

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE BIOFÍSICA CARLOS CHAGAS FILHO**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**  
**– MODALIDADE BIOFÍSICA**

Bernardo Rolim Rangel

**A validação das alquenonas como marcadoras da temperatura  
da superfície do mar e produtividade no Sistema de  
Ressurgência de Cabo Frio**

Rio de Janeiro

**Maio, 2013**

**Bernardo Rolim Rangel**

**A validação das alquenonas como marcadoras da temperatura  
da superfície do mar e produtividade no Sistema de  
Ressurgência de Cabo Frio**

Monografia apresentada como  
requisito para obtenção do título  
de bacharel em Ciências Biológicas  
– modalidade Biofísica – ênfase em  
Toxicologia Ambiental.

**Orientador: Ana Luiza Spadano Albuquerque**

**Co-orientador: Lívia Gebara Muraro Serrate Cordeiro**

**Rio de Janeiro**

**2013**

Bernardo Rolim Rangel

**A validação das alquenonas como marcadoras da temperatura  
da superfície do mar e produtividade no Sistema de  
Ressurgência de Cabo Frio**

Monografia apresentada como  
requisito para obtenção do título  
de bacharel em Ciências Biológicas  
– modalidade Biofísica – ênfase em  
Toxicologia Ambiental.

Aprovada em \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Ana Luiza Spadano Albuquerque**  
Departamento de Geoquímica – UFF

---

**Prof. Olaf Malm**  
Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – UFRJ

---

**Prof. Marcelo Corrêa Bernardes**  
Departamento de Geoquímica – UFF

---

**Membro Suplente**

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho foi realizado graças ao apoio e incentivo do Projeto Ressurgência, da rede temática de Geoquímica da Petrobras, do programa de Geoquímica da UFF e, obviamente, graças a muitas pessoas.

Agradeço à minha orientadora/madrasta, Ana Luíza Albuquerque (ora mais orientadora, ora mais madrasta), pelo aprendizado e pela ajuda ao longo do tempo que permaneci como membro do Projeto Ressurgência.

Agradeço à minha co-orientadora, Lívia Cordeiro, pelas ajudas “salvadoras” durante a realização das árduas etapas metodológicas deste estudo, bem como pelo apoio e incentivo ao longo de todo o trabalho.

Agradeço à equipe do Projeto Ressurgência, em especial à Tatiana Melo, por toda a ajuda laboratorial.

Agradeço à minha família pelo suporte e confiança, em especial aos meus pais Valéria e Edison Rangel por sempre me levarem à frente na vida, mesmo que com puxões de orelha sucessivos.

Agradeço aos professores da Universidade Federal do Rio de Janeiro que passaram pela minha vida ao longo dos anos de graduação e sempre contribuíram para uma formação diferenciada.

Agradeço aos professores do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, em especial ao Prof. Marcelo Bernardes, pela colaboração na realização deste trabalho.

Agradeço à minha namorada Gabrielle pelos momentos felizes que me proporciona e por me apoiar durante os “estresses” que passei ao longo de todas as físicas, cálculos, etc. Obrigado, Gabi.

Agradeço às amizades que fiz durante os anos de curso, em especial, Pedro, Lucas, Gustavo, Camila, Ricardo e Fernanda.

Muito obrigado a todos!

## RESUMO

O estudo da temperatura da superfície do mar (TSM) é de primordial importância para a compreensão das mudanças climáticas e fornece um parâmetro essencial para a descrição das interações atmosfera-oceano. De maneira análoga à TSM, a produtividade primária marinha também representa um fator de extrema importância na previsão climática e nas mudanças globais. O registro científico de reconstituições de panoramas ambientais do passado é realizado por meio de *proxies*, que necessitam de calibração para serem aplicados. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi validar as alquenonas como potencial *proxy* da temperatura da superfície do mar e de padrões de produtividade na plataforma continental de Cabo Frio, por meio do confronto de dados de TSM recuperados pelo índice  $U_{37}^k$  ( $U_{37}^k$ -TSMs) e os fluxos de alquenonas com dados instrumentais de TSM e com fluxos de carbono orgânico total, respectivamente. Foram utilizados métodos de extração lipídica para análise de alquenonas e os dados instrumentais de TSM utilizados foram derivados do banco de dados do *International Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set*. A distribuição espacial da TSM reconstituída pelo índice  $U_{37}^k$  ao longo da plataforma continental de Cabo Frio apresentou valores mais baixos em regiões da plataforma interna, que está sob influência da ressurgência costeira, e média, onde há intrusões da Água Central do Atlântico Sul até a zona eufótica. A plataforma externa, influenciada pela frente interna da Corrente do Brasil, registrou  $U_{37}^k$ -TSMs mais elevadas. Os resultados obtidos mostraram-se coerentes com os processos oceanográficos atuantes em cada porção da plataforma continental de Cabo Frio. O confronto de  $U_{37}^k$ -TSMs de perfis sedimentares com médias anuais de dados de TSM instrumental interpolados demonstrou, em linhas gerais, coerência nas tendências observadas, apesar de registrarem valores de magnitudes diferentes. Isto se deveu à própria limitação do dado instrumental, que pelo *grid* de interpolação, ignora processos oceanográficos locais que influenciam diretamente a TSM registrada em cada perfil sedimentar. A correlação entre os fluxos de alquenonas e carbono orgânico total sugeriu a existência de intensa dinâmica na oceanografia local, com exportação do material produzido na plataforma interna para a plataforma média e de origens distintas do carbono orgânico total que atinge a plataforma externa. Por fim, a relação entre  $U_{37}^k$ -TSMs e fluxos de alquenonas para os três testemunhos evidenciou a compartimentalização dos processos na plataforma continental de Cabo Frio, destacando a plataforma média como um local diferenciado biogeoquimicamente.

## ABSTRACT

The study of sea surface temperature (SST) is of primary importance for the understanding of climate change and provides an essential parameter for the description of ocean-atmosphere interactions. Similarly to the TSM, the marine primary productivity also represents an extremely important factor in predicting climate and global changes. The scientific record of reconstructions of past environmental panoramas is performed through proxies, which require calibration to be applied. Thus, the aim of this study was to validate the potential of alkenones as proxy of sea surface temperature and productivity patterns on the continental shelf of Cabo Frio, through the confrontation of SST data retrieved by the index Uk'37 ( $U^{k'}_{37}$ -SSTs) and alkenones fluxes with instrumental SST data and total organic carbon (TOC) fluxes, respectively. The used methods involve lipid extraction for alkenone analysis and the instrumental SST data were derived from the *International Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set*. In order to validate the alkenones as a potential marker of sea surface temperature and productivity patterns on the continental shelf of Cabo Frio, the SST data retrieved by the index  $U^{k'}_{37}$  ( $U^{k'}_{37}$ -SSTs) and the alkenones fluxes were compared with instrumental data of SST and total organic carbon (TOC) fluxes, respectively. The spatial distribution of the  $U^{k'}_{37}$ -SSTs reconstituted along the continental shelf of Cabo Frio showed lower values in areas of the inner shelf, which is under the influence of coastal upwelling, and middle, where the South Atlantic Central Water reaches the euphotic zone. The outer shelf, influenced by the inner front of the Brazil Current, recorded higher  $U^{k'}_{37}$ -SSTs. The results obtained were consistent with the oceanographic processes acting on each portion of the continental shelf of Cabo Frio. The comparison of  $U^{k'}_{37}$ -SSTs of sedimentary profiles with instrumental SSTs demonstrated, in general, consistent observed trends, although had registered different magnitude values. This was due to a instrumental limitation, that by interpolation grid, ignores local oceanographic processes that directly influence the SST recorded in each sediment profile. The correlation between the alkenones fluxes and total organic carbon fluxes suggested the existence of severe oceanography dynamic, with the exchange of the produced material in the inner shelf to the mid shelf and of different sources of the TOC that reaches the outer shelf. Finally, the relationship between  $U^{k'}_{37}$ -SSTs and alkenones fluxes of the three box-cores revealed the compartmentalization of processes on the continental shelf of Cabo Frio, highlighting the mid shelf as a different biogeochemical site.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	7
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	10
<b>3. BASE TEÓRICA</b> .....	11
3.1 <i>Uso de alquenonas como proxy para reconstituição da Temperatura da Superfície do Mar (TSM)</i> .....	11
3.2 <i>Uso de alquenonas como proxy de paleoprodutividade</i> .....	15
<b>4. ÁREA DE ESTUDO</b> .....	17
4.1 <i>Oceanografia Regional</i> .....	17
4.2 <i>O Sistema de Ressurgência de Cabo Frio</i> .....	19
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
5.1 <i>Amostragem</i> .....	24
5.2 <i>Procedimentos laboratoriais para determinação das concentrações de alquenonas e cálculo do índice <math>U^{k'}_{37}</math></i> .....	24
5.3 <i>Tratamento dos dados de Temperatura da Superfície do Mar</i> .....	28
5.4 <i>Dados instrumentais e índice ambiental utilizados</i> .....	29
5.5 <i>Geocronologia <math>^{210}\text{Pb}</math> dos testemunhos</i> .....	30
5.6 <i>Determinação do conteúdo de carbono orgânico total (COT)</i> .....	30
5.7 <i>Cálculo das densidades</i> .....	31
5.8 <i>Cálculo dos fluxos de carbono orgânico total e alquenonas</i> .....	31
<b>6. RESULTADOS</b> .....	32
6.1 <i>Distribuição das TSMs reconstituídas pelo índice <math>U^{k'}_{37}</math> (<math>U^{k'}_{37}\text{-TSM}</math>) em topos de testemunho na plataforma continental de Cabo Frio</i> .....	32
6.2 <i>Variabilidade secular da <math>U^{k'}_{37}\text{-TSM}</math> na plataforma continental Cabo Frio</i> .....	33
6.3 <i>Fluxos de Alquenonas e de carbono orgânico total nos testemunhos curtos da plataforma continental de Cabo Frio</i> .....	36
<b>7. DISCUSSÃO</b> .....	38
7.1 <i>Validação do uso da <math>U^{k'}_{37}\text{-TSM}</math> como proxy de paleotemperatura através do confronto com dados instrumentais/índice ambiental</i> .....	38
7.2 <i>Validação do uso do fluxo de alquenona como proxy para reconstituir a produtividade no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio</i> .....	48
<b>8. CONCLUSÃO</b> .....	54
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	56
<b>APÊNDICE</b> .....	62

## 1. INTRODUÇÃO

O oceano desempenha um papel importante na modulação da variabilidade climática através de processos dinâmicos e termodinâmicos envolvidos na complexa interação com a atmosfera. Isso se deve ao fato de o oceano servir como uma forçante para a atmosfera, bem como por ocupar um terço da superfície da Terra e controlar as trocas de calor latente e sensível (Kayano et al., 2005). Assim, a temperatura da superfície do mar (TSM) nos oceanos tem um papel preponderante na variabilidade climática interanual/interdecadal por ser uma das principais variáveis físicas envolvidas na interação oceano-atmosfera. Os campos globais de TSM são, por sua vez, amplamente utilizados no monitoramento de mudanças climáticas e servem de condição de contorno para modelos atmosféricos e oceânicos (Reynolds & Smith, 1994).

De maneira análoga à TSM, a produtividade primária marinha também representa um fator de extrema importância na predição climática e nas mudanças globais, sobretudo na questão do sequestro de carbono por organismos marinhos e o seu efeito no ciclo deste elemento (Longhurst, 1991). A resposta da produtividade primária a futuras mudanças climáticas é incerta (Taucher & Oschlies, 2011) e a sua variabilidade natural dificulta a detecção de tendências inequívocas do registro obtido por satélites (Henson et al., 2010). Dessa forma, é usual que modelos que aliam climatologia e biogeoquímica marinha sejam utilizados para simular a evolução da produtividade primária ao longo de períodos históricos, permitindo assim, a previsão de cenários futuros (Mariotti et al., 2012).

Reconstruções paleoceanográficas são componentes essenciais para o entendimento do papel dos oceanos no clima e da variabilidade climática em largas escalas temporais, fornecendo o arcabouço necessário para previsões climáticas futuras e seus impactos no sistema global (Filipsson et al., 2010). O registro científico de reconstituições de panoramas ambientais pretéritos é realizado por meio de marcadores ou *proxies*, ou seja, ferramentas naturais associadas a uma variável ambiental que permitem indiretamente acessar variações nas condições ambientais do passado. No tocante à matéria orgânica sedimentar, por exemplo, uma grande variedade de *proxies* pode ser empregada visando a reconstituição de registros ambientais, marinhos ou continentais e os paleoclimas associados (Meyers, 1997), entre eles os biomarcadores lipídicos, que atuam como *proxies* que potencialmente fornecem informações sobre a origem, padrões de transporte e processos de transformação da matéria orgânica (MO)(Yoshinaga et al.,2008).

A validação dos modelos preditivos de tendências climáticas futuras depende, essencialmente, da acurácia e do número de registros de climas passados. Briffa e Osborn (2002), em uma revisão sobre registros de temperatura do último milênio obtidos por meio da análise de anéis de árvores, citaram a importância de reconstruções ambientais baseadas em *proxies* robustos, e a necessidade do entendimento dos mecanismos e forçantes que conduzem a ocorrência de épocas mais quentes e mais frias do que a atual. Neste sentido, o registro de toda a variabilidade climática natural torna-se a base para a identificação das possíveis mudanças climáticas no século XXI, conforme apontado pelos relatórios do *International Panel for Climatic Changes* - IPCC (Watson et al., 2001). Além disso, a recomendação nº 3 do Conselho Nacional de Pesquisa Americano (*Committee on Abrupt Climate Change*, 2002) reforça a necessidade de estudos paleoclimáticos mais robustos, obtidos através da aplicação de multi-ferramentas (*multi-proxies*) em alta resolução temporal, além de uma melhor cobertura geográfica destes estudos.

O registro instrumental de dados climáticos é curto, possuindo cerca de 100 anos (Abrantes et al., 2009), o que não favorece o entendimento dos padrões e modos de variabilidade natural. Dessa forma, reconstruções climáticas longas são exclusivamente dependentes de dados de *proxies* e estes, por sua vez, requerem calibração, a qual se constitui no entendimento dos processos atuais que controlam a variabilidade do conjunto parâmetro ambiental-*proxy*. Até o momento, a maioria dos estudos de calibração de *proxies* utilizados para estudos de perfis sedimentares é essencialmente baseada em três tipos: (1) estudos em testemunhos curtos, que recuperam a variabilidade do *proxy* dentro do limite de cobertura de dados instrumentais e permitem uma comparação direta entre ambos; (2) estudo de topos de testemunho (*top-cores*), baseados na variabilidade espacial do parâmetro ambiental estudado e sua correlação direta com a variabilidade espacial do *proxy*; e (3) estudos com armadilhas de sedimentação, ou seja, equipamentos de coleta de material particulado em suspensão na coluna d'água que permitem medidas contínuas de determinadas variáveis ambientais (por meio do acoplamento com sensores específicos) e também do *proxy* (presente no material coletado), viabilizando uma correlação direta entre estes.

O estudo de *proxies* em alta resolução em áreas-chave, caracterizadas por fenômenos oceanográficos específicos e com disponibilidade de dados instrumentais, representam excelentes oportunidades para calibrar e estimar a magnitude relativa de mudanças ambientais do passado. Regiões de plataformas continentais agrupam tais características, já que abrigam cerca de 80% dos sedimentos existentes (Grimalt & Albaiges, 1990) e recebem em torno de  $130 \times 10^{12}$  g de carbono orgânico (CO) ao ano

(Prah1 et al., 1994). Em território brasileiro, a plataforma continental de Cabo Frio representa uma das áreas mais dinâmicas e produtivas de nosso território, apresentando registros de altas taxas de sedimentação que permitem o estudo de *proxies* em alta resolução temporal e o seu confronto direto com séries temporais de observações instrumentais. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi validar (calibrar) o uso de um *proxy* biogeoquímico largamente utilizado em estudos paleoceanográficos (*alquenonas*, ver detalhes no capítulo 3) em relação a seu potencial de descrever as variações da temperatura da superfície do mar e da produtividade ao longo do tempo na plataforma continental de Cabo Frio.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi validar o uso das alquenonas (*para detalhes ver capítulo 3*) como *proxy* paleoceanográfico para reconstituir: (1) as variações das temperaturas da superfície do mar (TSM); e (2) as variações na produtividade regional para a região da plataforma continental de Cabo Frio.

Os objetivos específicos foram os seguintes:

- Registrar a distribuição espacial da TSM reconstituída pelo índice  $U_{37}^k$  através da análise de 13 amostras de topos de testemunho (*top cores*) distribuídas ao longo da plataforma continental de Cabo Frio;
- Confrontar os dados de TSM reconstituídos ( $U_{37}^k$ -TSM) em 3 perfis sedimentares (*box-cores*) coletados na região de Cabo Frio com médias anuais de dados instrumentais de TSM interpolados para a região (*ERSST.v3b-TSM*) como forma de validar o uso do índice  $U_{37}^k$  como marcador de paleotemperaturas;
- Confrontar os dados de fluxos de alquenonas e fluxos de carbono orgânico total em 3 perfis sedimentares (*box-cores*) coletados na região de Cabo Frio como forma de verificar o potencial do uso das alquenonas como marcador de variações de produtividade;
- Associar processos oceanográficos atuantes em cada porção da plataforma continental com os dados de TSM e produtividade reconstituídos nos perfis sedimentares.

### 3. BASE TEÓRICA

#### 3.1 *Uso de alquenonas como proxy para reconstrução da Temperatura da Superfície do Mar (TSM)*

Compostos orgânicos são componentes ubíquos nos oceanos, lagos e rochas sedimentares (Summons, 1993) e, direta ou indiretamente, participam de todos os processos biogeoquímicos. Diversos tipos de material orgânico na forma de lipídeos são encontrados depositados em sedimentos (Brassell, 1993; Meyers, 1997) e têm recebido atenção especial por serem facilmente extraídos e analisados por métodos cromatográficos e espectrofotométricos (Hedges e Oades, 1997). A extração lipídica de sedimentos fornece diversas classes de compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos, álcoois, cetonas e aldeídos, todos com potencial aplicação como *proxies* para estudos ambientais. A importância ambiental de tais moléculas lipídicas está no fato de possuírem fonte orgânica específica e refletirem estratégias biológicas dos organismos que as produzem, tendo sua biossíntese regulada de acordo com variações de condições ambientais como TSM, salinidade e luz (Harwood e Russel, 1984). Estas moléculas, após biossintetizadas, podem ser incorporadas ao sedimento e preservadas em escalas de tempo geológicas, possibilitando uma fiel reconstrução de características ambientais pretéritas.

Desde a década de 50, diversos marcadores geoquímicos vêm sendo utilizados com o intuito de reconstruir paleo-TSMs, auxiliando no entendimento de paleoambientes/paleoclimas e fornecendo arcabouço necessário à validação de modelos preditivos. *Proxies* de reconstrução de TSMs incluem, por exemplo, um grande número de ferramentas aplicadas em estudos com foraminíferos, ou seja, o  $\delta^{18}\text{O}$  (Epstein et al., 1953), as razões Mg/Ca (Chave, 1954) e Sr/Ca (Marshall & McCulloch et al., 1952) dos carbonatos biogênicos, ou ainda as funções de transferência de assembleias foraminíferas (Lea et al., 2003). Entre os marcadores geoquímicos baseados em moléculas orgânicas estão o  $\text{Tex}_{86}$ , derivado de moléculas lipídicas de arqueias marinhas ubíquas (GDGTs, do inglês *Glycerol Dibiphytanyl Glycerol Tetraether*) e o índice  $\text{U}^k_{37}$ , oriundo da razão entre moléculas de cetonas insaturadas de cadeia longa (alquenonas) produzidas por microalgas marinhas. Este último é considerado um dos mais robustos *proxies* de paleotemperatura da superfície do mar, já que seus valores não são diretamente controlados por características químicas da coluna d'água e pouco afetados por processos diagenéticos.

No final da década de 1970, uma série de metil- e etil-alquenonas de cadeias longas ( $\text{C}_{37} - \text{C}_{39}$ ), contendo de 2 a 4 insaturações, foi identificada em sedimentos da Cordilheira de Walvis (Boon et al., 1978). As alquenonas, além de uma série de

alquenoatos de alquila derivados do ácido hexatriacontanóico (Tabela 1), foram identificados por espectrometria de massas no cocolitoforídeo *Emiliana huxleyi* (Figura 1), uma espécie de microalga marinha cosmopolita (Volkman et al., 1980a) presente também em sedimentos oceânicos (de Leeuw et al., 1979; Volkman et al., 1980b). Apesar da *Emiliana huxleyi* e *Gephyrocapsa* oceânica serem atualmente as espécies de cocolitoforídeos dominantes nos oceanos, outras espécies já assumiram grande importância no passado.

