01)00466-7.

BROCKER, W. S.; PETEET, D. M.; RIND, D. Does ocean-atmosphere system have more than once stable mode of operation? **Nature**, v. 315, p. 21-26, 1985.

BROECKER, W. S. Abrupt Climate Change: Causal Constraints Provided by the Paleoclimate Record. **Earth-Science Review**, v. 51, p. 137-154, 2000.

BROECKER, W. S. Massive iceberg discharges as triggers for global climate change. **Nature**, v. 372, p. 421–424, 1994.

CAMPODONICO, V. A.; GARCÍA, M. G. et al. The geochemical signature of suspended sediments in the Parana River basin: Implications for provenance, weathering and sedimentary recycling. **Catena**, v. 143, p. 201-214, 2016.

CARROL, D. **Clay Minerals: A guide to their X-ray identification**. [Boulder, Colo.]: The Geological Society of America, 1974.

CARVALHO, L. M. V.; JONES, C.; LIEBMANN, B. The South Atlantic Convergence Zone: persistence, intensity, form, extreme precipitation and relationships with intraseasonal activity. **Journal of Climate**, v. 17, p. 88-108, 2004.

CASTOR, S. B; HEDRICK, J. B. Rare earth elements. In: KOGEL, et al. (Eds.). **Industrial Minerals & Rocks**. 7. ed. [S.l.]: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006. p. 769-792.

CHIESSI, C. M. **Ocean circulation and climate variability in the western South Atlantic and eastern South America during the last deglaciation**. Alemanha, 2008. 98 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Bremen, Alemanha, 2008.

CLARK, P. U. et al. The Last Glacial Maximum. **Science**, v. 325, n. 5941, p. 710–714, 2009.

CLAYTON, T. et al. Indirect climatic control on the clay mineral composition of Quaternary sediments from the Cariaco basin, northern Venezuela (ODP Site 1002). **Marine Geology**, v. 161, p. 191-206, 1999.

CLEMENT, A. C.; PETERSON, L. C. Mechanisms of abrupt climate change of the last glacial period. **Reviews of Geophysics**, v. 46, RG4002, 2008.

CONTI, L. A.; FURTADO, V. V. Topographic registers of paleo-valleys on the Southeastern Brazilian Continental shelf. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 57, n. 2, p. 113-121, 2009.

CRUZ, F. W. et al. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116 ky in subtropical Brazil. **Nature**, v. 434, p. 63-66, 2005.

CRUZ, F. W. et al. Orbital and millennial-scale precipitation changes in Brazil from speleothem records. In: VIMEUX, F. et al. (Eds.). **Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions**. Berlin: Springer, 2009a. p. 29-60.

CRUZ, F. W. et al. Orbitally driven east-west antiphasing of South American precipitation. **Nature Geoscience**, v. 2, p. 210-214, 2009b.

CRUZ, F. W. et al. Reconstruction of regional atmospheric circulation features during the Late Pleistocene in subtropical Brazil from oxygen isotope composition of speleothems. **Earth Planetary Science Letters**, v. 248, p. 494-506, 2006.

DEPETRIS, P. J. et al. The geochemical characteristics of the Parana river suspended sediment load: an initial assessment. **Hydrological Processes**, v. 17, n.7, p. 1267-1277, 2003.

DU, J. et al. Neodymium isotopes in authigenic phases, bottom waters and detrital sediments in the Gulf of Alaska and their implications for paleo-circulation reconstruction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 193, p. 14-35, 2016.

ELDERFIELD, H; GREAVES, M. J. The rare earth elements in seawater. **Nature**, v. 296, n. 5854, p. 214-219, 1982.

FERREIRA, N. J.; SANCHES, M.; SILVA DIAS, M. A. F. Composição da Zona de Convergência do Atlântico Sul em períodos de El Niño e La Niña. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 19, n. 1, p. 89-98, jun. 2004.

FERREIRA, R. N; CHAO, W. Aqua-planet simulations of the formation of the South Atlantic Convergence Zone. **International Journal of Climatology**, v. 33, p. 615-628, 2012.

GAIERO, D. M. et al. Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, p. 3603–3623, 2003.

GAIERO, D. M. et al. The signature of river- and Wind- borne materials exported from Patagonia to the Southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 219, n. 3-4, p. 357-376, 2004.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma. (ICP-MS).** Maria Fernanda Giné-Rosias. Piracicaba: CENA, 1999. 118 p., il. (Série Didática, v. 4)

GONÇALVES, J. D. F.; LEONHARDT, A. Contribution of the coccolithophores to the input of calcium carbonate during the Last Glacial Maximum on the Southern Brazilian Continental Margin. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 7, p. 1-5, 2016.

GOVIN, A. et al. Distribution of major elements in Atlantic surface sediments (36°N-49°S): Imprint of terrigenous input and continental weathering. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 13, n. 1, 2012.

