



45 mm

## **PADRÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE ALQUENONAS NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO: BASES PARA A CALIBRAÇÃO DE PROXY PARA A RECONSTRUÇÃO DE PALEOTEMPERATURAS DA SUPERFÍCIE DO MAR**

Regina de Carvalho Oliveira<sup>1</sup>, Ioanna Bouloubassi<sup>2</sup>, Bernardo R. Rangel<sup>1,4</sup>, Márcio Henrique da Costa Gurgel<sup>3</sup>, Anne Lorre<sup>2</sup>, Marîe-Hélène Taphanel<sup>2</sup>; André Belém<sup>1</sup>; Abdelfettah Sifeddine<sup>1,2</sup>; Marcelo Bernardes<sup>1</sup>; Ramsés Capilla<sup>5</sup>; Ana Luiza S. Albuquerque<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150

<sup>2</sup> Laboratoire d'Océanographie et du Climat: Expérimentation et Approches Numériques, LOCEAN - IPSL, UMR 7159 CNRS/UPMC/IRD, Université P. et M. Curie, Case 100, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05

<sup>3</sup> Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo Lest, Rua Arlindo Bétio, s/n Ermelindo Matarazzo 03828-900 - Sao Paulo, SP - Brasil

<sup>4</sup> Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ 21945-970

<sup>5</sup> Rede de Geoquímica da Petrobrás – CENPES – Cidade Universitária/UFRJ

**Email.: rocarvalho@geoq.uff.br**

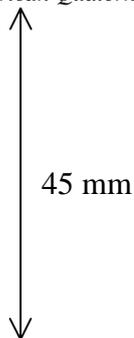
**Palavras-chave:** calibração; marcadores moleculares; sedimentos marinhos; alquenonas; TSM

### **1. INTRODUÇÃO**

O interesse dos cientistas em entender a frequência e a intensidade dos processos envolvidos nas variações climáticas em várias escalas temporais e espaciais, bem como o papel dos oceanos como regulador das variações do clima mundial, vêm ganhando cada vez mais importância ao longo dos anos. Nesse sentido, estudos com abordagens paleoceanográficas e paleoclimáticas a partir de marcadores da temperatura da superfície do mar (TSM) no passado, tem sido de extrema importância, uma vez que estes dados são fundamentais para as inferências das relações oceano-atmosfera e, conseqüentemente, na reconstrução de paleoclimas/paleoprodutividade, importantes para validação dos modelos preditivos.

Dentre os proxies usados para se determinar paleo-TSM destacam-se: funções de transferência,  $\delta^{18}\text{O}$  (Gregory e Taylor, 1981), Tex86 (Wutcher *et al.*, 2004), Mg/Ca (Mitsuguchi *et al.*, 1996), Uk'37, etc. Este último índice foi inferido através do padrão de insaturação das alquenonas produzidas por organismos vivos habitantes das porções superiores do oceano (cocolitoforídeo *Emiliana huxleyi*). Uma das grandes vantagens no uso das alquenonas em relação a outros proxies é o fato de serem preservadas nos sedimentos mesmo após a degradação de suas fontes (Sachs *et al.*, 2007).

No entanto, o entendimento dos padrões espaciais e temporais da deposição da alquenona em ambientes costeiros e na plataforma continental é ainda um desafio, muito



embora a compreensão das associações entre os padrões de deposição das alquenonas e as forçantes ambientais seja fundamental para o potencial uso do *proxy*. Com base nisto, o objetivo deste estudo foi esclarecer os padrões espaciais da deposição das alquenonas na plataforma continental de Cabo Frio, através da análise de 13 topos de testemunho e 2 testemunhos curtos (*box-cores*) que cobrem os padrões de deposição no último século.

## 2. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo situa-se a sudeste do pontal de Cabo Frio em lamina d'água na faixa dos 100m, em um banco lamoso da Plataforma Continental.

A dinâmica oceanográfica na região de Cabo Frio é marcada pela ocorrência de três massas d'água: (1) Água Costeira (AC), massa d'água quente ( $T \geq 25^{\circ}\text{C}$ ) e com baixa salinidade ( $S = 32-34$ ); (2) Água Tropical (AT), caracterizada por além de quente ( $T = 24-28^{\circ}\text{C}$ ) apresentar maior valor de salinidade ( $S \geq 36.8$ ); (3) Água Central do Atlântico Sul (ACAS), que aflora ocasionalmente na plataforma com temperaturas menores que  $18^{\circ}\text{C}$ . Nesta região, há a deposição de um banco lamoso que se estende de 80 a 150 metros, rico em matéria orgânica, com teores de carbono orgânico total que variam entre 2 e 3%.