*Tabela 1: Nomenclatura e notação das alquenonas identificadas.*

<b>NOMENCLATURA (IUPAC)</b>	<b>NOTAÇÃO</b>
heptatriaconta-8e,15e,22e,29e-tetran-2-ona	C <sub>37:4</sub> Me
heptatriaconta-8e,15e,22e-trien-2-ona	C <sub>37:3</sub> Me
heptatriaconta-15e,22e-dien-2-ona	C <sub>37:2</sub> Me
octatriaconta-9e,16e,23e,30e-tetraen-3-ona	C <sub>38:4</sub> Et
octatriaconta-9e,16e,23e,30e-tetraen-2-ona	C <sub>38:4</sub> Me
octatriaconta-9e,16e,23e-trien-3-ona	C <sub>38:3</sub> Et
octatriaconta-9e,16e,23e-trien-2-ona	C <sub>38:3</sub> Me
octatriaconta-16e, 23e-dien-3-ona	C <sub>38:2</sub> Et
octatriaconta-16e, 23e-dien-2-ona	C <sub>38:2</sub> Me
nonatriaconta-10e,17e,24e,31e-tetraen-2-ona	C <sub>39:4</sub> Me
nonatriaconta-10e,17e,24e-trien-2-ona	C <sub>39:3</sub> Me
nonatriaconta-17e,24e-dien-3-ona	C <sub>39:2</sub> Et

Em meados da década de 1980, as alquenonas começaram a despertar o interesse da comunidade científica depois de ser mostrado que seu padrão de insaturação variava de acordo com a temperatura estabelecida em cultivos de microalgas *E. huxleyi* (Marlowe et al., 1984).

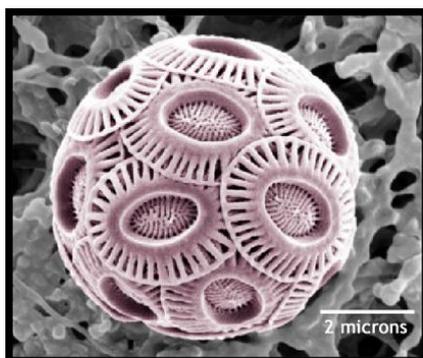


Figura 1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do coccolitoforídeo *Emiliana huxleyi*. Fonte: [earthguide.ucsd.edu](http://earthguide.ucsd.edu).

Observou-se que o ponto de fusão dessas moléculas era inversamente proporcional ao número de suas insaturações, ou seja, à medida que a temperatura de cultivo era aumentada, diminuía o número médio de insaturações produzidas nas alquenonas das membranas das microalgas (maior proporção de alquenonas di-insaturadas em relação às tri- e tetra-insaturadas). O reconhecimento desse comportamento em análises envolvendo sedimentos marinhos de áreas com TSMs distintas fez com que as alquenonas se concretizassem como biomarcadores para estudos de paleotemperaturas (Brassell et al., 1986). De fato, em 1986, a descoberta resultou na inédita criação de um índice baseado na equação das alquenonas  $C_{37}$ , o índice  $U_{37}^k$  (oriundo do inglês *Unsaturated Ketones*):

$$U_{37}^k = (C_{37:2Me} - C_{37:4Me}) / (C_{37:2Me} + C_{37:3Me} + C_{37:4Me})$$

onde  $C_{37:2}$ ,  $C_{37:3}$  e  $C_{37:4}$  correspondem às metil-alquenonas di-, tri- e tetra-insaturadas com cadeia de 37 carbonos, respectivamente.

Entretanto, Prahl & Wakeham (1987, 1988) mostraram que as alquenonas  $C_{37:4}$  são muito lábeis e raramente estão presentes em sedimentos marinhos e material particulado, tendo apenas importância mais significativa em altas latitudes (Rosell-Melé et al., 1994). Dessa forma, o índice  $U_{37}^k$  pôde ser simplificado e é usualmente empregado como  $U_{37}^{k'}$  (Prahl & Wakeham, 1987):

$$U_{37}^{k'} = (C_{37:2Me} / C_{37:2Me} + C_{37:3Me})$$

Prahl et al. (1988) publicaram uma calibração quantitativa do índice  $U_{37}^k$  obtido em culturas de *E. huxleyi* sob diferentes temperaturas de cultivo e utilizada em larga escala em diversos estudos paleoceanográficos:

$$U_{37}^{k'} = 0,034 T + 0,039 \quad (r^2 = 0,994)$$

onde  $T$  refere-se à temperatura da água de cultivo.

Anos mais tarde, Muller et al. (1998) estabeleceram uma calibração global baseada no índice  $U_{37}^{k'}$  de topos de testemunho de 370 diferentes estações de coleta entre 60°S e 60°N, situadas nos oceanos Atlântico, Índico e Pacífico (Figura 2). Os sinais obtidos foram comparados com médias anuais de TSM e as relações se mostraram bem semelhantes à calibração definida por Prahl et al. (1988) e praticamente idênticas à calibração de Prahl & Wakeham (1987), confirmando a sua aplicabilidade em geral.

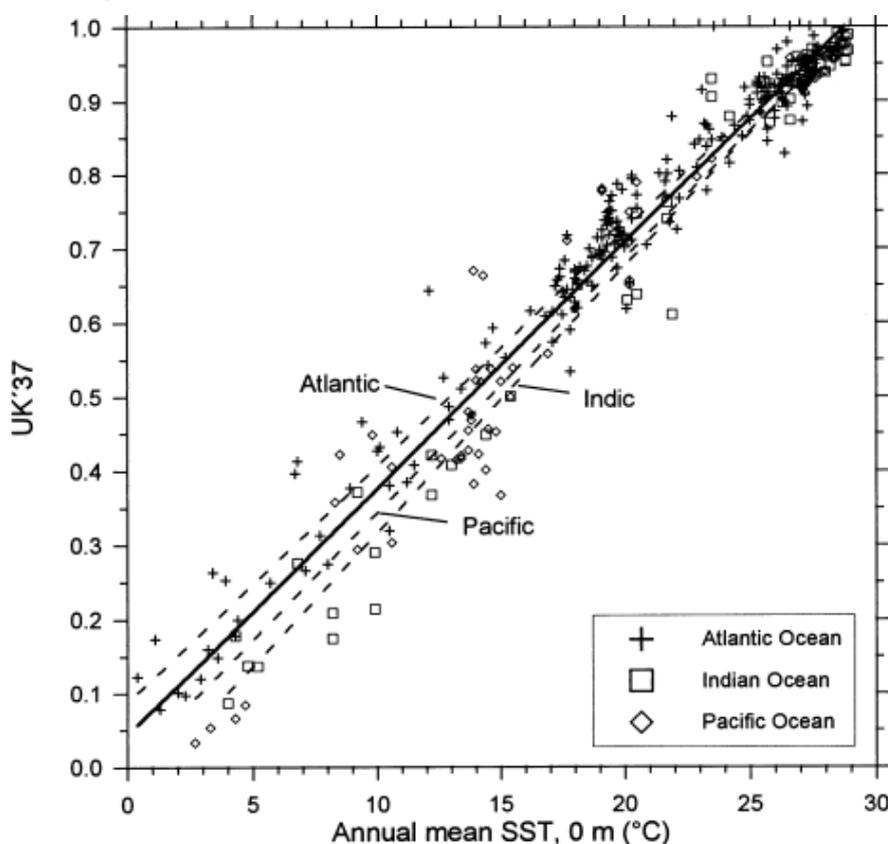


Figura 2: Calibração do índice  $U_{37}^{k'}$  a partir de médias anuais de TSM (Muller et al., 1998). As linhas tracejadas representam as regressões lineares para os dados dos três oceanos e a linha sólida é a regressão para a calibração global de Muller et al. (1998). Fonte: Muller et al. (1998).

Estudos vêm demonstrando que os valores do índice  $U_{37}^{k'}$  não sofrem influência dos processos diagenéticos (Conte et al., 1992; Madureira et al., 1995). Uma vez parte integrante do sedimento marinho, as alquenonas refletem de maneira direta a temperatura da água onde foram sintetizadas. Rosell-Melé et al. (2001) apresentaram valores de uma calibração interlaboratorial do índice  $U_{37}^{k'}$ , obtidos a partir das análises

de amostras de referência. Os resultados sugeriram que o índice  $U_{37}^k$  obtido por diversos grupos de pesquisa foi comparável.

Entretanto, o índice  $U_{37}^k$ , como qualquer outro *proxy*, também possui incertezas associadas. Rosell-Melé (1998) e Conte et al. (2001) citaram a falta de linearidade da relação do índice  $U_{37}^k$  e TSM em temperaturas inferiores a 8°C e superiores a 25°C, retratando até mesmo a saturação do índice  $U_{37}^k$  em temperaturas mais altas (Pelejero & Calvo, 2003). Mesmo assim, tanto a calibração proposta por Prahil & Wakeham (1997) quanto a de Muller et al. (1998) mostraram que a linearidade se estende até cerca de 30°C e que, em temperaturas próximas a esta, a calibração é mais precisa do que em baixas temperaturas.

Outra questão recorrente é a advecção lateral de sedimentos, que implica em desvios anômalos das TSMs reconstituídas em estudos paleoambientais/oceanográficos com relação a temperaturas medidas instrumentalmente ou por outros *proxies*. De maneira geral, a reconstrução de TSMs utilizando alquenonas é limitada pela redistribuição lateral dos sedimentos, especialmente em regiões sob influência de fortes correntes e em sistemas oceânicos com amplos gradientes de temperatura e produtividade. Um efeito similar pode ser observado para diversos *proxies* utilizados no registro de propriedades oceânicas, tais como microfósseis ou constituintes *bulk* dos sedimentos (Ruhlemann & Butzin, 2006).

Por fim, as discrepâncias encontradas entre TSMs recuperadas pelo índice  $U_{37}^k$  e médias anuais de TSMs instrumentais podem ser atribuídas a diferenças bioquímicas associadas às diversas espécies produtoras de alquenonas. Apesar da microalga cosmopolita *E. huxleyi* ser a principal contribuidora para a presença de alquenonas nos sedimentos e coluna d'água e grande parte das calibrações ser voltada para esta espécie, outras espécies ganham importância em determinadas regiões (i.e., *Gephyrocapsa oceanica* em altas latitudes). Dessa forma, calibrações interespecíficas devem ser realizadas para cada nova área onde as alquenonas  $C_{37}$  forem aplicadas como um *proxy* de paleotemperaturas da superfície do mar (Cacho et al., 1999).

### 3.2 Uso de alquenonas como proxy de paleoprodutividade

Além de sua aplicação em estudos de paleotemperaturas da superfície do mar por meio do índice  $U_{37}^k$ , as alquenonas também representam um parâmetro de avaliação de produtividade primária, já que são exclusivamente produzidas por organismos que compõem um dos grupos do fitoplâncton (Ohkouchi et al., 2002). As

concentrações absolutas dessa molécula no sedimento vêm sendo largamente utilizada como um *proxy* de paleoprodutividade em estudos paleoambientais (Hinrichs et al., 1999; Baumann et al., 1999; Saavedra-Pellitero et al., 2011). Dentre estes estudos, Sachs & Anderson (2005) utilizaram as concentrações absolutas de alquenonas, aliadas a outros biomarcadores, para observar mudanças na produtividade primária em uma região subantártica ao longo dos eventos climáticos de Heinrich. Além disso, ainda estabelecem razões entre a concentração de alquenonas, oriunda de algas marinhas, e *n*-octacosanol, um reconhecido marcador de matéria orgânica terrestre, para inferência de qual a fonte majoritária da matéria orgânica no testemunho longo analisado. Yoshinaga et al. (2008) analisaram grande variedade de biomarcadores em topos de testemunho, dentre eles as alquenonas, para obtenção de informações sobre fontes, produtividade e padrões de sedimentação na costa sudeste brasileira. Por fim, Gutiérrez et al. (2011), em um estudo com um testemunho curto na ressurgência costeira do Peru, utilizaram o fluxo de alquenonas como *proxy* de produtividade primária e o compararam com concentrações de clorofila-*a*, observando tendências similares de aumento da produtividade primária na região ao longo dos últimos 50 anos.

Entretanto, diferente do que ocorre para o uso da alquenona como marcador de TSM, a aplicação direta dos dados de sua concentração para reconstituir a variabilidade da produtividade regional tem sido pouco questionada. A molécula de alquenona apresenta alta refratariedade e, portanto, se preserva nos sedimentos por muito tempo, inclusive sendo resistente aos processos de degradação durante o transporte na coluna d'água (Sachs et al., 2007). Assim sendo, em ambientes de plataforma continental, aonde a dinâmica oceanográfica é complexa e, muitas vezes, dominada por processos advectivos, é necessário considerar que os processos de transporte de alquenonas possam potencialmente superestimar/subestimar a produtividade local reconstituída.

## 4. ÁREA DE ESTUDO

### 4.1 Oceanografia Regional

Em torno de 10° S, a Corrente Sul Equatorial se bifurca e o ramo que circula para o sul dá origem à Corrente do Brasil (CB) (Figura 3), corrente que domina a circulação oceânica regional e é definida como uma corrente de contorno oeste que escoar ao largo da costa brasileira. É caracterizada por fluxos intensos e bem definidos, porém é considerada fraca se comparada à sua análoga no Atlântico Norte, a Corrente do Golfo (Silveira et al., 2000). A CB se distancia ligeiramente da costa a cerca de 12° S, onde a plataforma continental se alarga (Peterson & Stramma, 1990; Stramma et al., 1990). A 40° S, ao nível do Rio da Prata, a CB se encontra com a Corrente das Malvinas (CM, ou Corrente das Falklands) que flui para norte. Nesta região, conhecida com Confluência Brasil-Malvinas (CBM), uma das mais enérgicas de todos os oceanos, a CB e a CM são desviadas para leste e dão origem a massas d'água relevantes, entre elas a Água Central do Atlântico Sul (ACAS).

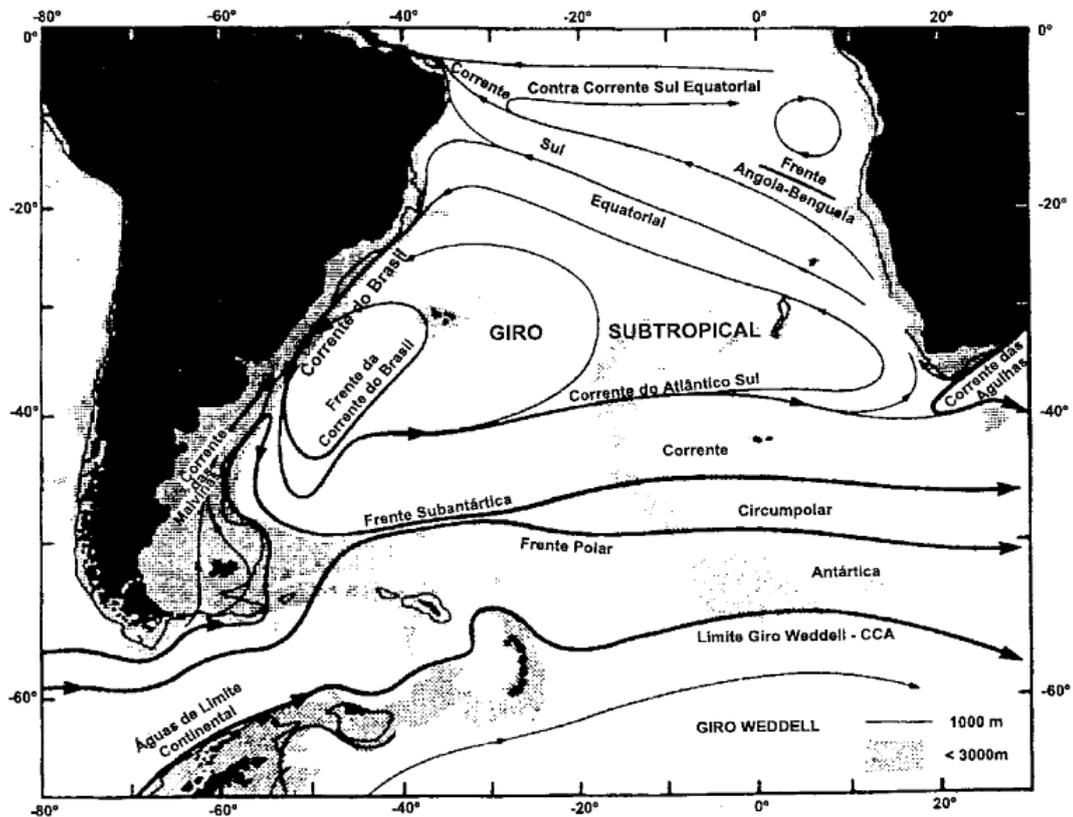


Figura 3: Representação esquemática do Giro Subtropical do Atlântico Sul e correntes associadas. Fonte: Peterson & Stramma (1991).

A distribuição vertical das massas d'água da plataforma continental do estado do Rio de Janeiro (Figura 4) é dominada pela presença da Água Tropical (AT), quente ( $T > 18^{\circ}\text{C}$ ), de salinidade elevada ( $S > 36$ ) e oligotrófica, transportada pela CB. Esta massa d'água limita-se à camada superficial (0 a ~200m) e está presente ao longo de toda a borda da plataforma continental e do talude continental superior, acima da termoclina permanente. Entre profundidades de 200-800m, encontra-se a ACAS, que representa uma massa d'água subtropical cujas temperaturas estão compreendidas entre  $7^{\circ}$  e  $18^{\circ}\text{C}$ , com salinidades de 34,5 a 36 e rica em nutrientes. Sazonalmente, a ACAS pode atingir porções rasas da plataforma continental (além da isóbata de 50m), sobretudo na região do embaiamento sul brasileiro (Castro e Miranda, 1998), apesar de observações através de um fundeio oceanográfico demonstrarem que a ACAS encontra-se no assoalho marinho da plataforma continental ao longo de todo o ano (Albuquerque et al., no prelo; Belem et al., 2013).

A mistura entre águas tropicais e subtropicais (AT e ACAS) e massas d'águas com forte influência do escoamento continental dá origem à Água Costeira (AC). Localizada na plataforma interna, entre a linha de costa e profundidades geralmente inferiores a 50m, a Água Costeira possui uma salinidade variável (32 a 34) e temperaturas intermediárias ( $T \geq 25^{\circ}\text{C}$ ). As massas d'água vinculadas à CB raramente atingem o litoral. Todavia, participam das características hidrológicas da região através da mistura com as águas costeiras (Miranda, 1985; Neves, 1988; Mesquita & Harari, 2000).

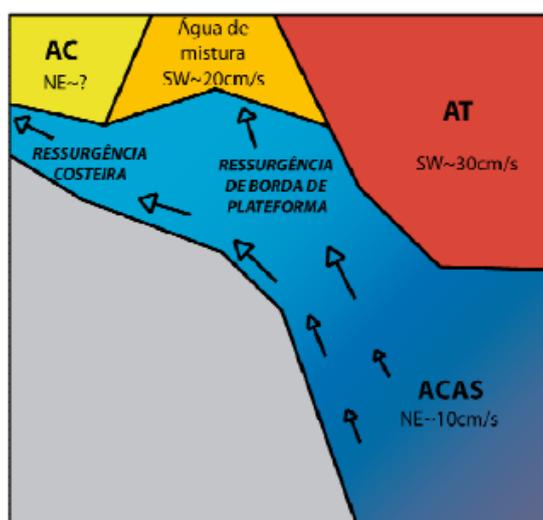


Figura 4: Distribuição vertical das massas d'água presentes na plataforma continental ao largo de Cabo Frio (AT = Água Tropical, CB = Corrente do Brasil, ACAS = Água Central do Atlântico Sul). Fonte: Adaptado de Castro e Miranda (1998).

#### 4.2 O Sistema de Ressurgência de Cabo Frio

A área de estudo abrange parte do litoral sudeste do Brasil, especificamente na plataforma continental ao largo de Cabo Frio (23°S - 42°W), que apresenta, nesta região, uma extensão aproximada de 100 km, e onde está localizado o Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF).

O fenômeno da ressurgência costeira caracteriza-se pelo afloramento de águas frias e ricas em nutrientes à superfície. Além do efeito direto no clima local, o processo é responsável por alterar padrões de produtividade da região, uma vez que a chegada de nutrientes à zona fótica desencadeia o processo de produção primária que acelera toda cadeia trófica subsequente. Embora representem menos de 1% da superfície total dos oceanos, as regiões de ressurgência contribuem com cerca de 20% do estoque pesqueiro mundial (Mann, 2000).