GREENWOOD, N. N. et al. **Chemistry of the Elements**. Leeds: Pergamon Press, 1990. 1449 p.

GYLLENCREUTZ, R. et al. Mid-to late-Holocene paleoceanographic changes on the southeastern Brazilian shelf based on grain size records. **Holocene**, v. 20, p. 863-875, 2010.

HANDIANI, D.; PAUL, A.; DUPONT, L. Tropical climate and vegetation changes during Heinrich Event 1: a model-data comparison. **Climate of the Past**, v. 8, p. 37-57, 2012. doi:10.5194/cp-8-37-2012.

HARBEN, P. W. **The Industrial Minerals Handybook: a guide to markets, specifications & prices**. 4. ed. Worcester Park, Surrey, UK : Industrial Minerals Information, 2002.

HEINRICH, H. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic ocean during the past 130,000 years. **Quaternary Research**, v. 29, p. 142-152, 1988.

HEMMING, S. R. Heinrich events: Massive late pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint. **Reviews of Geophysics**, v. 42, RG1005, 2004.

HENDERSON, P. (Ed.). **Rare earth element geochemistry: Developments in geochemistry**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1984. v. 2, 510 p. (Developments in Geochemistry, 1).

HU, Z. et al. Rare Earth Elements in Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, p. 1381-1420, 2006.

HUGHEN, K. A. et al. Abrupt tropical vegetation response to rapid climate changes, **Science**, v. 304, p. 955–1959, 2004.

JAESCHKE, A. et al. Coupling of millennial-scale changes in sea surface temperature and precipitation off northeastern Brazil with high-latitude climate shifts during the last glacial period. **Paleoceanography**, v. 22, n. 4, 2007.

JANSEN, J. H. F. et al. CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores. **Marine Geology**, v. 151, n. 1–4, p. 143–153, 1998.

JORJANI, E.; SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group viatributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 1532-1539, 2016.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408-412, p. 1339-1343, 2006.

KOWSMANN, R. O. et al. **Evolução Sedimentar Holocênica da Plataforma Continental e do Talude do Sul do Brasil**. Rio de Janeiro: Petrobrás – DNPM – CPRM – CNPq, 1979.

KOWSMANN, R. O. et al. **Sedimentação Quaternária da Margem Continental Brasileira e das Áreas Oceânicas Adjacentes**. Rio de Janeiro: Petrobrás – DNPM – CPRM – CNPq, 1979.

KUJAU, A. et al. Mississippi River discharge over the last ~ 560,000 years – Indications from X-ray fluorescence core-scanning. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 298, n. 3-4, p. 311-318, 2010. doi:10.1016/j.palaeo.2010.10.005.

KWIECIEN, O. et al. North Atlantic control on precipitation pattern in the eastern Mediterranean/Black Sea region during the last glacial. **Quaternary Research**, v. 71, n. 3, p. 375-384, 2009. doi:10.1016/j.yqres.2008.12.004.

LASKAR, J. et al. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. **Astronomy & Astrophysics**, v. 428, p. 261-285, 2004.

LISIECKI, L. E.; RAYMO, M. E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records. **Paleoceanography**, v. 20, p. 1003, 2005. doi:10.1029/2004PA001071.

LIU, Y. G. et al. Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 1361-1371, 1988.

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

MARENGO, J. A.; SOARES, W. R.; SAULO, C.; NICOLINI, M. Climatology of the low-level jet east of the Andes as derived from the NCEP-NCAR reanalyses: Characteristics and temporal variability. **Journal of climate**, v. 17, n. 12, p. 2261-2280, 2004.

MARENGO, J. The characteristics and variability of the atmospheric water balance in the Amazon basin: Spatial and temporal variability. **Climate Dynamics**, v. 24, p. 11-22, 2005.

MARENGO, J. A. et al. Recent developments on the South American monsoon system. **International Journal of climatology**, v. 32, p. 1-21, 2012.

MARTIN, L. et al. Astronomical forcing of contrasting rainfall changes in tropical South America between 12.400 e 8.800 cal yr B.P. **Quaternary Research**, v. 47, p. 117-122, 1997.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

MASSON, V. et al. Holocene climate variability in Antarctica based on 11 ice-core isotopic records. **Quaternary Research**, v. 54, n. 3, p. 348-358. 2000.

MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: LIPIN, B. R., MCKAY, G. A. (Eds.). **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements**. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, 1989. v. 21, p. 169-200.

MELO, M. L. D. de; MARENGO, J. A. Simulações do clima do holoceno médio na América do Sul com o modelo de circulação geral da atmosfera do CPTEC. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 23, n. 2, p. 191-205, 2008.