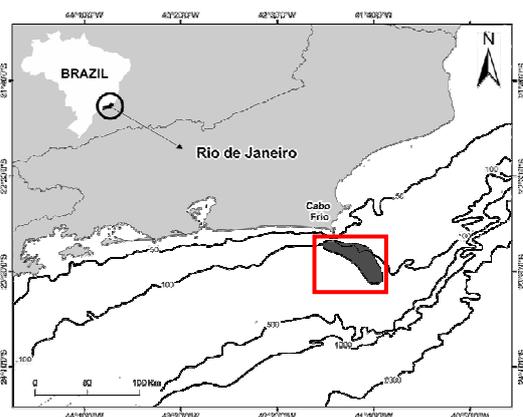
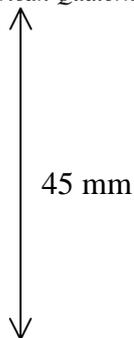


Figura 1 – Mapa apresentando a região de estudo em destaque (modificado de Dias, G., LAGEMAR/UFF). A mancha escura destacada na plataforma continental representa o banco lamoso estudado.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Treze testemunhos *box-core* foram coletados na plataforma continental de Cabo Frio (Figura 2), os quais foram subamostrados a cada 1 cm. De cada uma dessas amostras foram pesados 20 g de sedimento úmido e, em seguida, secos em estufa à  $50^{\circ}\text{C}$  por 48 a 72 horas. Posteriormente, os sedimentos secos foram macerados, passados em peneiras metálicas de abertura de  $150\ \mu\text{m}$  e armazenados em vidros âmbar.



Quatro gramas (peso seco) das amostras de sedimentos foram extraídos com diclorometano e metanol (3:1, v:v) por 15 minutos em agitação ultrassom após adição de n-tetracosane – d<sub>50</sub> e 5α – androstana-3β – ol como surrogate padrão. Ao final da extração, o solvente foi evaporado em rotoevaporador a 30°C, tranferidos para vial de 7 mL e secos em

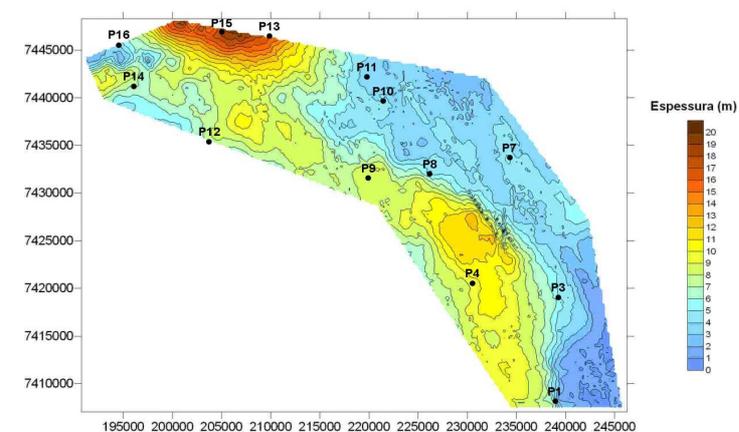


Figura 2: Mapa de localização da Área de Estudo na região da plataforma continental de Cabo Frio, indicando os pontos de coleta das amostras estudadas.

fluxo de nitrogênio.

Após a extração os extratos totais foram depositados no topo de uma coluna de sílica com 250 µL de heptano com auxílio de pipetas pasteur e eluídos em quatro frações: 250 µL de heptano + 2 mL de heptano + 2 mL de tolueno:hexane (85%:15%) (hidrocarbonetos); 2 mL de acetato de etila : hexane (95:05) (ésteres de ceras + alquenones); 4 mL de acetato de etila : hexane (80:20) (álcoois + esteróis); 5 mL de metanol + diclorometano (50:50)(compostos polares).

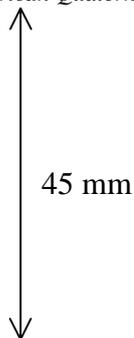
As análises cromatográficas das frações dois foram feitas utilizando um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização de chama, marca Agilent, modelo 6890 com coluna capilar Agilent DB-5MS 60m (0,32 mm diametro interno, 0,25 µm filme) e programação do forno: 50 °C – 140 °C (30 °C/min, isoterma de 3 minutos), 140 °C - 280 °C (20 °C/min, isoterma de 10 minutos), 280 °C - 320 °C (0,5 °C/ min, isoterma de 150 min). As alquenonas foram identificadas e quantificadas usando um alqueno n-C36 como padrão interno.

Os picos das alquenonas foram integrados e suas áreas foram utilizadas na seguinte equação:

$$U_k^{37} = [C37:2]/[C37:2 + C37:3]$$

A temperatura foi calculada de acordo com a equação de calibração de Prahil & Wakeman (1987) e Prahil *et al.* (1988):

$$U_k^{37} = 0,034 \text{ TSM} + 0,039$$



#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A distribuição do conteúdo de alquenonas na plataforma continental mostrou-se bastante heterogênea ao longo dos pontos amostrados, em especial nas partes mais profundas da plataforma, representadas pelos pontos de coleta 1, 2 e 4 (Figura 3). Quando observada a deposição recente das alquenonas, observa-se um padrão bem diverso entre os testemunhos estudados.