O SRCF é formado por um sistema em mosaico que acopla em interações sinérgicas pelo menos três diferentes compartimentos, que se diferenciam principalmente pelo processo dominante. Assim sendo, os compartimentos do SRCF são:

- (1) Região do Ekman Costeiro – engloba a porção mais costeira (0~50 metros de profundidade) do SRCF, onde a ação dos ventos paralelos à costa (ventos de direção NE) favorecem o deslocamento das águas superficiais (AT e AC) e o afloramento da ACAS à superfície, em um processo típico de ressurgência costeira;
- (2) Região da plataforma média – este compartimento é representado pela porção entre ~50m e 100m, onde dominam os efeitos da ação do divergente dos ventos, da frente térmica de plataforma (Castro, 1996) e também de eventuais vórtices sobre a plataforma produzidos pelos efeitos das instabilidades da CB;
- (3) Região da borda da plataforma – compartimento que engloba a porção entre ~100m e o início do talude, onde os mecanismos dominantes refletem uma dinâmica de meso-escala ligada diretamente as instabilidades da CB.

É importante ressaltar que, embora o afloramento da ACAS à superfície produzindo a ressurgência costeira em sua definição *sensu stricto* ocorra apenas na porção mais próxima da costa na plataforma interna, a plataforma média eventualmente é marcada por constantes intrusões da ACAS na zona fótica, que apesar de não se encaixarem na definição adotada de ressurgência, produzem

importantes efeitos sobre a produtividade e processos biogeoquímicos desta região (Figura 5).

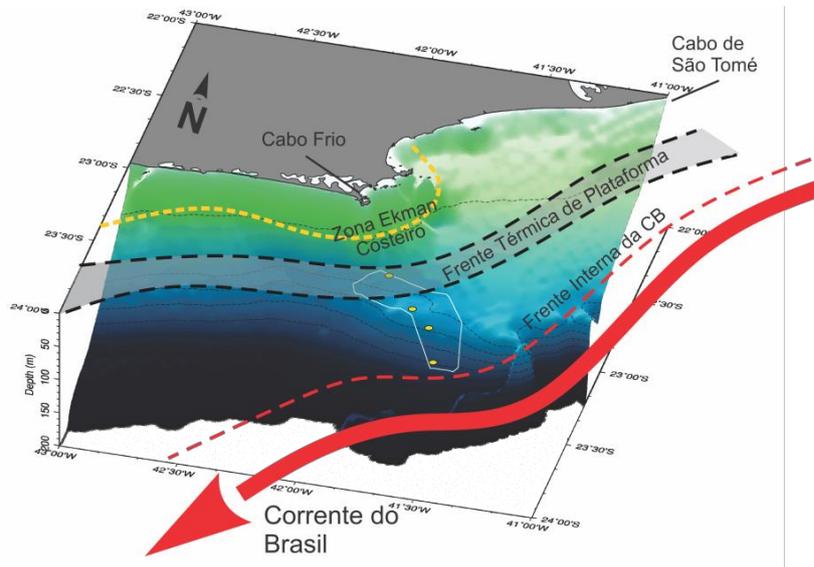


Figura 5: Bloco diagrama 3D da região da plataforma continental de Cabo Frio, indicando as regiões da plataforma interna, sob a influência da ressurgência costeira (Ekman costeiro); da plataforma média, sob a influência da Frente Térmica de Plataforma; e da plataforma externa, sob a influência da frente interna da Corrente do Brasil. Fonte: Projeto Ressurgência.

A ressurgência costeira está diretamente associada ao processo físico conhecido como “transporte de Ekman”. Ekman (1905) demonstrou que o efeito da força de *Coriolis* (força inercial associada ao movimento da Terra) sobre a circulação superficial gerada pelo vento causa um transporte médio na camada de superfície perpendicular à direção do vento. O divergente horizontal associado é responsável por um movimento vertical conhecido como *bombeamento de Ekman*, atuante na base da camada que sofre influência do vento. Com a predominância de ventos de direção NE na região, a ressurgência costeira em Cabo Frio ocorre em resposta ao transporte de Ekman para *offshore* próximo à superfície, cujo divergente bombeia águas profundas para a zona fótica a cerca da região definida como plataforma interna (Figura 6).

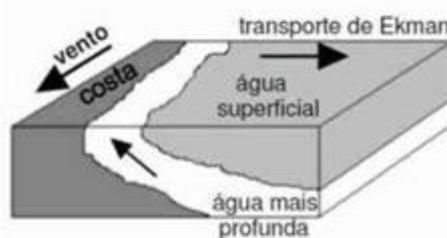


Figura 6: O transporte de Ekman e seu papel na ressurgência costeira. Fonte: praia.log.furg.br.

Em contrapartida, as regiões da plataforma média e externa são influenciadas por processos oceanográficos vinculados à circulação *offshore* dominada pela CB. A cerca de 23°S, a costa brasileira sofre uma abrupta mudança na sua orientação (de direção norte-sul para leste-oeste), o que marca um limite entre duas diferentes províncias sedimentares e oceanográficas na margem continental do Brasil. Segundo Campos et al. (1995), a orientação da linha de costa e o gradiente batimétrico da região sudeste do Brasil são responsáveis pela condição de vorticidade e meandramento da CB (Figura 7). Segundo esses autores, a CB apresenta seu escoamento básico sob regiões de profundidades inferiores a 1000 metros. Ao passar por Cabo Frio, região de encurtamento da plataforma continental e de brusca inflexão da linha de costa, o fluxo da CB atinge por inércia regiões mais profundas do Talude Continental, de forma que há o estiramento da coluna de água. Esta configuração atribui vorticidade ciclônica à CB, defletindo-a para regiões mais rasas. Por conservação de vorticidade potencial, a CB passa a adquirir vorticidade anticiclônica. Este movimento se repete até que a corrente se estabilize em determinada isóbata (Costa, 2007). Entretanto, ao longo de dois anos de medidas não foi possível observar a ação de vórtices sobre a plataforma, muito embora este seja reconhecidamente um mecanismo com grande potencial de ação nesta região (Albuquerque et al., no prelo).

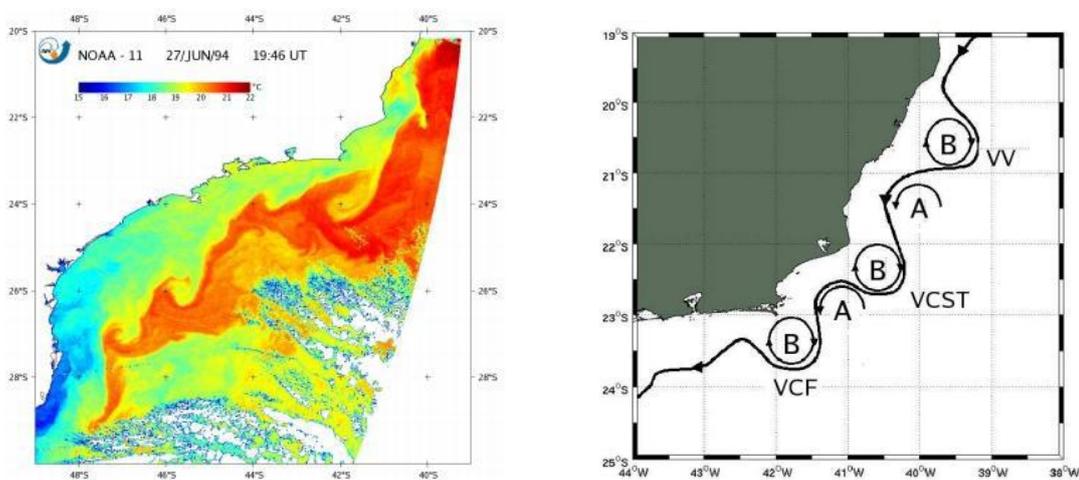
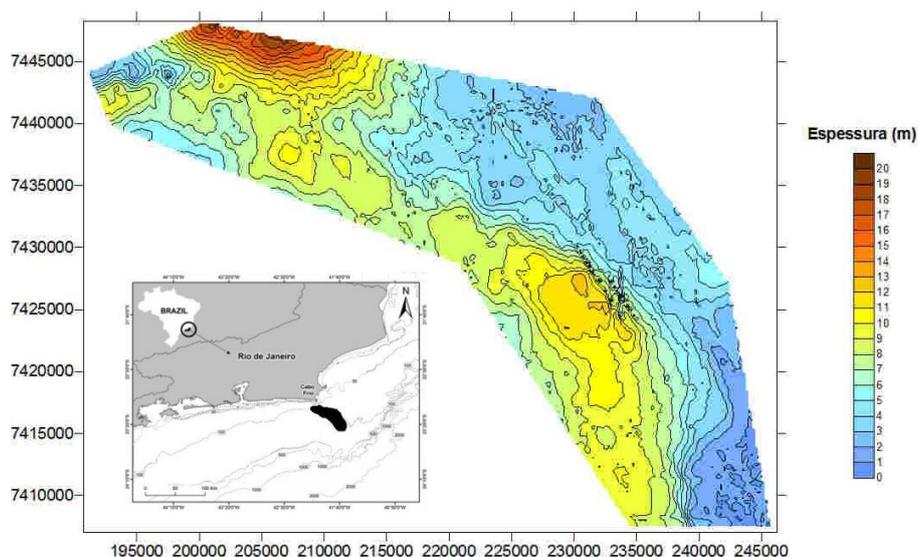


Figura 7: (A) Temperatura da superfície do mar (TSM-AVHRR), em 27 de junho de 1994, ao largo do sudeste brasileiro. As águas mais quentes associadas à frente térmica da CB evidenciam seu padrão de meandramento. Fonte: Mattos (2006). (B) Esquema do trem de ondas gerado pelo meandramento da CB evidenciando os Vórtices de Vitória (VV), de Cabo de São Tomé (VCST) e Cabo Frio (VCF). Fonte: Calado (2006).

Em sua porção média, a plataforma continental do SRCF abriga um banco lamoso com teores de carbono orgânico total (COT) mais altos do que em áreas adjacentes, conferindo uma característica atípica para esta porção da costa. Nessa região, foi realizado um levantamento sísmico com base em um mapa sedimentológico produzido por Gilberto Dias (2000), onde constatou-se que a espessura da camada de lama orgânica variava entre 1 e 21 m (Figura 8) (Relatório Científico II – Projeto Ressurgência, 2010).



*Figura 8: Mapa da espessura da camada de lama superficial na área de estudo. A área destacada em negro no mapa menor representa a região do levantamento sísmico. Fonte: Projeto Ressurgência (2010).*

Tendo como base os resultados do levantamento geofísico, o Projeto Ressurgência-UFF coletou treze testemunhos curtos (*box-cores*) no banco lamoso de Cabo Frio, cujas isóbatas variaram entre 80 - 150 m e o conteúdo de COT esteve entre 2 - 3%. Este estudo analisou os topos dos treze testemunhos amostrados (*top cores*), e analisou três perfis sedimentares completos (BCCF10-15, BCCF10-09, BCCF10-01), os quais representam as porções interna, média e externa da plataforma continental, respectivamente (Figura 9).

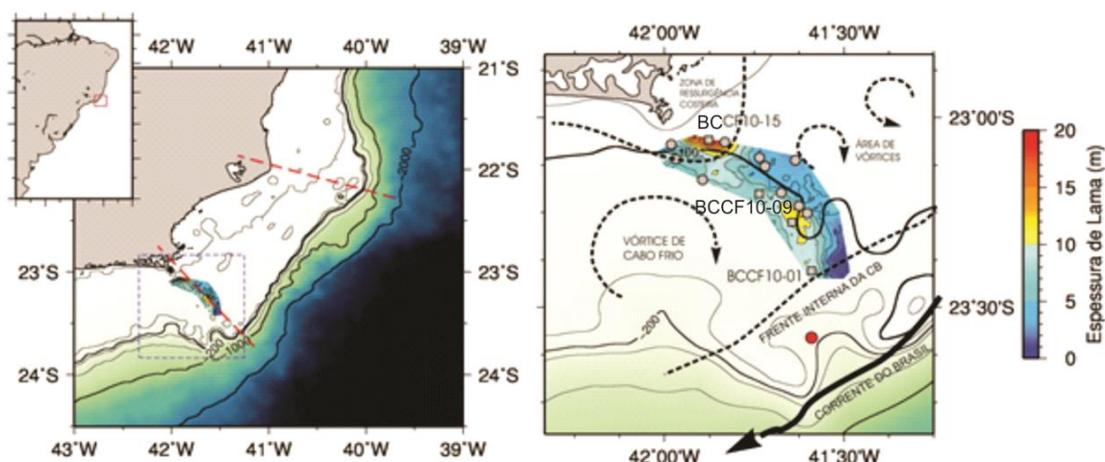


Figura 9: Área de estudo destacando o banco lamoso, os pontos de coleta e características oceanográficas locais influentes. Os círculos representam a localização dos topos de testemunhos e os quadrados os perfis box-cores estudados.

Como pode ser observado na Figura 9, diferentes processos oceanográficos atuam em porções distintas da plataforma continental de Cabo Frio. Dos testemunhos curtos amostrados, o BCCF10-15 é o que se encontra mais próximo à costa (a aproximadamente 11 Km) e está situado em uma zona de influência da ressurgência costeira (Ekman costeiro). Nos outros pontos (BCCF10-09 e BCCF10-01), a pluma de ressurgência costeira é praticamente inexistente e outras forçantes oceanográficas adquirem maior importância. O testemunho BCCF10-09 ocupa a região da plataforma média, região aonde estão descritos efeitos da instabilidade da CB, tais como vórtices e meadramentos, além da presença da frente térmica de plataforma. O testemunho BCCF10-01, por sua vez, encontra-se na região de borda de plataforma, onde os mecanismos associados refletem uma dinâmica de meso-escala da CB. As demais características dos testemunhos curtos amostrados estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Características dos pontos de coleta dos testemunhos curtos.

Ponto Amostral	Identificação dos Testemunhos	Lat./Long.	Profundidade de Coleta (m)	Tamanho (cm)	Distância da Costa (Km)	Taxa de Sedimentação (cm.ano <sup>-1</sup> )	Recuperação Temporal
Ponto 1	BCCF 10-01	23°40'38"S 41°59'01"W	128	19	59,95	0,10	180 anos
Ponto 9	BCCF 10-09	23°20'13"S 41°73'63"W	117	19	32,78	0,14	106 anos
Ponto 15	BCCF 10-15	23°05'86"S 41°87'61"W	79	20,5	11,25	0,55	35 anos

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Amostragem

O material sedimentar analisado neste trabalho foi coletado pela equipe do Projeto Ressurgência no período compreendido entre 24 de abril e 03 maio de 2010, a bordo da embarcação Av.Pq.Oc. Diadorim, do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM / Marinha do Brasil. O amostrador utilizado foi do tipo *Box-corer*, com dimensões de 0,30cm x 0,30cm x 0,30cm (Figura 10). Em todas as estações foram medidos o perfil fisiográfico e profundidade, além do posicionamento com sistema de navegação GPS (Sistema de Posicionamento Global por Satélite).



Figura 10: Na esquerda - Amostrador **box-corer** utilizado na coleta dos testemunhos em abril de 2010, a bordo do navio Av.Pq.Oc. Diadorim. Na direita – Imagem do box-core coletado na plataforma continental de Cabo Frio.

### 5.2 Procedimentos laboratoriais para determinação das concentrações de alquenonas e cálculo do índice $U'_{37}$

O procedimento analítico foi desenvolvido no Laboratório de Biogeoquímica, localizado nas dependências do Departamento de Geoquímica da UFF, e seguiu metodologia adaptada de Bouloubassi et al. (1998). Para o presente trabalho, foi analisado um total de 72 amostras, consistindo das seguintes etapas:

- Preparo das amostras:

Em laboratório, os testemunhos foram subamostrados em fatias de 1 cm. Em cada fatia, aproximadamente 10g de sedimento úmido foram pesados e devidamente identificados. As amostras foram, então, secas em estufa a 40°C por 72 horas em média e maceradas com gral e pistilo de ágata.

- Descontaminação da vidraria:

Toda vidraria utilizada foi submetida a banho de Extran 5% por pelo menos 4 horas. Os resíduos do detergente foram retirados com água da torneira e o material foi rinsado com água destilada por, no mínimo, 5 vezes. A vidraria não volumétrica foi seca em estufa e levada à mufla a 450°C por 5 horas. A vidraria volumétrica (provetas, seringas, balões volumétricos) e materiais metálicos (pinças e espátulas) ou de teflon foram descontaminados com diclorometano antes do uso.

A etapa de descontaminação é essencial para remoção de qualquer resíduo de matéria orgânica presente na vidraria, evitando co-eluição ou picos superestimados na análise cromatográfica realizada posteriormente.

- Extração:

Cerca de 4g de sedimento seco foram pesados em tubos de centrifuga. A extração foi feita com 12 mL da mistura de diclorometano e metanol (3:1 v:v) por 15 minutos em ultrassom, seguidas por centrifugação a 3200 rpm por 15 minutos e transferência do sobrenadante para balões com tampa esmerilhada. O processo foi repetido por três vezes e o excesso de solventes resultante foi rotoevaporado a 35°C a aproximadamente 1 mL.

- Preparo da sílica e de colunas de fracionamento:

Cerca de 20g de sílica gel foram colocados em cartucho de Soxhlet e lavados por refluxo com diclorometano por 24 horas. Após a descontaminação, a sílica foi ativada por aquecimento a 225°C por 8 horas e, já resfriada, desativada com 5% de água *Milli-Q* e mantida em dessecador. Para o preparo de uma coluna, 420 mg de sílica desativada foram pesados e vertidos em n-

hexano na coluna previamente preparada com uma pequena quantidade de lã de vidro muflada, a fim de impedir o vazamento da sílica inserida. Após preparada, a coluna não secou em nenhum momento ao longo do processo de fracionamento.

- Fracionamento:

Os extratos totais das amostras foram secos em fluxo de nitrogênio, ressolubilizados em 250 µL de n-hexano e depositados no topo das colunas de sílica. As diferentes classes lipídicas foram separadas em quatro frações sequenciais de acordo com a polaridade da mistura de solventes utilizada em cada etapa de eluição:

- **Fração 1:** 250 µL de hexano + 2 mL de hexano + 2 mL de tolueno/hexano (15:85) (%:%) – Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos;
- **Fração 2:** 2 mL de acetato de etila / hexano (5:95) (%:%) – Ésteres de ceras e alquenonas;
- **Fração 3:** 4 mL de acetato de etila / hexano (20:80) (%:%) – Alcóois e esteróis;
- **Fração 4:** 5 mL de metanol / diclorometano (50:50) (%:%) – Outros compostos mais polares.

Para o presente trabalho, apenas a fração 2 foi analisada. As demais frações, contendo diferentes classes de compostos lipídicos, foram devidamente armazenadas e estão sendo estudadas em outros trabalhos.

- Análise cromatográfica:

Os extratos da fração 2 foram secos em fluxo de nitrogênio gasoso, ressuspendidos em tolueno e submetidos à análise cromatográfica, realizada em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (CG-DIC). A rampa de temperatura do método de injeção utilizado para a análise das alquenonas foi: temperatura inicial de 50°C; aumento até 140°C a uma taxa de 30°C/min; aquecimento até 280°C a uma taxa de 20°C/min; aumento até 320°C a uma taxa de 0,5°C/min, com isoterma de 60 min. O tempo total de corrida foi de 150 min.

Informações adicionais referentes às configurações do cromatógrafo a gás utilizado na análise da fração 2 estão sumarizadas na Tabela 3.

*Tabela 3: Condições cromatográficas do CG-DIC para análise das alquenonas.*

<b>Equipamento</b>	CG-DIC Agilent 7890A, com injetor automático
<b>Coluna</b>	DB-5MS (60m de comprimento x 0,32mm de diâmetro interno e 0,25µm de filme)
<b>Modo de Injeção</b>	On column
<b>Temperatura do Injetor</b>	270 °C
<b>Fase Móvel</b>	Hidrogênio, fluxo de 1,4 mL min <sup>-1</sup>
<b>Volume de injeção</b>	2 µL
<b>Temperatura do detector</b>	340 °C
<b>Fluxo de Hidrogênio (DIC)</b>	35 mL min <sup>-1</sup>
<b>Fluxo de Ar Sintético (DIC)</b>	380 mL min <sup>-1</sup>

A identificação das alquenonas foi confirmada pela injeção de algumas amostras num cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM). Os cromatogramas do CG-EM com as alquenonas identificadas foram comparados com os do CG-DIC.

O tratamento de dados cromatográficos foi realizado através do software *Chemstation*. Os picos de interesse foram integrados e quantificados com base na comparação das áreas dos picos com as áreas do padrão interno (PI) adicionado (~1300 ng de C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>) e com a massa de amostra extraída, de acordo com a fórmula:

$$\text{Concentração do composto (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Concentração PI} \times \frac{\text{Área do Composto}}{\text{Área do PI}}}{\text{Massa da amostra extraída}}$$

Para fins de controle qualitativo da análise, a cada conjunto de quatro amostras de sedimento dois brancos submetidos a todo o processo analítico foram injetados com as condições cromatográficas previamente descritas. Em nenhum dos brancos observou-se a presença de alquenonas.