MENDONÇA, F.; DANNI-OLIVEIRA, I. M. **Climatologia: noções básicas e climas do Brasil**. São Paulo: Oficina de Texto, 2007. 206 p.

MENVIEL, L. et al. Meridional reorganizations of marine and terrestrial productivity during Heinrich events. **Paleoceanography**, p. 1–19, PA1203, 2008. doi:10.1029/2007PA001445.

MILLIMAN, J. D. Morphology and structure of upper continental margin off southern Brazil. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 62, n. 6, p. 1029-1048, 1978.

MOORE, B. R.; DENNEN, W. H. A geochemical trend in silicon-aluminum-iron ratios and the classification of clastic sediments. **Journal of Sedimentary Research**, v. 40, n. 4, p. 1147–1152, 1970.

MORAN, J. M.; MORGAN, M. D. **Meteorology: The atmosphere and the science of weather**. Minneapolis: Burgess Publishing, 1986.

MULITZA, S. et al. Increase in African dust flux at the onset of commercial agriculture in the Sahel region. **Nature**, v. 466, n. 7303, p. 226–228, 2010. doi:10.1038/nature09213.

NORTH GREENLAND ICE CORE PROJECT MEMBERSK - NGRIP members. High resolution Climate Record of the Northern Hemisphere reaching into the last Glacial Interglacial Period. **Nature**, v. 431, p. 147-151, 2004.

PAHNKE, K.; GOLDSTEIN, S. L.; HEMMING, S. R. Abrupt changes in Antarctic Intermediate Water circulation over the past 25,000 years. **Nature Geoscience**, v. 1, p. 870–874, 2008.

PAINEL BRASILEIRO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS – PBMC. **Base científica das mudanças climáticas: v. 1 Primeiro Relatório da Avaliação Nacional**. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014. 464 p.

PEREIRA, M. J. et al. Estratigrafia da Bacia de Santos. Análise das seqüências, sistemas deposicionais e revisão litoestratigráfica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34., 1986, Goiânia. **Anais...** Goiânia: SBG, 1986. v. 1, p. 65-79.

PEREIRA, M. J; FEIJÓ, F. J. Bacia de Santos: Estratigrafia das Bacias Sedimentares do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 8, p. 219-234, 1994.

PETERSON, L. C. et al. Rapid changes in the hydrologic cycle of the tropical Atlantic during the last glacial. **Science**, p. 290, 2000.

PIVEL, M. A. G. et al. Paleoprodutividade na bacia de santos nos últimos 15 mil anos. In: CARVALHO, I. de S. et al. (Eds.). **Paleontologia: cenários de vida**. Rio de Janeiro: Interciência, 2014. p. 331-341.

PLASTINO, W. et al. Cosmic Background Reduction In The Radiocarbon Measurement By Scintillation Spectrometry At The Underground Laboratory Of Gran Sasso. **Radiocarbon.**, v. 43, 2A, p. 157–161, 2016.

QUADRO, M. F. L. et al. Análise climatológica da precipitação e do transporte de umidade na região da ZCAS através da nova geração de reanálises. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 27, p. 152-162, 2012.

RAHMSTORF, S. Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. **Nature**, v. 419, p. 207-214, 2002.

RASMUSSEN, S. O. et al. Stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: refining and extending the intimate evento stratigraphy. **Quaternary Science Reviews**, v. 106, p. 14-28, 2014.

REIMER, P. J. et al. IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. **Radiocarbon**, v. 55, n. 4, p. 1869–1887, 2013.

ROESER, P. A. **Paleoreconstrução do aporte terrígeno ao longo do quaternário na Plataforma Continental Brasileira (Cabo Frio-RJ e Depressão do Albardão-RS) e suas implicações ambientais**. Niterói, 2008. 146 f. Dissertação (Mestrado em Geociências-Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

ROLLINSON, H. **Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation**. England: Longman Scientific & Technical, 1993.

RONCO, A. et al. Geochemistry of heavy metals in bottom sediments from streams of the western coast of the Rio de la Plata estuary, Argentina. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 23, n. 2, p. 89-103, 2001.

RUDDIMAN, W. F. **Earth's climate: past and future**. 2. ed. Nova Iorque: W.H. Freeman, 2008. 465 p.

RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the continental crust. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). **Treatise on geochemistry**. [S. l.]: Elsevier, 2003. v. 3, p. 1- 64.

SAMSON, I. M.; WOOD, S. A. The rare earth elements: behaviour in hydrothermal fluids and concentration in hydrothermal mineral deposits, exclusive of alkaline settings. In: LINNEN, R. L.; SAMSON, I. M. (Eds.). **Rare-element geochemistry and mineral deposits**. Canada: Geological Association of Canada, 2005. p. 269-297. (GAC Short Course Notes, 17).

SANTOS, T. P. et al. Warm glaciation and early warming of subtropical western South Atlantic modulated by meridional overturning circulation and orbital forcing. **ESPL**. No prelo.