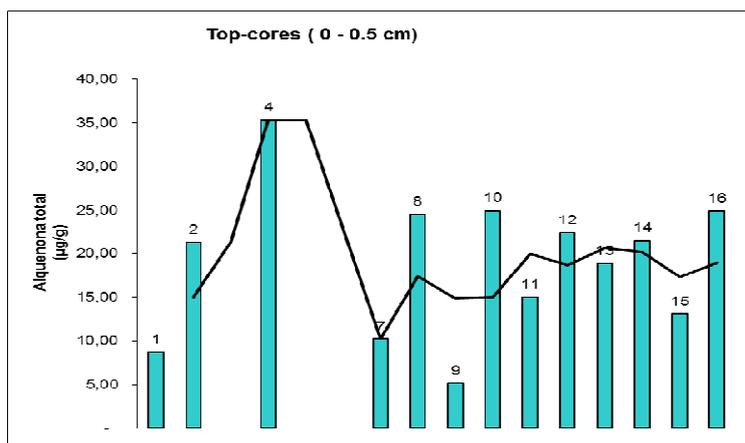
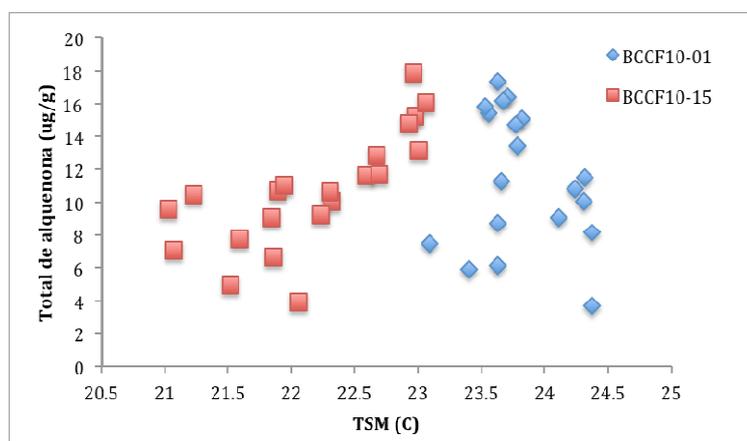
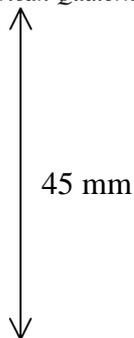


Figura 3: Distribuição do conteúdo de alquenonas ( $\mu\text{g/g}$ ) no banco lamoso da plataforma continental de Cabo Frio.

Figura 4: Relação entre a concentração de alquenonas nos sedimentos e as temperaturas superficiais do mar (TSM) reconstituída para os testemunhos BCCF10-01 e BCCF10-15.



Neste sentido, os perfis BCCF10-01 e BCCF10-15 que, respectivamente, representam a maior (128 metros) e menor (80 metros) profundidades na plataforma, como também as posições mais distal e proximal à costa, mostram uma clara separação na distribuição das temperaturas reconstituídas (Figura 4). Este fato indica que a intensa hidrodinâmica atuante na região é



expressa nas características dos sedimentos depositados nos diversos pontos da plataforma. Assim sendo, é possível sugerir que o testemunho BCCF10-01 registre predominantemente a variabilidade da Água Tropical, enquanto que o perfil BCCF10-15 reflita as condições de mistura, com maior influência da ACAS sobre a plataforma.

## 5. CONCLUSÃO

Estes resultados apontam para a necessidade de calibrar os proxies utilizados em estudos paleoambientais/paleoceanográficos, tanto considerando sua variabilidade espacial, quanto entendendo o papel das variações sazonais, as quais estão sendo estudadas no escopo do Projeto Ressurgência (Rede de Geoquímica da Petrobras) através de experimentos com armadilhas de sedimentação alocadas na plataforma continental.

## 6. REFERÊNCIAS

- Brassell, S. C., Eglinton, G., Marlowe, I. T., Pflaumann, U., and Sarnthein, M., 1986. Molecular Stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* **320**, 129-133.
- Gregory, R. T., Taylor, H. P. 1981. An Oxygen Isotope Profile in a Section of Cretaceous Oceanic Crust, Samail Ophiolite, Oman: Evidence for  $\delta^{18}\text{O}$  Buffering of the Oceans by Deep (>5 km) Seawater-Hydrothermal Circulation at Mid-Ocean Ridges. *Journal of Geophysical Research* **86**, 2737-2755.
- Marlowe, I. T., *et al.* 1984. Long Chain (n-C37-C39) alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance. *British Phycology Journal* **19**, 203-216.
- Prahl, F. G., Wakeman, S. G. 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* **330**, 367-369.
- Sachs, J. P., Pahnke K., Smittenberg, R., and Zhang, Z. Biomarker Indicators of Past Climate. *Quaternary*.
- Wraige, E. J., Belt, S. T., Lewis, C. A., Cooke, D. A., Robert J. M., Massé, G., and Rowland, S. J., 1997. Variations in structure and distributions of C25 highly branched isoprenoid (HBI) alkenes in cultures of the diatom, *Haslea ostrearia* (Simonsen). *Organic Geochemistry* **27**, 497-505.



45 mm

Wuchter, C., Schouten, S., Coolen, M. J. L., and Sinninghe Damsté, J. S., 2004. Temperature-dependant variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX 86 paleothermometry. *Paleoceanography* **19**, PA4028.