Não são reportados nas publicações padrões que podem ser utilizados para quantificar a recuperação metodológica (*surrogates*) para as alquenonas. Inicialmente, tentou-se utilizar a cetona 18-pentatriacontanona como padrão de recuperação, mas foi constatada a sua constante degradação ao longo do processo analítico, o que foi confirmado pelo laboratório parceiro do Projeto Ressurgência e referência na área de geoquímica orgânica marinha L'Ocean (Université Pierre et Marie Curie, Paris - França).

- Cálculo do índice  $U_{37}^k$  e Temperatura da Superfície do Mar:

Após a integração dos picos de interesse, as concentrações das alquenonas foram calculadas e inseridas na equação de Prah & Wakeham (1987):

$$U_{37}^{k'} = ([C_{37:2Me}] / [C_{37:2Me}] + [C_{37:3Me}])$$

A TSM foi calculada, posteriormente, importando-se o valor do índice  $U_{37}^k$  e utilizando-o na equação de Prah et al. (1988):

$$U_{37}^{k'} = 0,034 TSM + 0,039 .$$

Os dados obtidos através deste cálculo foram referenciados como  $U_{37}^k$ -TSM.

### 5.3 Tratamento dos dados de Temperatura da Superfície do Mar

Os dados de  $U_{37}^k$ -TSM obtidos para os treze topos de testemunhos foram interpolados para a área do banco lamoso através da ferramenta de interpolação "surface" - *Generic Mapping Tools* (Smith & Wessel, 1990).

Após a identificação visual das fases de mudanças de tendência da variabilidade das TSMs reconstituídas, as estimativas das tendências de aquecimento e resfriamento para cada fase foram realizadas através da multiplicação do coeficiente angular da reta de regressão linear pelo número de anos que as compunham.

#### 5.4 Dados instrumentais e índice ambiental utilizados

Os dados instrumentais utilizados neste trabalho consistem de uma série temporal de temperaturas superficiais do mar obtidas por meio de navios de oportunidade, bóias e outras plataformas oceanográficas integrados no sistema **ICOADS** - *International Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set* (<http://icoads.noaa.gov/>) interpolados regionalmente através da ferramenta **ERSST.v3b** - *Extended Reconstructed Sea Surface Temperature* (<http://www.ncdc.noaa.gov/ersst/>) (Smith et al., 2008). O banco de dados ICOADS é alimentado mensalmente e os valores são aperfeiçoados por métodos estatísticos. A cobertura temporal do **ERSST.v3b** se estende desde janeiro/1854 até o presente, com resolução espacial de 2° x 2° de latitude/longitude. Nesta base de dados, foram selecionadas médias mensais de TSM de 1854 a 2010 para as coordenadas geográficas 23,2°S – 41,7°W, correspondentes a uma localização no meio da plataforma continental de Cabo Frio. Devido à baixa resolução espacial da ferramenta, os dados de TSM são os mesmos para os três pontos de coleta estudados. Do conjunto de dados de médias mensais, foram calculadas as médias anuais de TSM e calculou-se uma média móvel na série temporal.

Além destas medidas instrumentais, este estudo também fez uso de um índice ambiental, chamado Índice de Ressurgência (*Upwelling Index* (<http://www.pfeg.noaa.gov/products/pfel/modeled/indices/upwelling/upwelling>) que estima o potencial de ressurgência em qualquer ponto da costa, e baseia-se na estimativa do potencial de Ekman de transporte de massa devido ao estresse de ventos. O transporte de Ekman é resumido em componentes paralela e normal em relação à orientação da linha de costa. A magnitude do componente *offshore* é considerada um índice do volume de água que ressurgente desde a base da camada de Ekman. Valores positivos deste índice representam eventos mais significativos de ressurgência costeira, enquanto que valores negativos registram o processo inverso, ou seja, subsidência. Historicamente, este índice é calculado a partir de médias mensais de campos de pressão obtidos pelo FNMOC (*Fleet Numerical Meteorology and Oceanography Center*) em um *grid* de 3°. A cobertura desta ferramenta é global e se estende desde 1981 até o presente, com resolução espacial de 1°. Para que seja corretamente calculado o componente *offshore*, é necessário informar a orientação da linha de costa da região estudada. No caso do presente trabalho, a plataforma continental de Cabo Frio se enquadra na situação em que o continente encontra-se em noroeste (Figura 11). Dessa forma, foi assumido um ângulo de 40 ° para descrever a orientação da linha de costa com relação a um vetor imaginário apontando para

norte. As coordenadas geográficas inseridas para retirada de dados do *Upwelling Index* foram 24° 56'S - 42° 07'W.

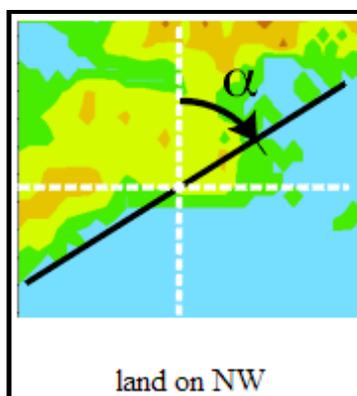


Figura 11: Esquema **ilustrativo** de orientação de linha de costa para obtenção dos valores do **Upwelling Index** para a região da plataforma continental de Cabo Frio. Fonte: [las.pefg.noaa.gov](http://las.pefg.noaa.gov).

#### 5.5 Geocronologia $^{210}\text{Pb}$ dos testemunhos

As análises geocronológicas foram realizadas dentro do escopo do Projeto Ressurgência. O modelo geocronológico dos *box-cores* foi baseado no  $^{210}\text{Pb}$  em excesso e confirmado pela atividade de *fallout* de  $^{239+240}\text{Pu}$ , de acordo com Sanders et al. (submetido). Para a análise de  $^{210}\text{Pb}$ , fatias de 1 cm foram armazenadas por pelo menos três semanas para que se estabelecesse o equilíbrio secular entre o  $^{226}\text{Ra}$  e seus filhos  $^{214}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$ . Medidas de espectrometria gama foram conduzidas utilizando um detector semi-planar de germânio com 40% de eficiência, acoplado a um analisador multicanais. A atividade de  $^{210}\text{Pb}$  foi determinada por medidas diretas do fotopico de 46,5 KeV, enquanto que a atividade de  $^{226}\text{Ra}$  foi obtida através da média dos picos de seus filhos  $^{214}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$ . A atividade em excesso de  $^{210}\text{Pb}$  foi estimada pela subtração da atividade de  $^{226}\text{Ra}$  da atividade total de  $^{210}\text{Pb}$ . Foi feita a regressão linear dos dados de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso através do procedimento dos mínimos quadrados e as taxas de sedimentação foram obtidas pelo método de datação denominado *Concentração Inicial Constante* (Appleby & Oldfield, 1992).

#### 5.6 Determinação do conteúdo de carbono orgânico total (COT)

As análises de COT foram realizadas dentro do escopo do Projeto Ressurgência. As amostras foram descarboxatadas por meio da reação com HCl (1M),

secas em estufa a 40°C por 48 horas. Em seguida, aproximadamente 0,01g de cada sub-amostra foi colocado em cápsula de estanho e enviado ao Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Davis, na Califórnia (EUA). As análises foram feitas por meio do analisador automático CHN LECO acoplado a um espectrômetro de massas.

### 5.7 Cálculo das densidades

As análises de densidade foram realizadas dentro do escopo do Projeto Ressurgência. Para a análise de densidade, os testemunhos coletados foram perfilados para a varredura dos parâmetros físicos dos sedimentos no equipamento *GEOTEK Multi-Sensor Core Logger* (MSCL), que conduziu as amostras, ainda fechadas, aos sensores de densidade gama. Foram efetuadas medidas não destrutivas em intervalos de 0,5 cm (Cruz, 2012).

### 5.8 Cálculo dos fluxos de carbono orgânico total e alquenonas

O cálculo dos fluxos de COT nos testemunhos estudados foi feito através da fórmula:

$$Fluxo_{COT} (mg\ cm^{-2}\ ano^{-1}) = TS(cm\ ano^{-1}) \times DA(g\ cm^{-3}) \times COT(mg\ g^{-1}),$$

onde *TS* é a taxa de sedimentação do testemunho e *DA*, a densidade.

De forma análoga, os fluxos de alquenonas ( $Fluxo_{Alq}$ ) nos testemunhos analisados foram obtidos por meio da fórmula:

$$Fluxo_{Alq} (mg\ cm^{-2}\ ano^{-1}) = TS(cm\ ano^{-1}) \times DA(g\ cm^{-3}) \times concentração_{alq} (\mu g\ g^{-1}),$$

em que  $concentração_{alq}$  representa a concentração absoluta do somatório das alquenonas  $C_{37}$  e  $C_{38}$ .

## 6. RESULTADOS

Na tabela 4 estão apresentadas as médias com desvio padrão e os valores mínimo e máximo do índice  $U^k_{37}$ , da TSM reconstituída por ele, do total de alquenonas e COT e seus respectivos fluxos. Os valores absolutos dos mesmos parâmetros são apresentados para os topos de testemunho (*top cores*).

Tabela 4: Médias com desvio padrão e valores mínimos e máximos para os parâmetros estudados nos testemunhos curtos. Valores exatos dos mesmos parâmetros para os topos de testemunhos analisados. Média  $\pm$  Desvio Padrão (mín-máx).

Testemunho	$U^k_{37}$	$U^k_{37}$ -TSM (°C)	$\Sigma$ Alquenonas ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	COT ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Fluxo Alquenonas ( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ )	Fluxo COT ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ )
BCCF10-01	0,85 $\pm$ 0,01 (0,82-0,87)	23,8 $\pm$ 0,3 (23,1-24,4)	0,57 $\pm$ 0,20 (0,19-0,87)	13,95 $\pm$ 3,05 (7,86-19,90)	0,10 $\pm$ 0,50 (0,03-0,14)	2,32 $\pm$ 0,50 (1,30-3,31)
BCCF10-09	0,76 $\pm$ 0,03 (0,69-0,82)	21,1 $\pm$ 0,9 (19,2-22,9)	7,59 $\pm$ 3,23 (2,59-13,80)	19,42 $\pm$ 3,85 (10,41-27,79)	1,57 $\pm$ 0,77 (0,55-3,45)	5,17 $\pm$ 1,12 (2,56-6,77)
BCCF10-15	0,79 $\pm$ 0,02 (0,75-0,82)	22,2 $\pm$ 0,6 (21,0-23,1)	0,53 $\pm$ 0,17 (0,20-0,89)	17,52 $\pm$ 4,01 (12,08-28,39)	0,30 $\pm$ 0,09 (0,12-0,50)	12,28 $\pm$ 2,82 (7,19-19,24)
TC01	0,84	23,6	0,44	20,5	--	--
TC02	0,84	23,4	1,07	11,1	--	--
TC04	0,83	23,4	1,77	21,8	--	--
TC07	0,79	22,2	0,51	17,1	--	--
TC08	0,80	22,3	1,23	27,2	--	--
TC09	0,89	24,9	0,26	27,8	--	--
TC10	0,81	22,6	1,25	17,9	--	--
TC11	0,78	21,8	0,75	16,3	--	--
TC12	0,79	22,2	1,12	19,1	--	--
TC13	0,81	22,8	0,95	14,4	--	--
TC14	0,77	21,4	1,08	26,7	--	--
TC15	0,82	23,0	0,66	10,9	--	--
TC16	0,78	21,7	1,23	24,1	--	--

### 6.1 Distribuição das TSMs reconstituídas pelo índice $U^k_{37}$ ( $U^k_{37}$ -TSM) em topos de testemunho na plataforma continental de Cabo Frio.

Objetivando verificar a coerência entre os padrões distribuição de  $U^k_{37}$ -TSM reconstituídos ao longo da plataforma e os processos atuantes no mosaico SRCF (*ver descrição na Área de Estudo*), foram analisados os topos dos 13 testemunhos coletados no banco lamoso presente na plataforma continental de Cabo Frio (Figura 12). Os valores de  $U^k_{37}$ -TSM variaram entre 21,4 °C e 24,9°C, com média de 22,7  $\pm$  0,98 °C. A interpolação dos valores de  $U^k_{37}$ -TSM destas amostras demonstrou que as

menores TSMs foram obtidas na plataforma interna e média, enquanto as maiores TSMs foram registradas na plataforma externa.

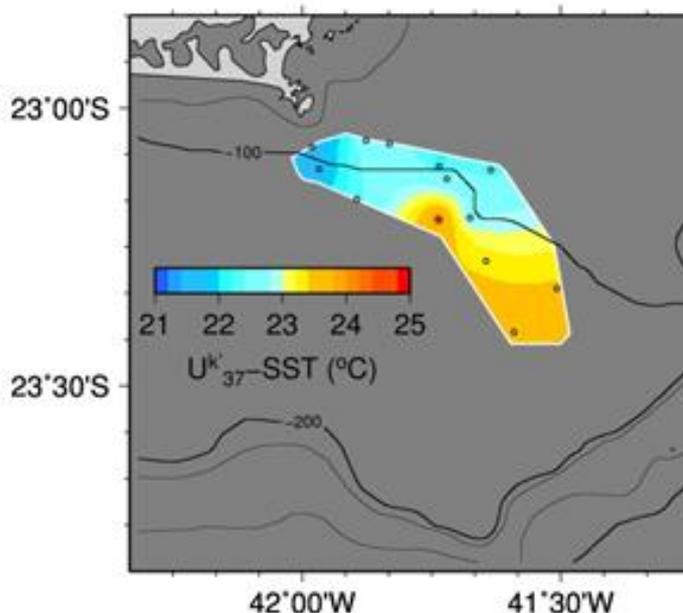


Figura 12: Mapa com os dados de  $U^k_{37}$ -TSM dos topos de testemunho interpolados dentro dos limites do banco lamoso. Os pequenos círculos inseridos na área colorida representam os pontos de coleta dos topos de testemunho.

## 6.2 Variabilidade secular da $U^k_{37}$ -TSM na plataforma continental Cabo Frio

Dos 13 testemunhos *box-cores* coletados no quadro do Projeto Ressurgência, este estudo analisou 3 destes perfis *box-cores*, distribuídos nas três regiões que caracterizam o mosaico descrito para o Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF), a saber: (1) BCCF10-15, coletado na plataforma interna, sob a influência dos processos de ressurgência costeira (Ekman costeiro); (2) BCCF10-09, representando a plataforma média, onde dominam os processos relacionados à frente térmica de plataforma e ao divergente dos ventos na região; e (3) BCCF10-01, amostrado na região da plataforma externa, dominada pela influência da frente interna da Corrente do Brasil.

Os valores mínimos e máximos de  $U^k_{37}$ -TSM reconstituídos para o testemunho BCCF 10-15 foram 21 °C e 23,1 °C, respectivamente, com uma média de  $22,2 \pm 0,65$  °C. A variabilidade da TSM reconstituída ao longo dos 35 anos recuperados neste perfil possibilitou a identificação de três fases distintas (Figura 13):

- Fase 15-I – de 1973 a 1992 – apresentou uma tendência média de resfriamento da TSM de 0,94°C para este período;

- Fase 15-II – de 1992 a 2001 – apresentou uma tendência média de aquecimento da TSM de 0,88°C para o período;
- Fase 15-III – de 2001 a 2009 – apresentou uma tendência média de resfriamento de 0,25°C na TSM para o período.

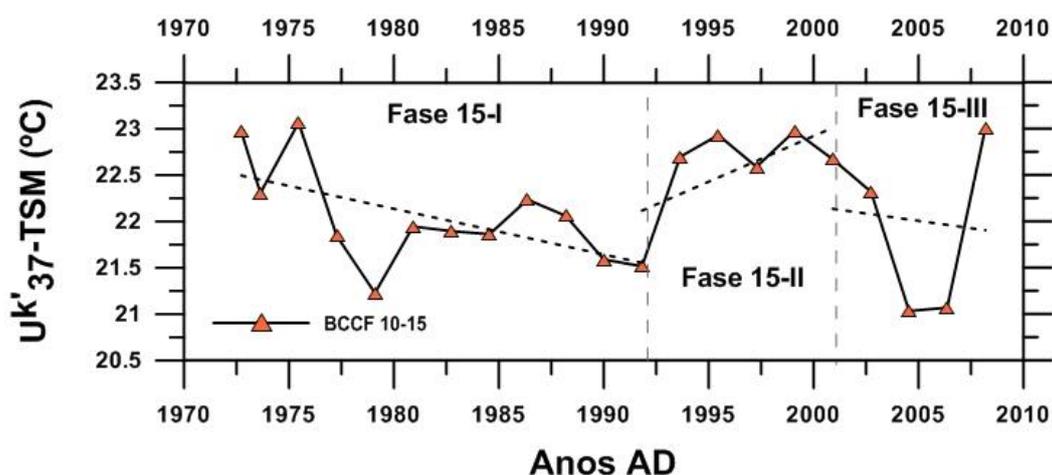


Figura 13: Variação da TSM reconstituída através do índice  $U^k_{37}$  para o testemunho do BCCF10-15, indicando as fases de variabilidade identificadas.

O testemunho BCCF10-09, por sua vez, apresentou valor mínimo de  $U^k_{37}$ -TSM de 19,2°C e máximo de 22,9°C, com média de  $21,1 \pm 0,89$  °C. Ao longo dos últimos 106 anos recuperados neste perfil, foi possível identificar duas fases que marcam o padrão de variabilidade da TSM na porção média da plataforma continental de Cabo Frio (Figura 14):

- Fase 9-I – de 1901 a 1960 – apresentou uma tendência média de resfriamento da TSM de 1,41°C para o período;
- Fase 9-II – de 1960 a 2007 – apresentou uma tendência média de aquecimento de 0,47°C na TSM para o período.

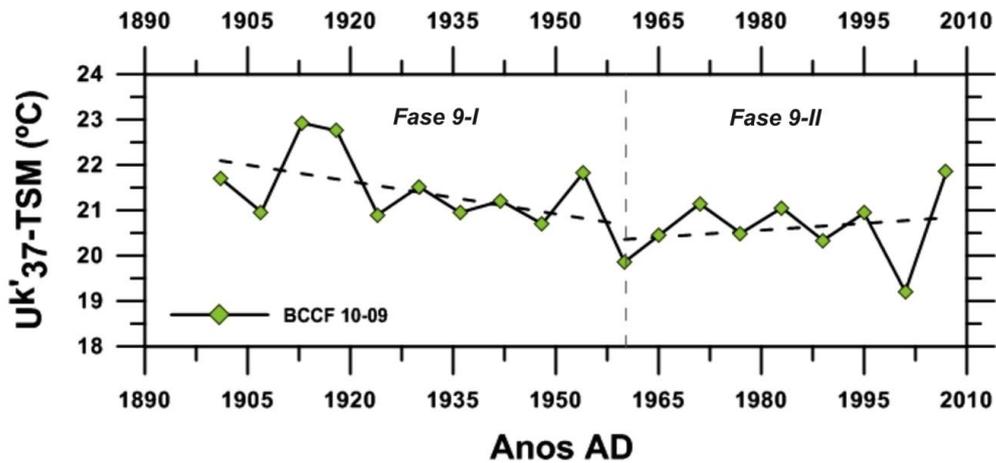


Figura 14: Variação da TSM reconstituída através do índice  $U'_{37}$  para o testemunho do BCCF10-09, indicando as fases de variabilidade identificadas.

Por fim, o testemunho BCCF10-01 apresentou um valor mínimo de  $U'_{37}$ -TSM de 23,1 °C e máximo de 24,4 °C, sendo a média de  $23,8 \pm 0,36$  °C. Ao longo dos 180 anos reconstituídos nesse testemunho, foi possível identificar duas tendências distintas na variabilidade dos valores de  $U'_{37}$ -TSM, caracterizando duas fases (Figura 15):

- Fase 1-I: de 1825 a 1945 – apresentou uma tendência média ao resfriamento de 1°C para o período;
- Fase 1-II: de 1945 a 2005 – apresentou uma tendência média de aquecimento de 0,3°C na TSM para o período.

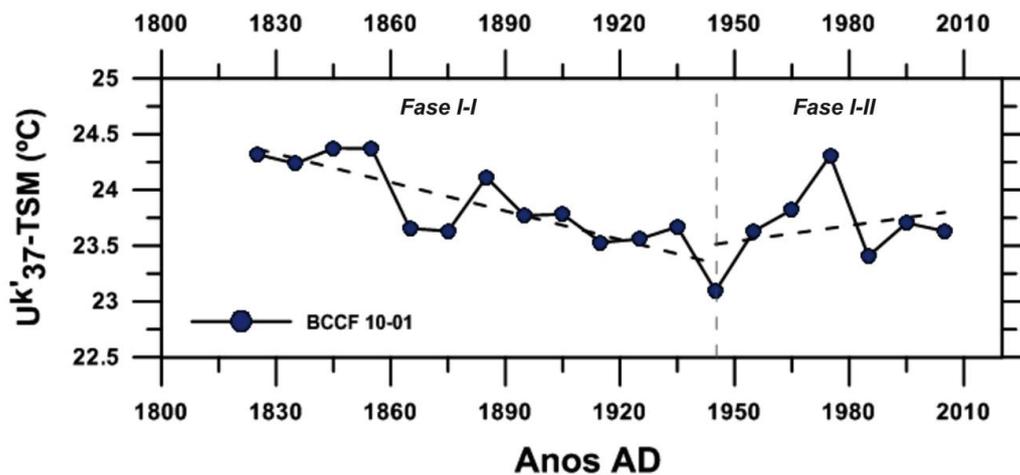


Figura 15: Variação da TSM reconstituída através do índice  $U'_{37}$  para o testemunho do BCCF10-01, indicando as fases de variabilidade identificadas.