SILVA, A. E. **Variabilidade da Circulação e Umidade no Regime de Monção da America do Sul**. São Paulo, 2009. Tese (Doutorado em Meteorologia) – Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SILVEIRA, R. C. A. da; MIRANDA, L. B. de; BROWN, W. S. On the origins of the North Brazil Current. **Journal of Geophysical Research**, v. 99, C11, p. 22501- 22512, 1994.

SMUC, N. R. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the passy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kocani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 183-184, p. 1-11, Aug. 2012.

SPRATT, R. M.; LISIECKI, L. E. A late Pleistocene sea level stack. **Climate of the past**, v. 12, p. 1079-1092, 2005. doi: 10.5194/cp-12-1-2016.

STRAMMA, L. Geostrophic transport of the South Equatorial Current in the Atlantic, 1. **Journal of Marine Research**, v. 49, n. 2, p. 281-294, 1991.

STRIKIS, N. M. **Atividade do Sistema de Monção Sul-americana na porção central do Brasil durante o último período glacial a partir da aplicação de isótopos de oxigênio em espeleotemas.** 265 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

STRÍKIS, N. M. et al. Timing and structure of Mega-SACZ events during Heinrich Stadial 1. **Geophysical Research Letters**, v. 45, p. 1-8, 2015.

STUIVER, M.; REIMER, P. J. Extended  $^{14}\text{C}$  data base and revised CALIB 3.0  $^{14}\text{C}$  radiocarbon age calibration program. **Radiocarbon**, v. 35, n. 1, p. 215-230, 1993.

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar.** São Paulo: Edgard Blucher, 2003. 400 p.

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN S. M. The composition and evolution of the continental crust: Rare Earth Element evidence from sedimentary rocks. **Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences**, A301, p. 381-399, 1981.

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. **The continental crust:** its composition and evaluation. An examination of the geochemical record preserved sedimentary rocks. London: Blackwell Scientific Publications, 1985.

TEIXEIRA, W. et al. (Ed.). **Decifrando a Terra.** São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 558 p.

TEREKHOV, E. N.; SHCHERBAKOVA, T. F. Genesis of positive Eu anomalies in acid rocks from the Eastern Baltic Shield. **Geochemical International**, v. 44, n. 5, p. 439-455, 2006. doi: 10.1134/S0016702906050028.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, v. 267, p. 191-206, 2004.

VELDE, B. (Ed.). **Origin and Mineralogy of Clays – Clays and the Environment.** Heidelberg, Berlin: Springer Verlag, 1995. 334 p.

VERA, C. et al. Toward a unified view of the American Monsoon Systems. **Journal of Climate**, v. 19, p. 4977-5000, 2006.

VIOLANTE, R. A.; PARKER, G. The post-glacial maximum transgression in the de la Plata River and adjacent inner continental shelf, Argentina. **Quaternary International**, v. 114, p. 167-181, 2004.

WALKER, M. J. C. et al. Formal subdivision of the Holocene Series/Epoch: a Discussion Paper by a Working Group of INTIMATE (Integration of ice-core, marine and terrestrial records) and the Subcommittee on Quaternary Stratigraphy (International Commission on Stratigraphy). **Journal Quaternary Science**, v. 27. p. 649–659, 2012.

WANG, N.; HUANG, B.-Q. et al. Deep-water carbonate dissolution in the northern South China Sea during Marine Isotope Stage 3. **Journal of Palaeogeography**, p. 1-8, 2016.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, 1995.

WELTJE, G. J.; TJALLINGII, R. Calibration of xrf core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 274, n. 3, p. 423-438, 2008.

WRIGHT, J. D. et al. Late Pleistocene sea level on the New Jersey margin: Implications to eustasy and deep-sea temperature. **Global and Planetary Change**, v. 66, p. 93-99, 2009.

ZHOU, J.; LAU, K.-M. Does a monsoon climate exist over South America? **Journal Climate**, v. 11, p. 1020-1040, 1998.

## 10 APÊNDICE

## 10.1 APÊNDICE 1

**Tabela 7 - Detalhamento do desenvolvimento analítico executado no testemunho GL-09. O símbolo (~) é aproximadamente. Água régia - solução de mistura do ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 1:3, respectivamente. Padrão interno (Rh) – ródio**

Método escolhido	Descrição da metodologia	Reagentes	Recuperação dos ETR e outros elementos
Abertura na chapa	Pesagem de ~ 100mg do material e colocados dentro de um savillex descontaminado. Adição de 6,0 ml de água régia. Fechar levemente o frasco. Deixar em banho de ultrassom de 20 a 30 minutos. Em seguida, levar para a chapa quente à 60°C por 6 horas. Abrir com cuidado e evaporar à 70°C até a obtenção de um resíduo seco.	Água Régia	40-70%
Abertura na chapa	Pesagem de ~ 100mg do material e colocados dentro de um savillex descontaminado. Adição de 0,8 ml de peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) + 0,8 ml de ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ). Fechar levemente o Becker. Deixar em banho de ultrassom de 20 a 30 minutos. Em seguida, levar para a chapa quente à 60°C por 6 horas. Abrir com cuidado e evaporar à 70°C até a obtenção de um resíduo seco.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	>120%
Abertura na chapa	Pesagem de ~ 100 mg do material e colocados dentro de um savillex descontaminado. Adição de 0,8 ml de peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) + 0,8 ml de ácido fluorídrico (HF) + 4,0 ml de ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) + 1,5 ml de água régia. Fechar levemente o Becker. Deixar em banho de ultrassom de 20 a 30 minutos. Em seguida, levar para a chapa quente à 60°C por 6 horas. Abrir com cuidado e evaporar à 70°C até a obtenção de um resíduo seco.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HF + HNO <sub>3</sub> + Água régia	>200%
Digestão total em micro-ondas	Pesagem e queima de 150 mg do material em forno Mufla por 12 horas. Do mesmo sedimento, ~ 100 mg foram colocados dentro de tubos Teflon e adicionados 6,0 ml água régia e hermeticamente fechados por 4 horas. Posteriormente, levados ao forno micro-ondas por 60 minutos (protocolo EPA-3051). Extrato foi filtrado, avolumado para 10 ml com água ultrapura (Milli-Q) e diluído em 500 vezes com adição final de padrão interno (Rh).	Água régia	45-75%

Digestão total em micro-ondas	Pesagem de ~ 100 mg do material e levados ao forno micro-ondas com adição de 9,0 ml de ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) monodestilado + 3,0 ml de ácido fluorídrico (HF) + 1,0 ml de ácido clorídrico bidestilado (HCl) por 75 minutos (protocolo EPA-3052 modificado). Extrato foi colocado dentro de um savillex e deixado na chapa quente à 100°C até a sua total evaporação (quase 48 horas). Em seguida, avolumado para 20 ml com água ultrapura (Milli-Q) e diluído em 500 vezes com adição final de padrão interno (Rh).	HNO <sub>3</sub> + HF + HCl	<50%
Digestão total em micro-ondas	Pesagem de 150 mg do material e levados ao forno Mufla. Do mesmo sedimento, ~ 100 mg são pesados e levados ao forno micro-ondas com 6,0 ml de ácido nítrico monodestilado. Extrato foi filtrado, avolumado para 10 ml com água ultrapura (Milli-Q) e diluído em 500 vezes com adição final de padrão interno (Rh).	HNO <sub>3</sub>	<75% ETRL e ETRM e 60-85% ETRP
Digestão total em micro-ondas	Pesagem de ~ 100 mg do material e colocados dentro de tubos Teflon. Adição de 4,5 ml de ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) monodestilado + 1,8 ml de ácido fluorídrico (HF). Levados à banho em ultrassom por 20 minutos. Posteriormente, levados ao forno micro-ondas por 60 minutos (protocolo EPA-3052 modificado). Extrato foi filtrado, avolumado para 20 ml com água ultrapura (Milli-Q) e diluído em 500 vezes com adição final de padrão interno (Rh).	HNO <sub>3</sub> + HF	< 1 (para todos os elementos)
Digestão total em micro-ondas + chapa quente	Pesagem de ~ 200 mg do material e levados ao forno micro-ondas com adição de 4,5 ml de ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) monodestilado + 1,5 ml de ácido fluorídrico (HF) por 75 minutos (protocolo EPA-3052 modificado). Extrato foi colocado dentro de um savillex e deixado por 24 horas na chapa quente à 110°C. Em seguida, avolumado para 10 ml com água ultrapura (Milli-Q) e diluído em 500 vezes com adição final de padrão interno (Rh).	HNO <sub>3</sub> + HF	< 1 (para todos os elementos)
Digestão total em micro-ondas	Cerca de 150 mg do sedimento foram levados ao forno Mufla. Desse mesmo sedimento, ~ 100 mg foram pesados e levados ao forno micro-ondas com 4,0 ml de ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) monodestilado + 1,0 ml de ácido fluorídrico (HF) por 75 minutos (protocolo EPA3052 modificado) Depois, adicionou-se 8,0 ml de ácido bórico (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ). Extrato foi filtrado, avolumado para 15 ml com ácido bórico e diluído em 250 vezes com adição final de padrão interno (Rh).	HNO <sub>3</sub> + HF + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	82 -107%