A variação da TSM obtidas através dos dados instrumentais do ICOADS e interpolados no grid de 2° x 2° no *ERSST.v3b* mostra um padrão cuja a variabilidade registra as menores TSMs em torno da década de 1920, e desde a década de 1950 um contínuo aumento até o presente (Figura 16).

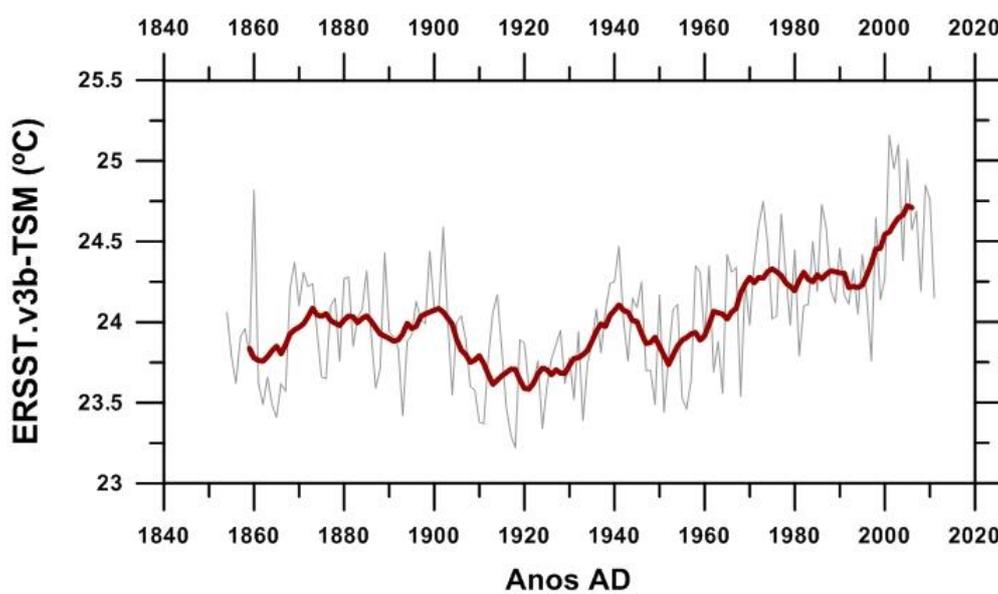


Figura 16: Variação da TSM instrumental para a região de Cabo Frio, obtida através dos dados disponíveis no ICOADS e interpolados pelo ERSST-v3b em um grid de 2°.

### 6.3 Fluxos de Alquenonas e de carbono orgânico total nos testemunhos curtos da plataforma continental de Cabo Frio

Os valores de fluxos de alquenonas obtidos para o testemunho BCCF10-15 variaram de  $0,12 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  a  $0,50 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , com média de  $0,30 \pm 0,09 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , enquanto que os fluxos de COT registrados neste perfil foram os mais altos obtidos e variaram entre  $19,25$  e  $7,20 \text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , com média de  $12,30 \pm 2,30 \text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  (Tabela 4).

No caso do testemunho BCCF10-09, os fluxos de alquenonas encontrados variaram de  $0,55 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  a  $3,45 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , com valor médio de  $1,57 \pm 0,77 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ . No tocante aos fluxos de COT, este perfil registrou valores mínimos e máximos de  $2,56 \text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  e  $6,77 \text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , respectivamente, com valor médio de  $5,17 \pm 1,12 \text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ .

Os valores de fluxos de alquenonas registrados no testemunho BCCF10-01 variaram entre um valor mínimo de  $0,03 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  e máximo de  $0,14 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , com média de  $0,10 \pm 0,03 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ . Os fluxos de COT nesse mesmo testemunho variaram de  $1,30 \text{ mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  a  $3,31 \text{ mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , com média de  $2,32 \pm 0,50 \text{ mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  (Figura 17).

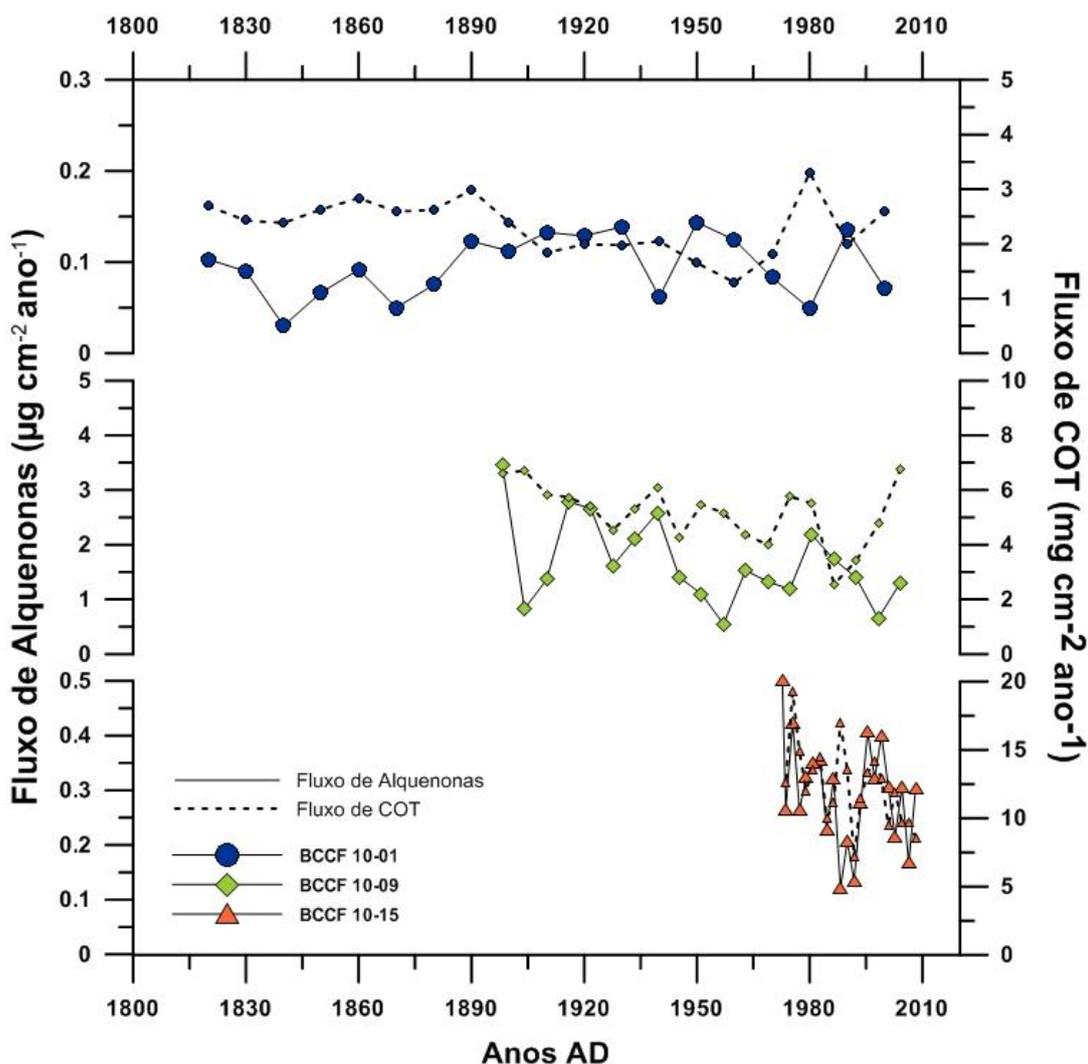


Figura 17: Variações nos fluxos de carbono orgânico total (COT) e de alquenonas para os testemunhos estudados na plataforma continental de Cabo Frio.

## 7. DISCUSSÃO

### 7.1 Validação do uso da $U'_{37}$ -TSM como **proxy** de paleotemperatura através do confronto com dados instrumentais/índice ambiental

Atendendo a um dos objetivos principais deste estudo, os dados de TSM reconstituídas através do índice  $U'_{37}$  foram comparados com dados instrumentais de TSM derivadas do *ICOADS (International Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set - <http://icoads.noaa.gov>)* e interpolados pelo sistema *ERSST.v3b (Extended Reconstructed Sea Surface Temperature)*.

Uma análise crítica da qualidade dos dados em relação ao número de observações registradas por região demonstra que apesar da qualidade do dado estar melhorando continuamente no tempo, a região que compreende a margem sudeste do Brasil é reconhecida como uma rota de navegação e, portanto, tem sido coberta por constantes medidas de navios que trazem confiabilidade ao dado instrumental coletado (Figura 18). Os dados instrumentais interpolados pelo *ERSST.v3b* estão disponibilizados no website da NOAA – *National Oceanic and Atmospheric Administration - (<http://www.ncdc.noaa.gov/ersst/#desc>)*.

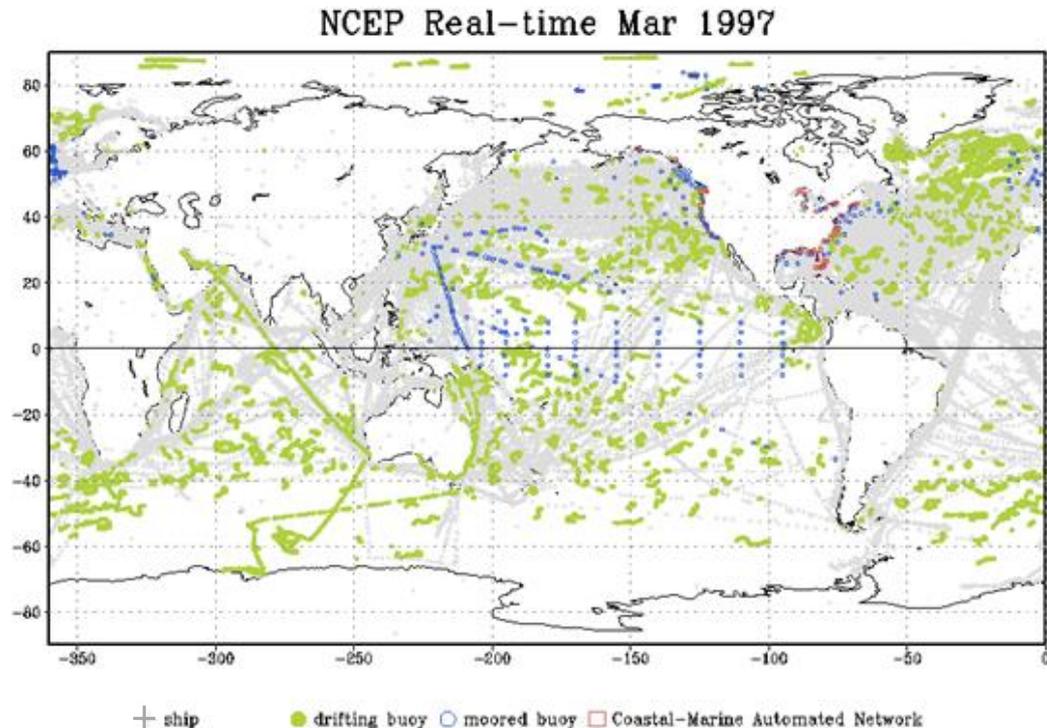


Figura 18: Exemplo de rede de dados instrumentais integradas no *ICOADS* referente ao mês de Março de 1997. Note a cobertura de rotas de navegação (cinza) na costa sudeste do Brasil.

As  $U_{37}^k$ -TSMs reconstituídas nos topos de testemunhos e interpoladas para a área do banco lamoso da plataforma continental de Cabo Frio apresentaram uma distribuição espacial consistente com os processos atuantes nas porções interna, média e externa da plataforma (Figura 12). No entanto, devido à resolução espacial ( $2^\circ \times 2^\circ$ , lat. x long.) das interpolações das medidas instrumentais utilizadas (*ERSST.v3b*), não foi possível o confronto direto com os dados instrumentais.

Embora não tenha sido possível o confronto direto entre os dados reconstituídos pelo *proxy* ( $U_{37}^k$ -TSM) e dados instrumentais, a distribuição dos valores de  $U_{37}^k$ -TSM ao longo da plataforma mostrou-se em acordo com o esperado em função dos diferentes processos oceanográficos que agem no gradiente *onshore-offshore*. Neste sentido, as menores  $U_{37}^k$ -TSMs reconstituídas nas porções interna e média da plataforma são coerentes com a região de ocorrência do afloramento das águas frias da ACAS durante a ressurgência costeira e suas intrusões na porção média, enquanto que as maiores  $U_{37}^k$ -TSMs registradas na porção externa refletem uma maior influência das águas quentes oriundas da frente interna da Corrente do Brasil (Figura 5).

No caso dos testemunhos curtos analisados, o confronto dos dados de  $U_{37}^k$ -TSMs com a série temporal de TSM do *ERSST.v3b* demonstrou, em linhas gerais, coerência nas tendências, apesar de registrarem valores de magnitudes diferentes. No testemunho BCCF10-15, o confronto direto das variabilidades dos dados reconstituídos ( $U_{37}^k$ -TSMs) e instrumentais (*ERSST.v3b*-TSMs) mostrou que, embora para as três fases as tendências de variabilidade tenham sido coerentes, a intensidade de resfriamento e/ou aquecimento diferiu entre os dados confrontados. Na Fase 15-I, a tendência de resfriamento reconstituído mostrou-se cerca de 10 vezes mais abrupta do que a observada nos dados instrumentais (Figura 19). Neste sentido, a tendência de resfriamento reconstituída para o período foi de  $0,94^\circ\text{C}$  através do  $U_{37}^k$ -TSM e de apenas  $0,092^\circ\text{C}$ , considerando o *ERSST.v3b*-TSMs. No caso da Fase 15-II, a tendência de aquecimento reconstituída ( $U_{37}^k$ -TSMs) e observada (*ERSST.v3b*-TSMs) diferem em cerca de 40%, tendo sido reconstituída uma tendência média de aquecimento de  $0,88^\circ\text{C}$  para o *proxy* e de  $0,53^\circ\text{C}$  para os dados instrumentais (Figura 19). Por fim, para a Fase 15-III, a divergência entre as tendências de resfriamento registrada pelos instrumentos foi de cerca de 2,2 vezes maior do que a tendência reconstituída pelo índice  $U_{37}^k$ . Assim sendo, a tendência média de resfriamento obtida pelos dados instrumentais foi de  $0,55^\circ\text{C}$  para o período, enquanto que a tendência média de resfriamento obtida pelo *proxy* foi de  $0,25^\circ\text{C}$  para o *proxy* (Figura 19).

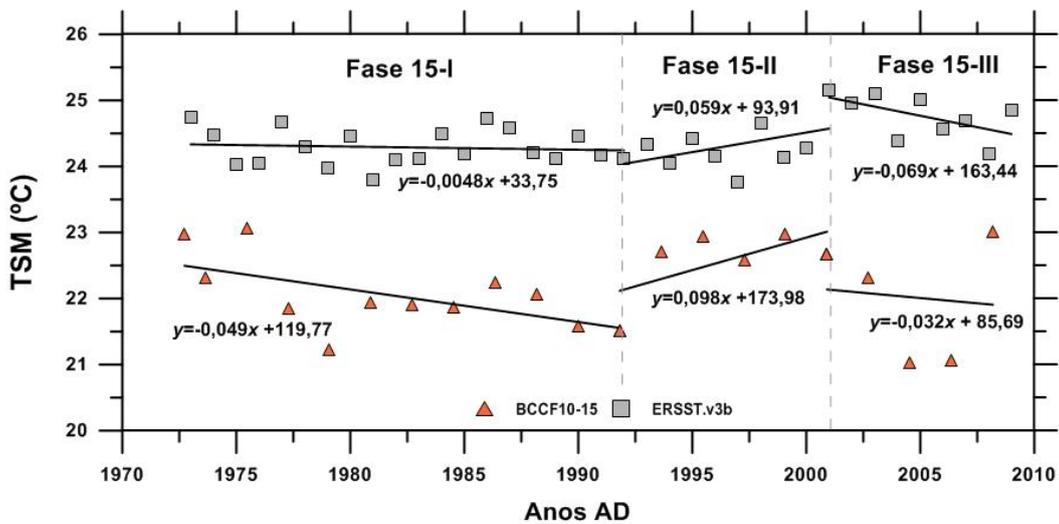


Figura 19: Confronto das tendências de variação das TSMs reconstituídas ( $U'_{37}$ -TSMs) e instrumentais (ERSST.v3b-TSMs) ao longo das fases identificadas no testemunho BCCF10-15.

Os valores absolutos de  $U'_{37}$ -TSMs e de ERSST.v3b-TSMs foram sistematicamente defasados da ordem de 2°C, sendo as menores temperaturas obtidas através do proxy, e as mais altas através dos dados instrumentais. Esta diferença parece refletir a influência dos processos de ressurgência costeira que caracteriza a região de onde este testemunho foi amostrado. Neste sentido, considerando que os dados instrumentais representam uma TSM média interpolada em um *grid* 2° x 2°, é possível imaginar que o efeito térmico de um fenômeno local, como a ressurgência costeira, possa ser subestimada por ocupar uma fração pouco representativa do *grid* total interpolado. Por outro lado, os dados instrumentais representam uma superestimação da TSM para esta parte da plataforma continental, uma vez que na área interpolada predominam as águas quentes da Corrente do Brasil. Esta condição foi confirmada através do confronto dos dados de  $U'_{37}$ -TSMs e o índice de ressurgência calculado para a área de estudo (*Upwelling Index*, [http://www.pfeg.noaa.gov/products/las/docs/global\\_upwell.html](http://www.pfeg.noaa.gov/products/las/docs/global_upwell.html)), que representa o potencial do componente *offshore* do transporte de Ekman na região (Figura 20). Este confronto mostrou que estas variáveis são significativamente correlacionadas ( $r^2=0,59$ ;  $p<0,05$ ) de forma negativa, indicando que quanto maior a magnitude do transporte de Ekman, menores as temperaturas reconstituídas pelo índice  $U'_{37}$  no testemunho BCCF10-15 (Figura 21). Uma vez que o cálculo do *Upwelling Index* é baseado nos campos de pressão de ventos interpolados e que registra a intensidade da ressurgência costeira, a correlação negativa encontrada para o testemunho BCCF10-15 sugere que este perfil esteja registrando a variabilidade da intensidade da

ressurgência costeira (mais e menos intensas) ao longo dos últimos 35 anos recuperados.

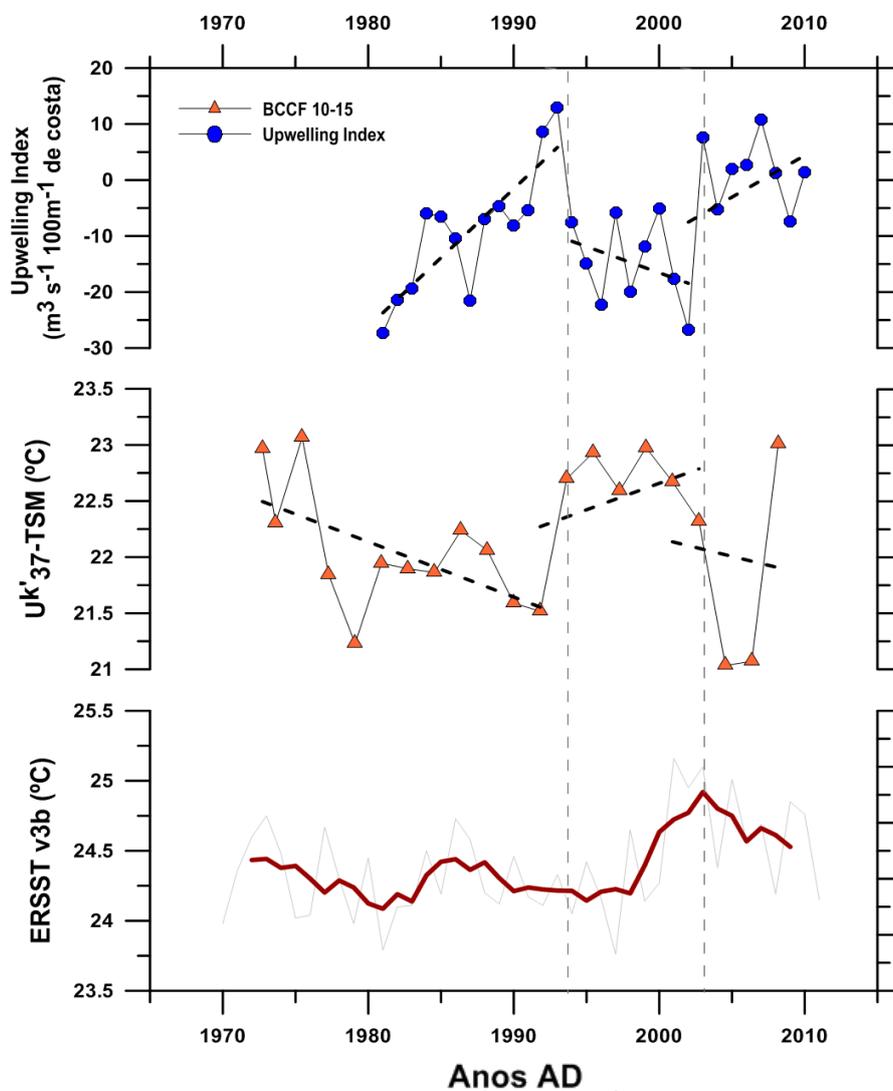


Figura 20: Confronto dos dados de TSM reconstituído ( $U^k_{37}$ -TSMs) para o testemunho BCCF10-15, a série histórica de dados instrumentais (ERSST.v3b-TSMs) e o **Upwelling Index**. As linhas tracejadas representam a regressões lineares dos pontos que compõem tendências distintas ao longo da série de dados.