## 10.2 APÊNDICE 2

**Tabela 8 - Concentrações dos elementos Nd, Fe e Mn e suas razões utilizadas para a comparação com os dados de Du et al., 2016. A idade é expressa em ka (mil anos AP) e as concentrações em mg.kg<sup>-1</sup>. Os dados em vermelho representam amostras do MIS 1 – Interglacial (n=11) e os dados em azul representam as amostras do MIS 2 – Glacial (n=98)**

Amostra (Profundidade, cm)	Nd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fe (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Nd/Fe	Mn/Fe
Thiago 1 (70-72 cm)	21,0	33320,3	439,7	0,0006	0,013
Thiago 2 (74-76 cm)	16,3	27798,2	338,8	0,0006	0,012
Thiago 3 (78-80 cm)	11,2	18524,9	283,2	0,0006	0,015
Thiago 4 (82-84 cm)	16,0	26539,4	324,3	0,0006	0,012
Thiago 5 (86-88 cm)	11,5	14349,1	181,5	0,0008	0,013
Thiago 6 (90-92 cm)	9,5	13739,4	171,1	0,0007	0,012
Thiago 7 (94-96 cm)	11,0	15908,7	220,1	0,0007	0,014
Thiago 8 (98-100 cm)	13,3	23529,4	267,5	0,0006	0,011
Thiago 9 (102-104 cm)	10,7	11197,4	126,4	0,0010	0,011
Thiago 10 (106-108 cm)	9,5	13398,2	161,9	0,0007	0,012
Thiago 11 (110-112 cm)	11,2	19657,8	209,3	0,0006	0,011
Thiago 12 (116-118 cm)	14,0	16847,3	187,6	0,0008	0,011
Thiago 13 (120-122 cm)	13,6	25723,4	259,2	0,0005	0,010
Thiago 14 (124-126 cm)	14,5	23768,8	235,8	0,0006	0,010
Thiago 15 (128-130 cm)	14,8	26882,6	271,7	0,0006	0,010
Thiago 16 (170-172 cm)	17,5	29852,0	289,1	0,0006	0,010
Thiago 17 (174-176 cm)	15,3	28708,1	288,7	0,0005	0,010
Thiago 18 178-180 cm)	12,5	22379,8	250,2	0,0006	0,011
Thiago 19 182-184 cm)	17,3	23571,2	230,5	0,0007	0,010
Thiago 20 186-188 cm)	12,9	16221,0	167,2	0,0008	0,010
Thiago 21 190-192 cm)	15,1	20927,0	197,5	0,0007	0,009
Thiago 22 194-196 cm)	11,9	14337,2	151,3	0,0008	0,011
Thiago 23 198-200 cm)	20,7	28802,4	282,0	0,0007	0,010
Thiago 24 218-220 cm)	11,9	17782,4	206,5	0,0007	0,012
Thiago 25 222-224 cm)	12,9	17107,9	172,2	0,0008	0,010
Thiago 26 227-229 cm)	13,8	17065,2	170,7	0,0008	0,010
Thiago 27 231-233 cm)	11,3	13612,4	137,8	0,0008	0,010

<b>GL-1109</b>	<b>Nd (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fe (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nd/Fe</b>	<b>Mn/Fe</b>
Thiago 28 (235-237 cm)	13,3	26133,3	294,7	0,0005	0,011
Thiago 29 (239-241 cm)	15,1	23040,7	239,6	0,0007	0,010
Thiago 30 (243-245 cm)	11,4	17645,3	201,1	0,0006	0,011
Thiago 31 (247-249 cm)	10,2	12314,1	129,6	0,0008	0,011
Thiago 32 (251-253 cm)	23,4	31960,2	304,8	0,0007	0,010
Thiago 33 (255-257 cm)	9,8	11936,1	121,3	0,0008	0,010
Thiago 34 (259-261 cm)	11,2	12760,2	136,9	0,0009	0,011
Thiago 35 (264-266 cm)	12,5	15029,5	154,1	0,0008	0,010
Thiago 36 (270-272 cm)	12,8	22573,2	250,1	0,0006	0,011
Thiago 37 (274-276 cm)	8,3	9644,2	107,3	0,0009	0,011
Thiago 38 (278-280 cm)	10,2	17879,8	195,6	0,0006	0,011
Thiago 39 (282-284 cm)	17,9	26464,3	280,9	0,0007	0,011
Thiago 40 (286-287 cm)	9,4	11290,1	122,6	0,0008	0,011
Thiago 41 (289-291 cm)	12,1	19002,1	207,5	0,0006	0,011
Thiago 42 (293-295 cm)	12,6	15354,3	162,9	0,0008	0,011
Thiago 43 (297-299 cm)	10,8	14085,9	138,8	0,0008	0,010
Thiago 44 (301-303 cm)	14,8	20071,2	207,6	0,0007	0,010
Thiago 45 (305-307 cm)	20,4	26712,8	254,9	0,0008	0,010
Thiago 46 (309-311 cm)	15,3	19488,4	198,0	0,0008	0,010
Thiago 47 (313-315 cm)	17,5	21416,3	229,2	0,0008	0,011
Thiago 48 (317-319 cm)	14,9	18884,7	193,8	0,0008	0,010
Thiago 49 (320-322 cm)	15,3	20346,6	215,9	0,0008	0,011
Thiago 50 (324-326 cm)	14,5	20168,9	222,6	0,0007	0,011
Thiago 51 (328-330 cm)	17,3	30018,4	293,0	0,0006	0,010
Thiago 52 (328-330 cm)	17,0	29925,4	294,9	0,0006	0,010
Thiago 53 (332-334 cm)	16,5	20059,8	206,6	0,0008	0,010
Thiago 54 (336-338 cm)	17,6	25076,1	242,3	0,0007	0,010
Thiago 55 (340-342 cm)	15,4	19307,9	189,9	0,0008	0,010
Thiago 56 (344-346 cm)	15,4	19269,8	198,5	0,0008	0,010
Thiago 57 (348-350 cm)	12,5	20730,5	220,1	0,0006	0,011
Thiago 58 (351-353 cm)	12,2	14622,5	157,2	0,0008	0,011
Thiago 59 (356-358 cm)	8,2	11279,7	115,8	0,0007	0,010
Thiago 60 (360-362 cm)	15,5	21537,7	219,5	0,0007	0,010