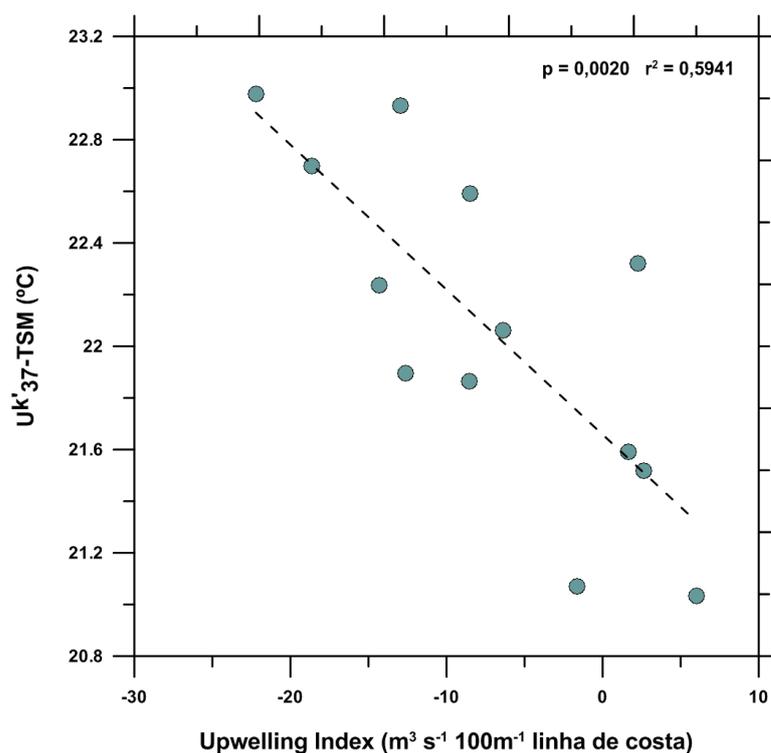


Figura 21: Correlação de Pearson entre dados de  $U^k_{37}$ -TSM do testemunho BCCF10-15 e os dados de **Upwelling Index** para a região de Cabo Frio.

McGregor *et al.* (2007) correlacionaram os dados de  $U^k_{37}$ -TSMs obtidos em testemunhos curtos com o *Upwelling Index* para a região do *Cape Ghir*, Marrocos, NO da África. De maneira análoga ao presente estudo, os autores identificaram e correlacionaram tendências de diminuição da  $U^k_{37}$ -TSM nos testemunhos curtos estudados com o comportamento de elevação dos valores do *Upwelling Index*, concluindo que a tendência de queda observada para as TSMs da região ao longo do século XX estariam vinculadas ao contínuo aumento na intensidade da ressurgência costeira local.

No tocante ao testemunho BCCF10-09 que representa a porção média da plataforma continental, as tendências observadas entre os dados reconstituídos e instrumentais foram opostas na Fase 9-I, que cobriu o período entre 1901 e 1960. Nesta fase, as  $U^k_{37}$ -TSMs mostraram uma tendência média de resfriamento de 1,41°C para o período, enquanto os dados instrumentais (*ERSST.v3b*-TSMs) registraram uma leve tendência média de aquecimento de 0,18°C para o mesmo período (Figura 22). Para a Fase 9-II, as tendências dos dados reconstituídos e instrumentais foram similares, tanto no sentido de mostrarem um aquecimento gradual, como também na intensidade deste aquecimento, que no caso do  $U^k_{37}$ -TSM registrou um aumento

médio de 0,47°C para o período, e de 0,56°C no caso dos dados instrumentais (Figura 22).

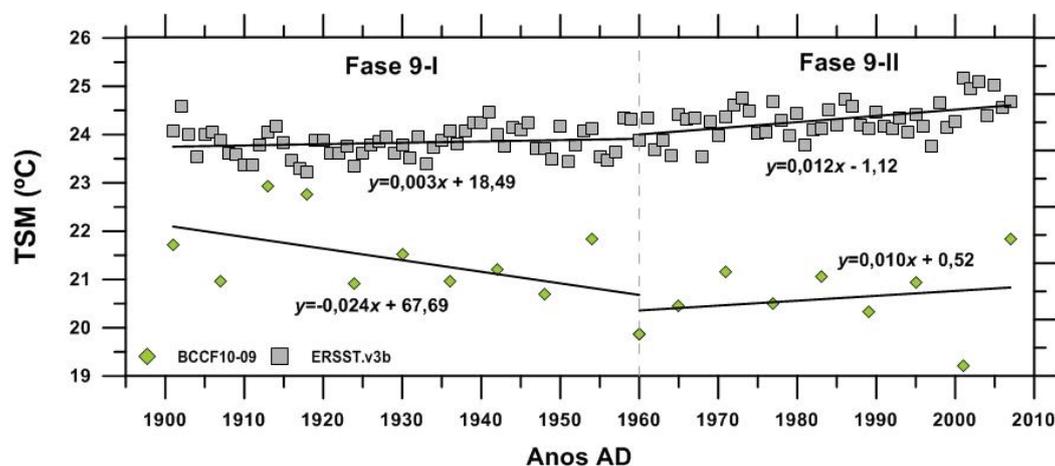


Figura 22: Confronto das tendências de variação das TSMs reconstituídas ( $U^k_{37}$ -TSMs) e instrumentais (ERSST.v3b-TSMs) ao longo das fases identificadas no testemunho BCCF10-09.

Semelhante ao que foi observado para o testemunho BCCF10-15, coletado na porção interna da plataforma sob a influência do Ekman costeiro, no testemunho BCCF10-09 as TSMs reconstituídas ( $U^k_{37}$ -TSM) também foram sistematicamente mais baixas do que aquelas registradas pelos dados instrumentais (cerca de 2°C). O testemunho BCCF10-09 foi coletado na plataforma média, dominada pelas ações conjugadas da frente térmica de plataforma e do divergente dos ventos que, agindo sinergeticamente com a dinâmica oceanográfica regional, produzem constantes intrusões da ACAS na zona eufótica. Este fenômeno não define uma ressurgência *stricto sensu*, mas produz importantes efeitos biogeoquímicos (Belem et al, 2013; Albuquerque et al, no prelo). Dados do perfil térmico da coluna d'água obtidos através do fundeio oceanográfico mantido pelo Projeto Ressurgência na borda da plataforma mostram que as águas frias e ricas em nutrientes da ACAS atingem às camadas superiores, em profundidades superiores à zona eufótica, potencialmente aumentando a produtividade primária da região (Figura 23).

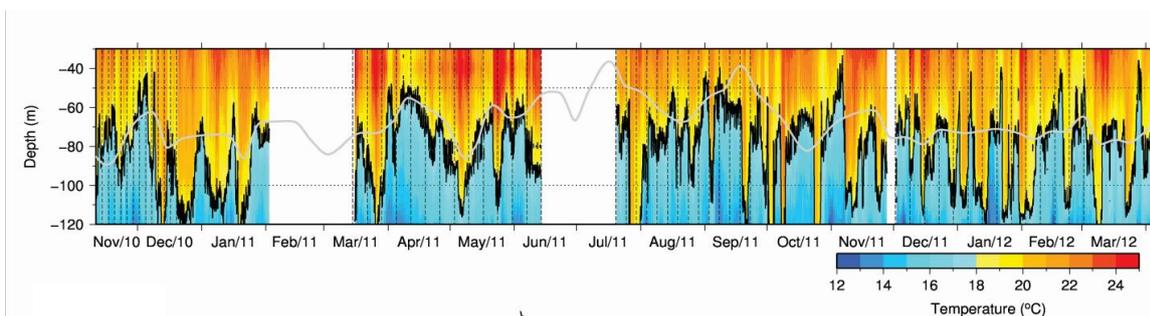


Figura 23: Perfil térmico da coluna d'água, segundo dados do fundeio oceanográfico instalado pelo Projeto Ressurgência na borda da plataforma continental de Cabo Frio (145m de profundidade). As cores azuis representam as águas da ACAS, com temperatura menores que 18°C, enquanto que as cores vermelhas representam a mistura entre as quentes da Água Tropical e Água Costeira. A linha cinza mostra a variação da profundidade da zona fótica (Albuquerque et al, no prelo).

Neste contexto, é possível sugerir que os valores de  $U_{37}^k$ -TSM registram justamente o sinal desta temperatura mais baixa da ACAS, enquanto que os dados instrumentais guardam mais o sinal regional, dominado pela ação das águas quentes transportadas pela Corrente do Brasil.

Por fim, no testemunho BCCF10-01, que representa a porção externa da plataforma, as tendências reconstituídas ( $U_{37}^k$ -TSMs) e medidas através dos instrumentos (*ERSST.v3b*-TSMs) foram semelhantes para as duas fases identificadas. Os dados de  $U_{37}^k$ -TSMs na Fase 1-I, que cobriram em parte o período entre 1855 e 1945, mostraram uma tendência média de resfriamento de 0,7°C, que cerca de 8 vezes mais abrupta do que aquela registrada pelos dados instrumentais, que registraram uma tendência média de resfriamento de apenas 0,09°C (Figura 24) para o mesmo período. No caso da Fase 1-II, as tendências foram de aquecimento e mais semelhantes entre os dados reconstituídos e instrumentais. Assim, os dados  $U_{37}^k$ -TSMs mostraram uma tendência média de aquecimento de 0,30°C, enquanto que os dados instrumentais registraram um aquecimento de 0,78°C para o mesmo período de tempo (Figura 24).

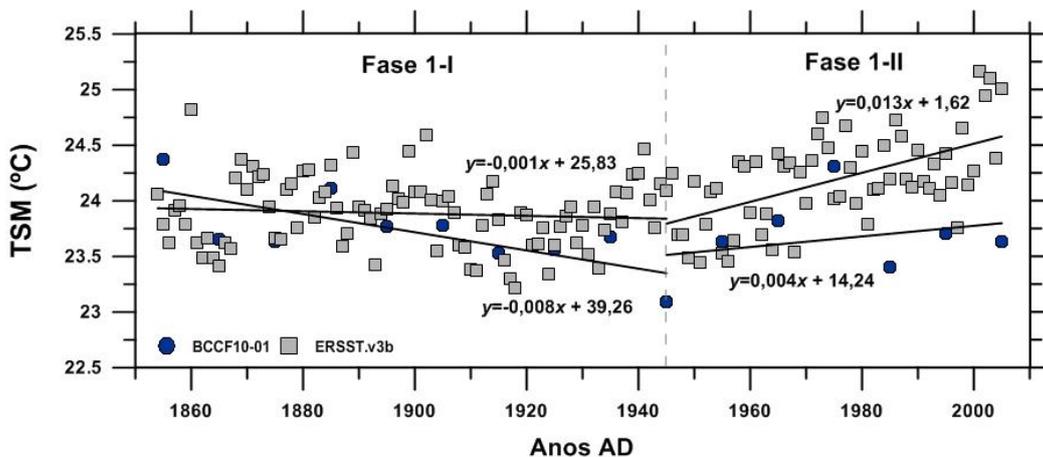


Figura 24: Confronto das tendências de variação das TSMs reconstituídas ( $U_{37}^k$ -TSMs) e instrumentais (ERSST.v3b-TSMs) ao longo das fases identificadas no testemunho BCCF10-01.

Diferente do que foi registrado nos testemunhos BCCF10-15 e BCCF10-09, que representam as porções interna e média da plataforma continental, respectivamente, no testemunho BCCF10-01 (coletado na porção externa da plataforma) a amplitude de valores absolutos das temperaturas reconstituídas ( $U_{37}^k$ -TSMs) e dos dados instrumentais (ERSST.v3b-TSMs) foi a mesma. Isto indica que não houve efeito de superestimação das temperaturas medidas neste caso, uma vez que este perfil representa os processos de meso-escala, onde a influência das águas quentes da Corrente do Brasil é mesmo alta (Belem et al, 2013).

O confronto da  $U_{37}^k$ -TSM dos testemunhos BCCF10-01 e BCCF10-09 com o *Upwelling Index* não foi realizado por duas razões: (i) ambos os testemunhos não estão vinculados ao processo da ressurgência costeira; (ii) a resolução temporal dos testemunhos BCCF10-01 e 09 é baixa para este confronto, especialmente porque os dados de *Upwelling Index* estão disponíveis apenas para o período após 1981. Dessa forma, somente uma pequena fração dos dados dos testemunhos estaria sob cobertura do intervalo temporal do índice ambiental, não permitindo uma comparação satisfatória.

Do ponto de vista da variabilidade temporal dos dados, a Figura 20, para o testemunho BCCF10-15, e a Figura 25, para os testemunhos BCCF10-09 e BCCF10-01, mostram que apesar do padrão geral de variabilidade registrado pelo dado instrumental e a TSM reconstituída ser semelhante, parece haver uma defasagem temporal entre estes dados. Este tipo de condição de defasagem temporal é bastante comum em todos os tipos de registros de reconstituição paleoambiental, essencialmente devido aos erros incorporados nos dados reconstituídos em função do

modelo geocronológico adotado, e às limitações imputadas decorrentes da comparação entre dados com resoluções distintas. Neste sentido, os dados instrumentais apresentam resolução anual, enquanto que os dados reconstituídos apresentam resolução de 1,8, 7,1 e 10 anos para os perfis BCCF10-15, 09 e 01, respectivamente. Além destes fatores, Benthien & Muller (2000) apontam que o desajuste na relação temporal entre o  $U_{37}^K$  e os dados instrumentais expressos em médias anuais de TSM pode também ser explicado por fatores geológicos relacionados com a redistribuição lateral dos sedimentos (advecção) ou ainda por diferenças biológicas inter- e intra-específicas dos produtores de alquenonas (diferentes espécies de coccolitoforídeos).

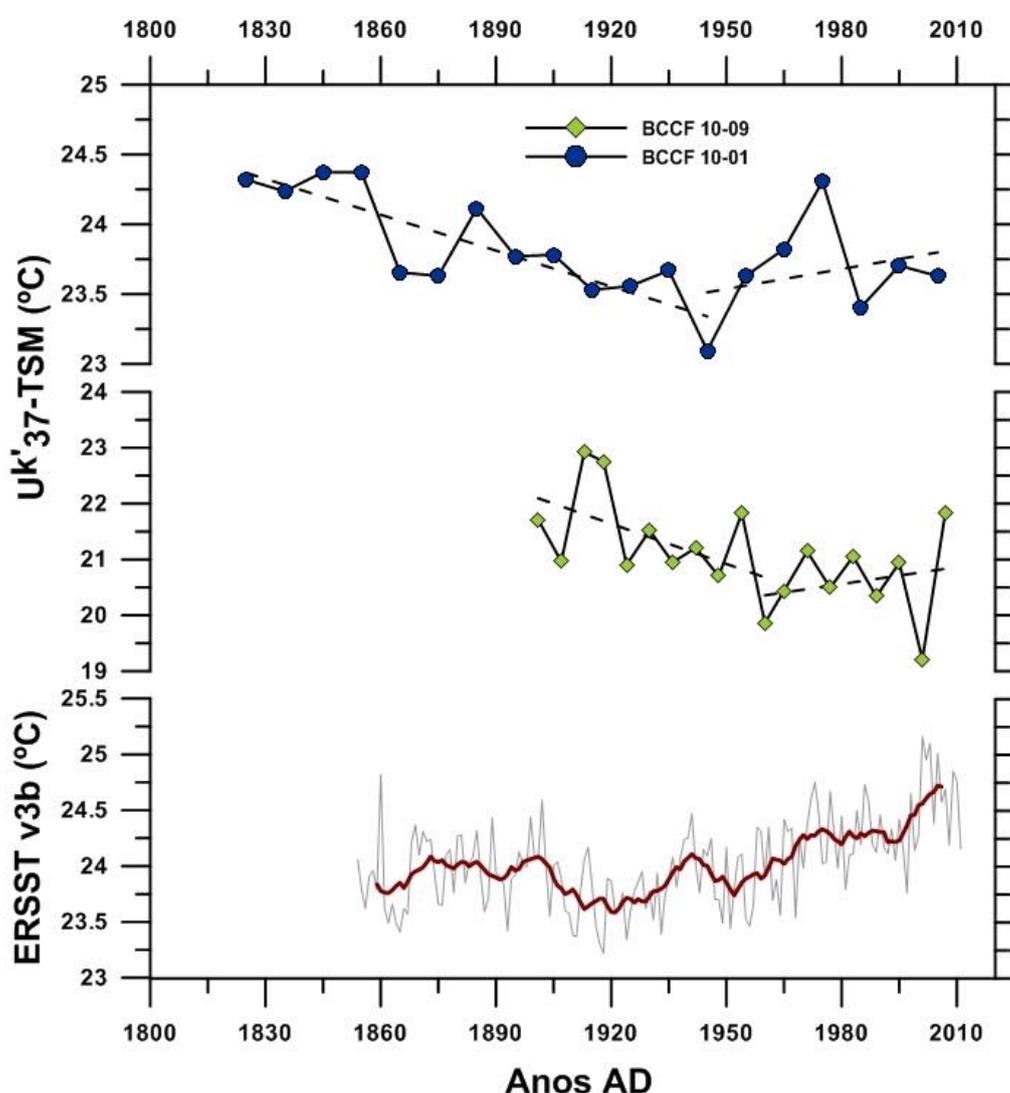


Figura 25: Confronto entre as variabilidades de TSM reconstituídas ( $U'_{37}$ -TSMs) para os testemunhos BCCF10-09 e BCC10-01 e dados instrumentais (ERSST.v3b-TSMs).

Considerando todos os testemunhos estudados na plataforma, os confrontos diretos dos resultados das anomalias das  $U^k_{37}$ -TSMs em relação à média dos dados instrumentais para cada fase mostraram que a despeito da qualidade dos dados instrumentais ter melhorado a partir de 1960 (como comentado anteriormente) este fator não parece ter afetado a comparação dos dados (Figura 26), já que os dados de  $U^k_{37}$ -TSM continuaram defasados em relação ao dado instrumental após essa data. Além disso, as TSMs reconstituídas nos testemunhos da plataforma interna e média (BCCF10-15 e BCCF10-09, respectivamente) registram processos dominados por fatores locais, como o afloramento das águas frias e ricas em nutrientes (ressurgência costeira) na plataforma interna, e a intrusão desta água na camada fótica na plataforma média, constituindo a frente térmica de plataforma. Nestas duas condições, o confronto dos dados reconstituídos com temperaturas instrumentais, que representam uma média regional em um *grid*  $2^\circ \times 2^\circ$ , não parece ser o método correto de calibração, uma vez que o dado instrumental ignora os processos locais que alteram a média da temperatura regional, privilegiando o sinal térmico governado pelas forçantes de meso-escala (Figura 26). Por outro lado, o registro obtido nos dados reconstituídos no testemunho BCCF10-01, que representa a porção externa da plataforma, apresenta baixos valores de anomalia, sugerindo a influência de processos de meso-escala. Assim sendo, a calibração deste perfil com os dados instrumentais disponíveis através do ERSST.v3b se mostra mais adequada.

Benthien & Muller (2000) analisaram 87 topos de testemunhos em estudo de calibração das alquenonas como marcador de TSM para o Oceano Atlântico sudoeste (entre  $5^\circ\text{N}$  e  $50^\circ\text{S}$ ) e observaram um desvio de cerca de  $1,5^\circ\text{C}$  entre os dados instrumentais de TSM mensal e os dados reconstituídos de  $U^k_{37}$ -TSMs para o Atlântico tropical, especialmente na porção influenciada pela Corrente do Brasil. A informação corrobora com os desvios entre  $U^k_{37}$ -TSMs dos perfis sedimentares e médias anuais de ERSST.v3b-TSM observadas no presente estudo.

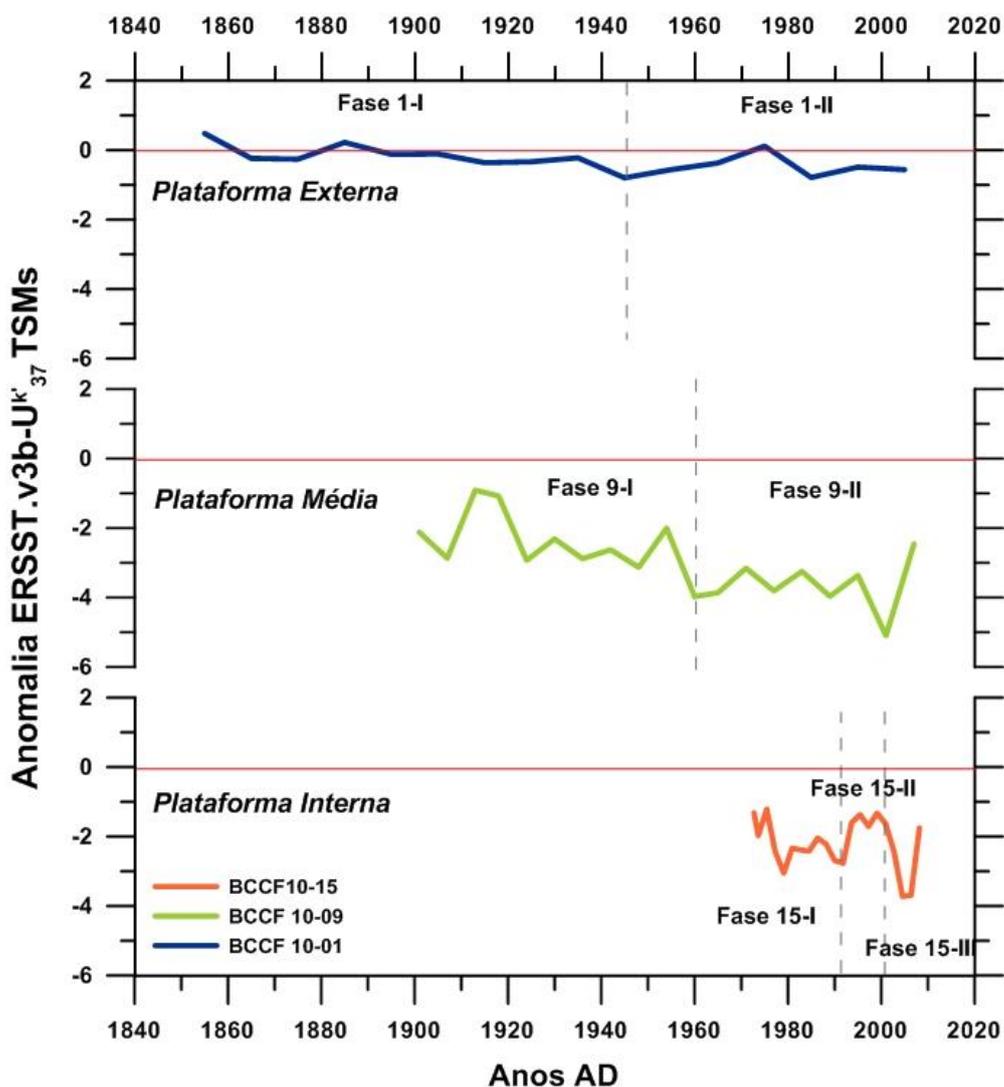


Figura 26: Anomalia da  $U_{37}^{K'}$ -TSM em relação a média das medidas instrumentais para cada período coberto pelas fases identificadas.

## 7.2 Validação do uso do fluxo de alquenona como proxy para reconstituir a produtividade no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio

A validação do uso dos fluxos de alquenonas como proxy de produtividade depende de assumir a premissa de que o fluxo de COT nos sedimentos marinhos é um dos parâmetros que representa a variabilidade da produtividade primária (Gutiérrez et al., 2011, Souto et al., 2011, Addison et al., 2012) na região. Assim, o confronto direto entre os fluxos de alquenonas e de COT permitiriam verificar o potencial de uso desta ferramenta para reconstituir os padrões regionais de produtividade. A comparação da variabilidade temporal destes fluxos para os três testemunhos

estudados (Figura 17, ver *Resultados*) parece seguir a mesma tendência, em especial para o testemunho BCCF10-15, conforme enfatizado na Figura 27.

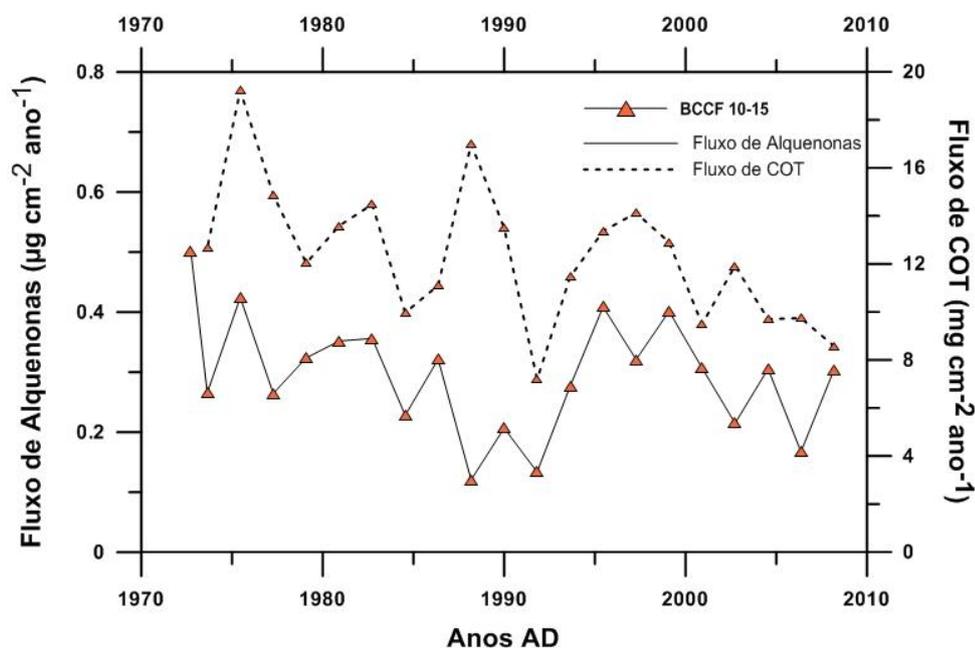


Figura 27: Variabilidade dos fluxos de carbono orgânico total e de alquenonas para o testemunho BCCF10-15.

No entanto, apesar da percepção de que os fluxos de COT e alquenonas apresentam tendências semelhantes em todos os perfis estudados (Figura 17) e principalmente no perfil BCCF10-15 (Figura 27), a validação do *proxy* baseada na premissa assumida requer um teste de linearidade entre os dados dos fluxos. Para tanto, foi realizada uma análise de correlação de Pearson entre os fluxos de COT e alquenonas para cada um dos perfis estudados (Figura 28). A correlação linear significativa não foi constatada para os testemunhos BCCF10-15 e 09, enquanto foi negativamente significativa no perfil BCCF10-01. Este fato não só levanta questionamentos sobre a possibilidade de uso dos fluxos de alquenonas como *proxy* de produtividade na plataforma continental de Cabo Frio, como também permite a indagação sobre o significado do uso dos fluxos de carbono orgânico como *proxy* para produtividade, uma vez que parte do carbono orgânico total depositado na plataforma pode ter sido advectado ou ter origem alóctone, não representando, assim, a produção local.

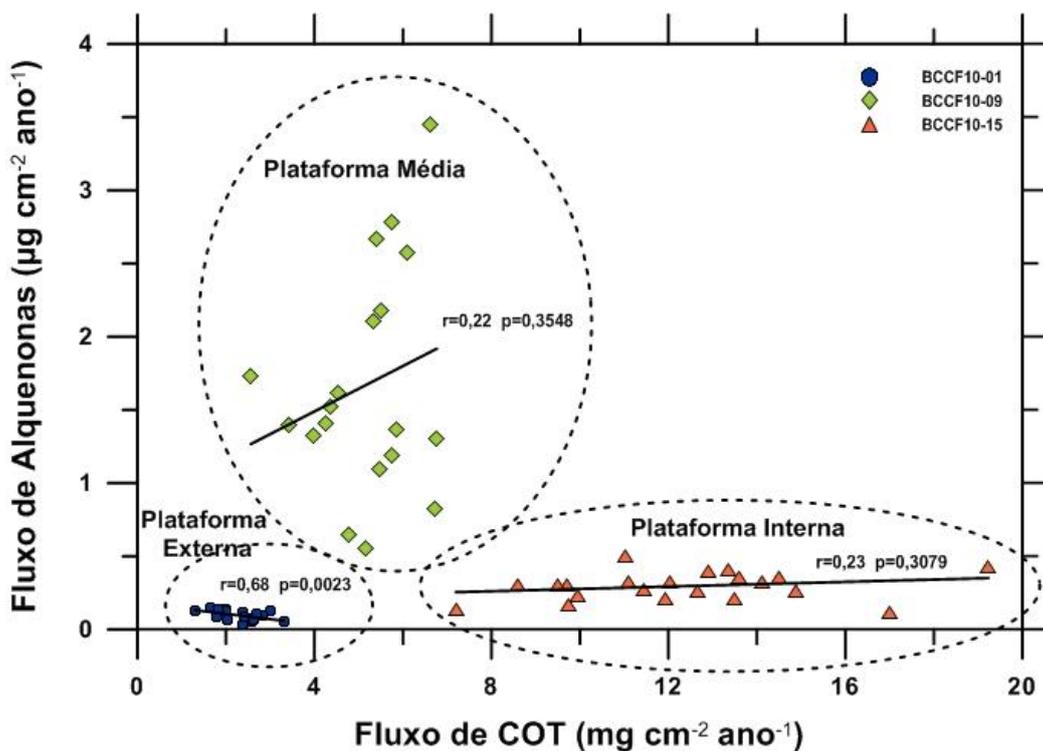


Figura 28: Correlação linear de Pearson entre os fluxos de alquenonas e de carbono orgânico total para os testemunhos BCCF10-15 (plataforma interna), BCCF10-09 (plataforma média) e BCCF10-01 (plataforma externa).

A amplitude dos valores de fluxos de COT nos três testemunhos estudados é bastante diversa, seguindo um gradiente positivo da porção externa (BCCF10-01) para a porção interna (BCCF10-15) da plataforma. No entanto, os fluxos de alquenonas não seguem este padrão, registrando baixos valores para a plataforma interna e externa, e altos valores na plataforma média (BCCF10-09) (Figura 28). Esta condição de altos fluxos de alquenonas no testemunho BCCF10-09 sugere que grande parte da produtividade primária da plataforma continental de Cabo Frio esteja acontecendo em sua porção média, a qual é caracterizada pelas intrusões da ACAS na zona eufótica e pela ação da frente térmica de plataforma, que de alguma forma favorece a sedimentação das partículas nesta porção da plataforma. Os baixos teores de fluxo de alquenonas observados no testemunho BCCF10-15 (plataforma interna) são surpreendentes, uma vez que esta região é fortemente influenciada pelo fenômeno da ressurgência costeira e deveria estar *a priori* relacionado com altos conteúdos de COT e também de alquenonas. Neste caso, é possível sugerir que três fatores estejam atuando nesta porção da plataforma para produzir este resultado: (1) potencial exportação da produtividade resultante da ressurgência costeira para a plataforma

média, onde devido ao efeito de processos físicos, tais quais a frente térmica de plataforma, são depositados; (2) diluição das alquenonas produzidas pela produtividade da ressurgência costeira por material terrígeno com alto conteúdo de carbono, mas baixo conteúdo de alquenonas, o que pode ser confirmado através de imagens de satélite disponíveis para a região e que mostram claramente a dispersão de plumas costeiras que se depositam preferencialmente na plataforma interna (Figura 29); (3) não-dominância de espécies de coccolitoforídeos produtores de alquenonas na plataforma interna por algum processo de barreira ecológica.



*Figura 29: Imagem de satélite (MODIS 09/07/2011) da região da plataforma continental de Cabo Frio mostrando a dispersão de pluma costeira.*

O testemunho BCCF10-01, que representa a porção externa da plataforma, se caracteriza por apresentar uma correlação significativa entre os fluxos de COT e alquenonas, porém negativa ( $r=0,68$ ;  $p=0,0023$ ). Os baixos fluxos de COT e de alquenonas sugerem uma baixa produtividade nesta porção da plataforma, que conforme mencionado anteriormente, é dominada pela ação da frente interna da Corrente do Brasil (Belem et al., 2013), conferindo o caráter oligotrófico típico desta corrente de contorno. No entanto, a correlação negativa observada entre os fluxos de COT e alquenonas indica origens distintas para ambos. Neste contexto, é possível

assumir que o material orgânico depositado no testemunho BCCF10-01 seja diluído por material terrígeno transportado por longas distâncias pela Corrente do Brasil, e que as alquenonas lá sedimentadas sejam resultantes da advecção de plumas produtivas, provavelmente oriundas da ressurgência do Cabo de São Tomé (Figura 30). A alternância entre estas diferentes fontes pode ser explicada pela dinâmica oceanográfica atuante na região e potencialmente elucidam a ocorrência de uma correlação estatística negativa entre os fluxos de COT e alquenonas no testemunho BCCF10-01.



*Figura 30: Imagem de satélite da costa sudeste do Brasil demonstrando a advecção de pluma de ressurgência originadas do Cabo de São Tomé para a plataforma externa da região de Cabo Frio.*

Por fim, a relação entre a  $U_{37}^k$ -TSMs e o fluxo de alquenonas demonstra claramente a coerência do uso destes *proxies* para a compartimentalização dos processos na plataforma continental do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (Figura 31). A plataforma externa, influenciada principalmente pelas águas quentes e oligotróficas da Corrente do Brasil, demonstra as maiores temperaturas reconstituídas

e os menores fluxos de alquenonas, enquanto a plataforma interna, dominada pela ressurgência costeira, apresenta temperaturas mais baixas do que a porção externa, e conteúdo de alquenona pouco superior. No entanto, a porção média da plataforma, relacionada às ações do divergente dos ventos (Castelão, 2012) que produzem constantes intrusões da ACAS na zona eufótica, se destaca. Esta região concentra os maiores efeitos biogeoquímicos da presença da ACAS na plataforma, produzido pelas constantes intrusões desta massa d'água na zona eufótica (como mostrado na Figura 23), registrando, assim, baixas temperaturas e altos conteúdos de alquenonas (Figura 31).

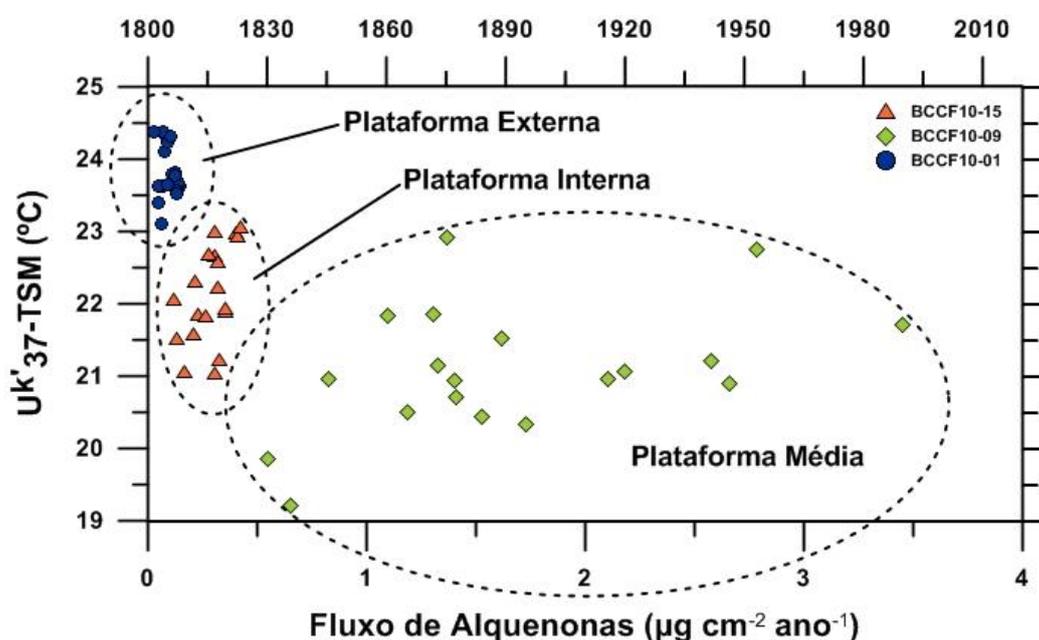


Figura 31: Relação entre as temperaturas da superfície do mar reconstituídas através do Índice  $U_k'_{37}$  e os fluxos de alquenonas para os testemunhos estudados.

## 8. CONCLUSÃO

- ❖ A distribuição espacial da TSM reconstituída pelo índice  $U_{37}^k$  ao longo da plataforma continental de Cabo Frio apresentou valores mais baixos em regiões da plataforma interna, que está sob influência da ressurgência costeira, e média, onde há intrusões da ACAS até a zona eufótica. Estes fenômenos permitem que sejam produzidas alquenonas com o padrão de insaturação característico de TSMs mais frias. A plataforma externa, influenciada pela frente interna da Corrente do Brasil, registrou  $U_{37}^k$ -TSMs mais elevadas. Os resultados obtidos mostraram-se, assim, coerentes com os processos oceanográficos atuantes em cada porção da plataforma continental de Cabo Frio.
- ❖ O confronto de  $U_{37}^k$ -TSMs de perfis sedimentares (*box-cores*) com médias anuais de dados de TSM instrumental interpolados para a mesma região demonstrou, em linhas gerais, coerência nas tendências observadas, apesar de registrarem valores de magnitudes diferentes. Enquanto que os perfis BCCF10-15 e BCCF10-09 apresentaram discrepâncias entre as  $U_{37}^k$ -TSMs e os dados instrumentais interpolados de ERSST.v3b-TSM, o BCCF10-01 registrou  $U_{37}^k$ -TSMs bem similares às médias anuais das TSMs instrumentais. Isto pode ser explicado pela própria limitação do dado instrumental, que foi interpolado em um *grid* de  $2^\circ \times 2^\circ$  e, por esse motivo, ignora processos oceanográficos locais que influenciam diretamente a TSM registrada em cada perfil sedimentar. Dessa forma, a influência da ressurgência costeira no testemunho BCCF10-15 e as constantes intrusões da ACAS na zona eufótica no testemunho BCCF10-09 são subestimadas dentro do *grid* de interpolação do ERSST.v3b, que registra com maior fidelidade as temperaturas altas características das águas quentes da frente interna da Corrente do Brasil. Por essa razão, o testemunho BCCF10-01 não apresentou grandes divergências (baixos valores de anomalias) entre  $U_{37}^k$ -TSMs e os dados instrumentais, podendo, ao contrário dos testemunhos BCCF10-15 e 09, ter as TSMs calibradas adequadamente por meio do confronto direto entre *proxy* e medida instrumental.
- ❖ Os fluxos de COT e alquenonas apresentaram tendências visualmente semelhantes em todos os perfis estudados, principalmente no perfil BCCF10-15. Entretanto, para validar a premissa de que o confronto direto entre os fluxos de COT e alquenonas permitem verificar o potencial de uso desta ferramenta para reconstituir padrões locais de produtividade, foi necessário um teste de linearidade (correlação de Pearson) entre ambos os fluxos nos perfis sedimentares estudados. A falta de linearidade significativa

foi constatada nos testemunhos BCCF10-15 e BCCF-09, enquanto que o perfil BCCF 10-01 apresentou correlação significativa negativa entre os parâmetros relacionados. Com relação aos fluxos de COT, foi ainda observado um gradiente positivo da porção externa (BCCF10-01) para a porção interna (BCCF10-15) da plataforma. Os fluxos de alquenonas, no entanto, não seguiram o mesmo padrão e registraram baixos valores para a plataforma interna e externa, e altos valores na plataforma média (BCCF10-09). Isto sugere que grande parte da produtividade primária da plataforma continental de Cabo Frio esteja sendo sedimentada em sua porção média, caracterizada pelas intrusões da ACAS na zona eufótica e pela ação da frente térmica de plataforma. Os baixos valores do fluxo de alquenonas observados no testemunho BCCF10-15 (plataforma interna) são surpreendentes e podem ser explicados por processos advectivos direcionados à plataforma média e/ou pela diluição das alquenonas mediante a alta carga de carbono terrígeno recebido nesta região. A correlação significativa negativa observada no testemunho BCCF10-01 sugere origens distintas entre o COT e as alquenonas depositadas no local. Pode-se assumir que o material orgânico depositado no testemunho BCCF10-01 seja diluído por material terrígeno transportado por longas distâncias pela Corrente do Brasil, enquanto as alquenonas sejam resultantes da advecção de plumas produtivas, provavelmente oriundas da ressurgência do Cabo de São Tomé. Ambos os processos se alternariam e explicariam as correlações negativas observadas entre os fluxos de COT e alquenonas no BCCF10-01.