<b>GL-1109</b>	<b>Nd (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fe (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nd/Fe</b>	<b>Mn/Fe</b>
Thiago 61 (364-366 cm)	20,4	24927,9	265,1	0,0008	0,011
Thiago 62 (368-370 cm)	11,6	18941,5	204,8	0,0006	0,011
Thiago 63 (372-374 cm)	13,3	17383,4	177,5	0,0008	0,010
Thiago 64 (377-379 cm)	16,9	21816,9	222,8	0,0008	0,010
Thiago 65 (381-383 cm)	11,2	16417,3	154,9	0,0007	0,009
Thiago 66 (385-387 cm)	11,3	14634,4	152,0	0,0008	0,010
Thiago 67 (389-391 cm)	15,8	27257,5	271,8	0,0006	0,010
Thiago 68 (393-395 cm)	17,4	27656,0	261,0	0,0006	0,009
Thiago 69 (397-399 cm)	15,4	20724,2	221,4	0,0007	0,011
Thiago 70 (401-403 cm)	14,8	21632,9	212,4	0,0007	0,010
Thiago 71 (405-407 cm)	16,3	23610,7	225,9	0,0007	0,010
Thiago 72 (407-409 cm)	15,8	20584,1	208,1	0,0008	0,010
Thiago 73 (411-413 cm)	16,5	24035,2	230,7	0,0007	0,010
Thiago 74 (415-417 cm)	15,4	24125,5	244,7	0,0006	0,010
Thiago 75 (419-421 cm)	14,8	21030,6	203,2	0,0007	0,010
Thiago 76 (423-425 cm)	13,9	23814,7	240,0	0,0006	0,010
Thiago 77 (427-429 cm)	12,3	17862,2	165,9	0,0007	0,009
Thiago 78 (431-433 cm)	12,5	18797,9	170,7	0,0007	0,009
Thiago 79 (435-437 cm)	14,3	22795,4	224,0	0,0006	0,010
Thiago 80 (439-441 cm)	16,4	27608,4	269,7	0,0006	0,010
Thiago 81 (444-445 cm)	17,8	31817,8	311,8	0,0006	0,010
Thiago 82 (448-450 cm)	15,4	28763,9	316,5	0,0005	0,011
Thiago 83 (452-454 cm)	32,0	48947,5	473,7	0,0007	0,010
Thiago 84 (456-458 cm)	18,4	28244,7	265,5	0,0007	0,009
Thiago 85 (460-462 cm)	11,7	22275,4	219,8	0,0005	0,010
Thiago 86 (464-466 cm)	14,0	19356,4	183,9	0,0007	0,010
Thiago 87 (468-470 cm)	9,9	14429,4	150,3	0,0007	0,010
Thiago 88 (472-474 cm)	11,9	22629,6	227,3	0,0005	0,010
Thiago 89 (476-478 cm)	10,8	19836,8	195,3	0,0005	0,010
Thiago 90 (480-482 cm)	11,6	23908,3	213,3	0,0005	0,009
Thiago 91 (484-486 cm)	11,5	21920,1	210,0	0,0005	0,010
Thiago 92 (488-490 cm)	12,1	23864,3	210,6	0,0005	0,009
Thiago 93 (492-494 cm)	10,0	16569,4	160,8	0,0006	0,010
Thiago 94 (497-499 cm)	21,6	32878,2	311,3	0,0007	0,009