- ❖ De forma análoga, a relação entre  $U_{37}^k$ -TSMs e fluxos de alquenonas para os três testemunhos evidenciou a compartimentalização dos processos na plataforma continental do SRCF. A plataforma externa, influenciada principalmente pelas águas quentes e oligotróficas da Corrente do Brasil, demonstra as maiores temperaturas reconstituídas e os menores fluxos de alquenonas (baixa produtividade). A plataforma interna, dominada pela ressurgência costeira, apresenta temperaturas mais baixas do que a porção externa, e conteúdo de alquenona pouco superior. A porção média da plataforma, influenciada pelo divergente dos ventos que causam constantes intrusões da ACAS na zona eufótica, é um caso à parte. Dentre as outras, esta região é a única que concentra os maiores efeitos biogeoquímicos da presença da ACAS na plataforma, registrando baixas temperaturas e altos níveis de alquenonas no sedimento.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abrantes, F., Lopes, C., Rodrigues T., Gil, I., Witt L., Grimalt, L., Harris, I. Proxy calibration to instrumental data set: implications for paleoceanography reconstructions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10 (9), 1-15, 2009.

Addison, J. A., Finnet, B. P., Dean, W. E., Davies, M. H., Mix, A. C., Stoner, J. S., Jaeger, J. M. Productivity and sedimentary  $\delta^{15}\text{N}$  variability for the last 17,000 years along the northern Gulf of Alaska continental slope. *Paleoceanography*, 27 (1), 1-17, 2012.

Albuquerque, A.L.S.; Zuluaga, F.J.B.; Belem, A.L.; Cordeiro, L.G.; Mendoza, U.N.; Knoppers, B.A.; Gurgel, M.H.C.; Meyers, P.A.; Siffeddine, A.; Capilla, R. Particle Fluxes of the Cabo Frio Upwelling System, Southeast Brazil: Part II - Bulk Characterization of Sediment Trap Particles During Spring and Autumn. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. No prelo, 2013.

Appleby, P. G., Oldfield, F. Application of  $^{210}\text{Pb}$  to sedimentation studies. In Uranium Series Disequilibrium (eds.M. Ivanovich and R. S. Harmon). *Oxford University Press*, Oxford, pp. 31-778, 1992.

Baumann, K-H., Cepek, M., Kinkel, H. Coccolithophores as Indicators of Ocean Water Masses, Surface-Water Temperature, and Paleoproductivity-Examples from the South Atlantic. In "Use of Proxies in Paleoceanography". (Fischer, D., Wefer, G., Eds.) Springer Berlin Heidelberg, 117-144, 1999.

Belem, A. L., Castela, R. M., Albuquerque, A. L. Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. *Geophysical Research Letters*, 40, 1-5, 2013.

Boon, J. J., van der Meer, F. W., Schuyl, P. J., de Leeuw, J. W., Schenck, P. A., Burlingame, A. L. Organic Geochemical Analyses of Core Samples From Site 362, Walvis Ridge, DSDP Leg 40. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 40, 627-637, 1978.

Bouloubassi, I., Guehenneux, G., Rullkötter, J. Biological marker significance of organic matter origin in sapropels from the Mediterranean Ridge, Site 969. *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, 160, 261-269, 1998.

Brassell, S. C. Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, 699-738, 1993.

Brassell, S. C., Eglinton, G., Marlowe, I. T., Pflaumann, U., Sarnthein, M. Molecular Stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature*, 320, 129-133, 1986.

Briffa, K. R., Osborn, T. J. Blowing Hot and Cold. *Science*, 295, 2227-2228, 2002.

Cacho, I., Grimalt, J. O., Pelejero, C., Canals, M., Sierro, F. J., Flores, J. A., Shackleton, N. Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures. *Paleoceanography*, 14 (6), 698-705, 1999.

Calado, L. Dinâmica da interação da atividade de meso-escala da Corrente do Brasil com o fenômeno da ressurgência costeira ao largo de Cabo Frio e Cabo de São Tomé, RJ. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo, São Paulo, 144 pp., 2006.

Campos, E. J. D., Gonçalves, J. E., Ikeda, Y. Water mass characteristics and geostrophic circulation in the South Brazil Bight: Summer of 1991. *Journal of Geophysical Research*, 100 (9), 18537-18550, 1995.

Campos, E. J. D., Ikeda, Y., Castro Filho, B. M., Gaeta, S. A., Lorenzetti, J. A., Ste, M., R. Experiment studies circulation in the Western South Atlantic. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 77 (27), 253-259, 1996.

Castelão, R. M. Sea Surface Temperature and Wind Stress Curl Variability near a Cape. *Journal of Physical Oceanography*, 42, 2073-2087, 2012.

Castro, B. M. Correntes e massas de água da plataforma continental norte de São Paulo. Tese de Livre-docência. Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo, São Paulo, 249 pp., 1996.

Castro, B. M., Miranda, L. B. Physical oceanography of the western Atlantic continental shelf located between 4°N and 34°S. In: *"The Sea"* (Robinson, A. R., Brink, K. H., Eds), 11, Wiley, New York, pp. 209-251, 1998.

Chave, K. E. Aspects of the Biogeochemistry of Magnesium 1. Calcareous Marine Organisms. *The Journal of Geology*, 62 (3), 266-283, 1954.

Committee on Abrupt Climate Change. Abrupt Climate Change: Inevitable Surprises. Natl. Acad. Press, Washington, D. C, 230 pp, 2002.

Conte, M. H., Eglinton, G., Madureira, L. A. S. Long chain alkenones and alkyl alkenoates as paleotemperature indicators: their production, flux and early sedimentary diagenesis in the Eastern North Atlantic. *Organic Geochemistry*, 19, 287-298, 1992.

Conte, M. H., Weber, J. C., King, L. L., Wakeham, S. G. The alkenone temperature signal in western North Atlantic surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 4275-4287, 2001.

Costa, T. P. Existe um Vórtice de Vitória Climatológico? Monografia de Graduação. Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo, São Paulo, 62 pp., 2007.

Cruz, A. P. S. C. Variações seculares de facies sedimentares de lama da plataforma continental de Cabo Frio, RJ. Tese de Mestrado. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

de Leeuw, J. W., van der Meer, F. W., Rijpstra, W. I. C., Schenck, P. A. On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. In *"Advances in Organic Geochemistry"* (A.G. Douglas & J. R. Maxwell, Eds), Pergamon Oxford, 211-217, 1979.

Dias, G. T. M., 2000. Carta de sedimentos marinhos superficiais da Bacia de Campos, Universidade Federal Fluminense, Depto de Geologia – LAGEMAR.

Ekman, V. W. On the influence of the Earth's rotation on ocean currents. *Ark. Mat. Astron. Fys.*, 2, 1-53, 1905.

- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. A., Urey, H. C. Revised Carbonate-Water Isotopic Temperature Scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64 (11), 1315-1326, 1953.
- Filipsson, H. L., Bernhard, J. M., Lincoln, S. A., McCorkle, D. C. A culture-based calibration of benthic foraminiferal paleotemperature proxies: delta O-18 and Mg/Ca results. *Biogeosciences*, 7, 1335-1347, 2010.
- Grimalt, J. O., Albaigés, J. Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Marine Geology*, 95 (3-4), 207-224, 1990.
- Gutiérrez, D., Bouloubassi, I., Sifeddine, A., Purca, S., Goubanova, K., Graco, M., Field, D., Méjanelle, L., Velazco, F., Lorre, A., Salvatelli, R., Quispe, D., Vargas, G., Dewitte, B., Ortlieb, L. Coastal cooling and increased productivity in the main upwelling zone off Peru since the mid-twentieth century. *Geophysical Research Letters*, 38, 1-6, 2011.
- Harwood, J. L., Russell, N. J. Lipids in plants and microbes. Londres ; Boston: G. Allen & Unwin, 162 pp., 1984.
- Hedges, J. I., Oades, J. M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry*, 27 (7/8), 319-361, 1997.
- Henson, S. A., Sarmiento, J. L., Dunne, J. P., Bopp, L., Lima, I., Doney, S. C., John, J., Beaulieu, C. Detection of anthropogenic climate change in satellite records of ocean chlorophyll and productivity. *Biogeosciences*, 7, 621-640, 2010.
- Hinrichs, K-U., Schneider, R. R., Muller, P. J., Rullkotter, J. A biomarker perspective on paleoproductivity variations in two Late Quaternary sediment sections from the Southeast Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry*, 30 (5), 341-366, 1999.
- Kayano, M. T., Rao B. V., Andreoli, R. V. A review of short-term climate variability mechanisms. *Fundamentals of Space Environment Science*, 35 (5), 843-851, 2005.
- Lea, D. W., Pak, D. K., Peterson, L. C., Hughen, K. A. Synchronicity of Tropical and High-Latitude Atlantic Temperatures over the Last Glacial Termination. *Science*, 301, 1361-1364, 2003.
- Longhurst, A. R. Role of the Marine Biosphere in the Global Carbon Cycle. *Limnology and Oceanography*, 36 (8), 1507-1598, 1991.
- Madureira, L. A. S., Conte, M. H., Eglinton, G. Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediments. *Paleoceanography*, 10, 627-642, 1995.
- Mann, K. H. Ecology of coastal waters, with implications for management. 2ª edição, Blackwell Science, Boston, pp. 406, 2000.
- Mariotti, V., Bopp, L., Tagliabue, A., Kageyama, M., Swingedouw, D. Marine productivity response to Heinrich events: a model-data comparison. *Climate of the Past*, 8, 1581-1598, 2012.

Marlowe, I. T., Green, J. C., Neal, A. C., Brassell, S. C., Eglinton, G., Course, P. A. Long chain (n-C<sub>37</sub>-C<sub>39</sub>) alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance. *British Phycological Journal*, 19 (3), 203-216, 1984.

Marshall, J. F., McCulloch, M. T. An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (18), 3263-3280, 2002.

Mattos, R. A. Avaliação da geostrofia do Sistema Corrente do Brasil ao largo de Cabo Frio (23°S). Trabalho de Graduação do Curso de Bacharelado em Física, com habilitação em Oceanografia Física. Instituto de Física – Universidade de São Paulo, São Paulo, 53 pp., 2006.

McGregor, H. V., Dima, M., Fischer, H. W., Mulitza, S. Rapid 20th-Century Increase in Coastal Upwelling off Northwest Africa. *Science*, 315 (5812), 637-639. 2007.

Meyers, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27 (5/6), 213-250, 1997.

Mesquita, A.R., Harari, J. On the sea level network and circulation in the southeastern Brazilian coast. In: *IOC Workshop Report*, 171, Annex III- p. 34, 2000.

Miranda, L. B. D. Forma da correlação T-S de massas d'água das regiões costeiras e oceânica entre o Cabo de São Tomé (RJ) e a Ilha de São Sebastião (SP), Brasil. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, Universidade de São Paulo, São Paulo 33 (2), 105-119, 1985.

Muller, P. J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I., Rosell-Melé, A. Calibration of the alkenone paleotemperature index U<sup>K</sup><sub>37</sub> based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (10), 1757-1772, 1998.

Ohkouchi, N., Eglinton, T. I., Keigwin, L. D., Hayes, J. M. Spatial and temporal offsets between proxy records in a sediment drift. *Science*, 298 (5596), 1224-1227, 2002.

Neves, M. H. C. B. Étude des cyanophycées marines de la région de Cabo Frio (Rio de Janeiro, Brésil). Taxonomie et essay d'interprétation écologique. Paris, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), 154 pp., 1988.

Pelejero, C., Calvo, E. The upper end of the U<sup>K</sup><sub>37</sub> temperature calibration revisited. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4 (2), 1-12, 2003.

Peterson, R. G., Stramma, L. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography*, 26, 1-73. 1991.

Prahl, F. G., Ertel, J. R., Goni, M. A., Sparrow, M. A., Eversmeyer, B. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (14), 3035-3048, 1994.

Prahl, F. G., Muehlhausen, L. A., Zahnle, D. I. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2303-2310, 1988.

Prahl, F. G., Wakeham, S. G. Calibration of insaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assessment. *Nature*, 330, 367-369, 1987.

Projeto Ressurgência. Produtividade na ressurgência costeira de Cabo Frio e seu potencial de acúmulo de matéria orgânica: Interação hidrosfera – biosfera. Relatório Científico – Parcial nº 1, 110 pp., 2010.

Reynolds, R. W., Smith, T. M. Improved Global Sea Surface Temperature Analyses Using Optimum Interpolation. *Journal of Climate*, 7, 929-948, 1994.

Rosell-Melé, A. Interhemispheric appraisal of the value of alkenone indices as temperature and salinity proxies in high-latitude locations. *Paleoceanography*, 13 (6), 694-703, 1998.

Rosell-Melé, A., Bard, E., Grimalt, J., Harrison, I., Bouloubassi, I., Comes, P., Emeis, K-C., Epstein, B., Fahl, K., Farrimond, P., Fluegge, K., Freeman, K., Goni, M., Guntner, U., Hartz, D., Hellebust, S., Herbert, T., Ikehara, M., Ishiwatari, R., Kawamura, K., Kenig, F., de Leeuw, J., Lehman, S., Muller, P., Phkouchi, N., Pancost, R. D., Prahl, F., Quinn, J., Rontani, J., Rostek, F., Rullkoter, J., Sachs, J., Sanders, D., Sawada, K., Scheineider, R., Schulz-Bull, D., Sikes, E., Ternois, Y., Versteegh, G., Volkman, K., Wakeham, S. Precision of the current methods to measure alkenones relative ( $U^{K}_{37}$ ) and absolute abundance in sediments: results of an inter-laboratory comparison study. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2, 1-28, 2001.

Rosell-Melé, A., Carter, J., Eglinton, G. Distribution of long-chain alkenones and alkyl alkenoates in marine surface sediments from the North East Atlantic. *Organic Geochemistry*, 22 (3-5), 501-509, 1994.

Ruhlemann, C., Butzin, M. Alkenone temperature anomalies in the Brazil-Malvinas Confluence area caused by lateral advection of suspended particulate material. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7 (10), 1-17, 2006.

Saavedra-Pellitero, M., Flores, J. A., Lamy, F., Sierro, F. J., Cortina, A. Coccolithophore estimates of paleotemperature and paleoproductivity changes in the southeast Pacific over the past 27 kyr. *Paleoceanography*, 26 (1), 1-16, 2011.

Sachs, J. P., Anderson, R. F. Increased productivity in the subantarctic ocean during Heinrich events. *Nature*, 434, 1118-1121, 2005.

Sanders, C.J., Caldeira, P.P., Smoak, J.M., Ketterer, M.E., Belem, A.L., Mendoza, U., Cordeiro, L.G., Silva-Filho, E.V., Patchineelam, S.R., Albuquerque, A.L.S. Recent organic carbon accumulation (~100 years) along the Cabo Frio, Brazil upwelling region. *Continental Shelf Research*, submetido.

Silveira, I. C. A., Schmidt, A. C. K., Campos, E. J. D., Godoi, S. S., Ikeda, Y. A. Corrente do Brasil ao Largo da Costa Leste Brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 48 (2), 171-183, 2000.

Smith, T. M., Reynolds, R. W., Peterson, T. C., Lawrimore, J. Improvements to NOAA's Historical Merged Land-Ocean Surface Temperature Analysis (1880-2006). *Journal of Climate*, 21, 2283-2295, 2008.

Smith, W. H. F., Wessel, P. Gridding with continuous curvature splines in tension. *Geophysics*, 55 (3), 293-305, 1990.

Souto, D. D., Lessa, D. V. O., Albuquerque, A. N. S., Sifeddine, A., Turcq, B. J., Barbosa, C. F. Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: A 1200 year record of upwelling productivity. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 299 (1-2), 49-55. 2011.

Stramma, L., Ikeda, Y., Peterson, R. G. Geostrophic transport in the Brazil Current region north of 20°S. *Deep-Sea Research*, 37, 1875-1886. 1990.

Stramma, L., Peterson, R. G. The South Atlantic Current. *Journal of Physical Oceanography*, 20, 846-859, 1990.

Summons, R. E. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. (M.H. Engel and S.A. Macko, Eds.) Plenum Press, New York, 1993.  
Taucher, J., Oschlies, A. Can we predict the direction of marine primary production change under global warming? *Geophysical Research Letters*, 38, 1-6, 2011.

Volkman, J. K., Eglinton, G., Corner, E. D. S., Forsberg, T. E. V. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry*, 19 (12), 2619-2622, 1980 a.

Volkman, J. K., Eglinton, G., Corner, E. D. S., Sargent, J. R. Novel unsaturated straight-chain C<sub>37</sub>-C<sub>39</sub> methyl and ethyl ketones in marine sediments and coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12, 219-227, 1980 b.

Watson, R. T., Zinyowera, M. C., Moss, R. H. IPCC special report on the regional impacts of climate change: an assessment of vulnerability. Geneva: IPCC Secretariat, 2001.

Woodruff, S. D., Worley, S. J., Lubker, S. J., Ji, Z., Freeman, J. E., Berry, D. I., Brohan, P., Kent, E. C., Reynolds, R. W., Smith, S. R., Wilkinson, C. ICOADS Release 2.5: extensions and enhancements to the surface marine meteorological archive. *International Journal of Climatology*, 31 (7), 951-967, 2011.

Yoshinaga, M. Y., Sumida, P. Y. G., Wakeham, S. G. Lipid biomarkers in surfasse sediments from na unusual coastal upwelling área from the SW Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry*, 39, 1385-1399, 2008.

## APÊNDICE: exemplos de cromatogramas obtidos neste trabalho.

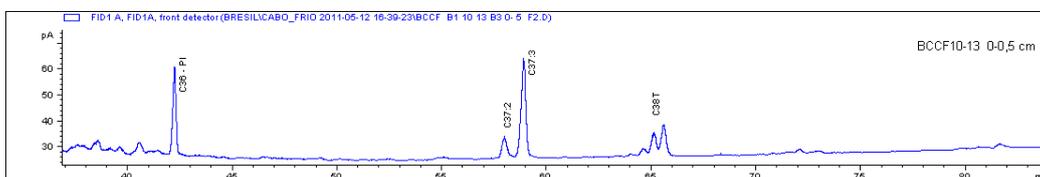


Figura 32: Cromatograma da amostra BCCF 10-13 0-0,5cm (topo de testemunho) com os picos relativos ao C<sub>36</sub> (padrão interno), C<sub>37:3</sub>, C<sub>37:2</sub> e as alquenonas C<sub>38</sub>.

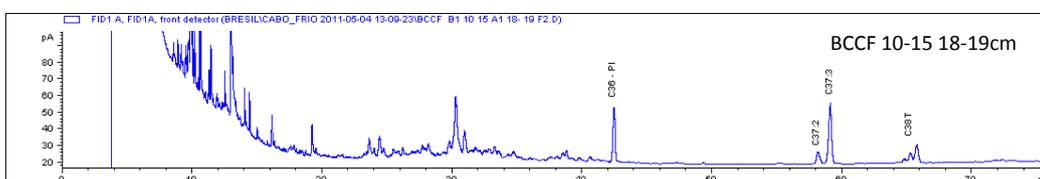


Figura 33: Cromatograma da amostra BCCF 10-15 18-19 cm com os picos relativos ao C<sub>36</sub> (padrão interno), C<sub>37:3</sub>, C<sub>37:2</sub> e as alquenonas C<sub>38</sub>.

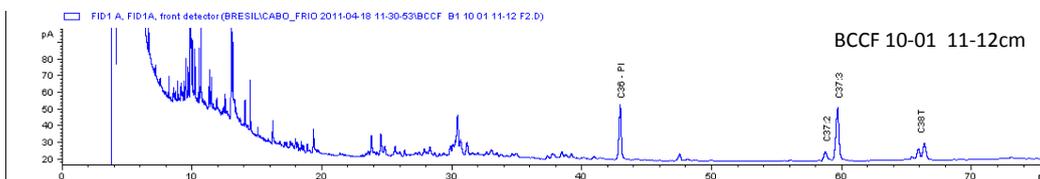


Figura 34: Cromatograma da amostra BCCF 10-01 11-12 cm com os picos relativos ao C<sub>36</sub> (padrão interno), C<sub>37:3</sub>, C<sub>37:2</sub> e as alquenonas C<sub>38</sub>.