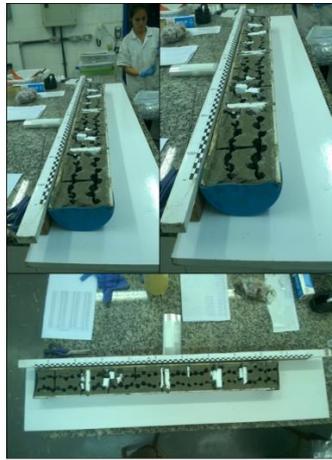
<b>GL-1109</b>	<b>Nd (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fe (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nd/Fe</b>	<b>Mn/Fe</b>
Thiago 95 (501-503 cm)	23,7	45363,9	417,7	0,0005	0,009
Thiago 96 (588-590 cm)	11,3	21443,1	207,1	0,0005	0,010
Thiago 97 (592-594 cm)	10,4	19385,0	179,7	0,0005	0,009
Thiago 98 (596-598 cm)	16,3	31327,3	292,1	0,0005	0,009
Thiago 99 (600-602 cm)	14,8	27126,0	253,4	0,0005	0,009
Thiago 100 (604-606 cm)	21,0	36656,8	334,7	0,0006	0,009
Thiago 101 (608-610 cm)	25,5	46858,3	422,5	0,0005	0,009
Thiago 102 (612-614 cm)	20,0	33712,1	319,6	0,0006	0,009
Thiago 103 (616-618 cm)	14,3	26415,7	265,0	0,0005	0,010
Thiago 104 (620-622 cm)	24,2	43002,4	403,4	0,0006	0,009
Thiago 105 (624-626 cm)	17,9	30872,9	285,3	0,0006	0,009
Thiago 106 (628-630 cm)	23,6	42009,3	376,2	0,0006	0,009
Thiago 107 (632-634 cm)	18,1	33568,5	313,4	0,0005	0,009
Thiago 108 (636-638 cm)	19,7	34798,6	323,0	0,0006	0,009
Thiago 109 (640-642 cm)	20,9	37615,7	336,7	0,0006	0,009

## 10.3 APÊNDICE 3

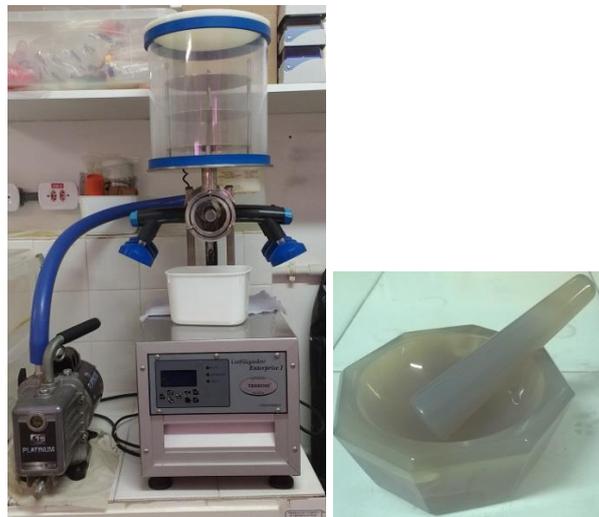
**Tabela 9 - Idade dos principais eventos abruptos ocorridos nos últimos 45 mil anos no testemunho sedimentar GL 1109. As idades das transições dos MIS (Marine Isotope Stage) por Lisiecki & Raymo (2005). As idades estimadas para os eventos Heinrich (HS) por Hemming (2004).**

<b>Transição - MIS</b>	<b>Idade (mil anos AP.)</b>	<b>Referência</b>
MIS 1 – MIS 2	~ 14,0	<i>Lisiecki &amp; Raymo (2005)</i>
MIS 2 – MI 3	~ 29,0	
<b>Eventos Heinrich</b>		
HS0 (ou <i>Younger Dryas</i> )	~ 11,7 – 12,9	<i>Hemming (2004)</i>
HS1	~ 16,8 – 19,0	
HS2	~ 24,0 – 25,5	
HS3	~ 29,0 – 30,5	
HS4	~ 38,0 – 40,0	

## 10.4 APÊNDICE 4



Subamostragem do testemunho GL-1109, no Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoc oceanografia (LOOP/Geoquímica/UFF).



Liofilizador utilizado para a desidratação à vácuo do testemunho GL-1109 (à esquerda); Grau de ágata utilizado para macerar as amostras subamostrada e liofilizadas (à direita), Laboratório de Geoquímica Orgânica (Lab-404/GEOQ-UFF).



Balança analítica (à esquerda); e B. Capela de exaustão para gases tóxicos (à direita), Laboratório de Geoquímica Orgânica (Lab-404/GEOQ-UFF).



Forno micro-ondas para a digestão das amostras, Laboratório de Geoquímica Orgânica (Lab-404/GEOQ-UFF).