

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDA MARTINHO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES PALEOREDOX NO MAR SUL DA CHINA  
AO LONGO DO QUATERNÁRIO: RAZÕES ELEMENTARES EM  
SEDIMENTOS MARINHOS**

**PONTAL DO PARANÁ**

**2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDA MARTINHO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES PALEOREDOX NO MAR SUL DA CHINA  
AO LONGO DO QUATERNÁRIO: RAZÕES ELEMENTARES EM  
SEDIMENTOS MARINHOS**

Monografia apresentada como requisito parcial  
à obtenção do título de Bacharel em  
Oceanografia, Curso de Oceanografia, Setor  
Ciências da Terra, Universidade Federal do  
Paraná.

Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Hanae Nagai

Co-orientação: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes  
Figueira

**PONTAL DO PARANÁ**

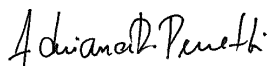
**2017**

## TERMO DE APROVAÇÃO

Fernanda Martinho da Silva

### “AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES PALEOREDOX NO MAR SUL DA CHINA AO LONGO DO QUATERNÁRIO: RAZÕES ELEMENTARES EM SEDIMENTOS MARINHOS”

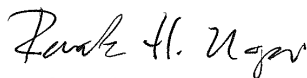
Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de  
Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela  
Comissão formada pelos professores:



Profª. Drª. Adriana Rodrigues Perretti - CEM/UFPR



Profº. Drº. Carlos Roberto Soares - CEM/UFPR



Profª. Drª. Renata Hanae Nagai  
Presidente

Profº. Drº. Rubens Cesar Lopes Figueira - IO/USP  
Coorientador

Pontal do Paraná, 06/12/2017

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Prof. Dr<sup>a</sup>. Renata Hanae Nagai, pela orientação, confiança e o empenho dedicado a elaboração deste trabalho. Ao Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira pela oportunidade da realização do tratamento e análises das amostras feitas no IO-USP. Ao Giba do LaQImar pelo apoio e orientação nas análises e tratamentos das amostras.

Ao Roberto Pozzi, pela paciência em me ajudar na interpretação e discussão dos meus resultados. À Liciane Carla da Silva, técnica do laboratório de Oceanografia Química do CEM, por me salvar em vários momentos da graduação e no auxílio nas análises sempre feitas no laboratório. À Prof. Dr<sup>a</sup>. Eunice da Costa Machado, por me iniciar na vida científica, e me proporcionar a melhor oportunidade de estágio em parceria com a UFSC.

À minha mãe, Lídia Marta Martinho que desde que coloquei na minha cabeça que queria fazer Oceanografia me apoiou e me incentivou a nunca desistir dos meus sonhos e sempre batalhando para conquistá-los. Ao meu pai, Yupiraci Batista da Silva que também me deu todo o apoio que necessitei durante esses anos de graduação intermináveis. À minha irmã, Roberta Martinho da Silva, pelo companheirismo em todas as etapas da vida. À minha família, que sempre me incentivou a minha formação tanto pessoal quanto acadêmica.

Ao GRR 2010, pelos melhores momentos e loucuras que aconteceram em todos esses anos de graduação, que não foram poucos, e que sempre continuarão presentes em minha vida. Aos amigos que Pontal do Paraná me proporcionou, sem eles a vida não seria nada divertida. Ao seu Antônio e a Dona Ester, pela amizade e momentos divertidos no RU.

Este trabalho utilizou amostras e dados coletados pelo *International Ocean Discovery Program* (IODP). Os cientistas, a tripulação e os técnicos a bordo do R/V *Joides Resolution* são reconhecidos por seu trabalho durante a Expedição 349 do IODP. O financiamento para o processamento das amostras foi fornecido pelo IODP/CAPES-Brasil (Edital 38/2014, Proc. 8887.091705/2014-01) e pela FAPESP (Proc. n°2015/11063-9).

## RESUMO

O Mar Sul da China (SCS) oferece uma atração especial para estudos paleoceanográficos devido às elevadas taxas de sedimentação, oferecendo registros sedimentares com alta resolução temporal. Aproveitando essa característica da região, o objetivo desse trabalho é identificar variações das condições redox das águas profundas do SCS nos últimos 80 mil anos, a partir de razões entre elementos traço (Cu/Zn, V/Cr, V/Ni, Mn/Al, V/((V+Ni) e V/(V+Cr)) em um registro sedimentar marinho (349-U1433A), buscando inferir quais forçantes atuaram nestas mudanças. A cronologia do testemunho revela que o material utilizado corresponde à Época Pleistoceno. Os dados de concentração de cada elemento foram obtidos a partir da digestão total, e analisadas utilizando o ICP-OES (*Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente*). Os resultados obtidos sugerem que as águas profundas do SCS apresentaram oscilações entre condições óxicas e/ou subóxicas. A variação da oxigenação nas águas profundas pode ser associada a dois principais mecanismos: (i) mudanças na produção primária e (ii) mudanças no nível relativo do mar, atuando em diferentes escalas de tempo.

Palavras-chave: Mar Sul da China, Quaternário, Condição Redox, Razões Elementares, Nível Relativo do Mar, Produtividade Primária

## ABSTRACT

The South China Sea (SCS) offers a special attraction for paleoceanographic studies due to high sedimentation rates, providing sedimentary records with high temporal resolution. In the sense, the objective of this work is to identify redox conditions changes in the SCS deep waters over the last 80 thousand years, from the ratios between trace elements (Cu/Zn, V/Cr, V/Ni, Mn/Al, V/(V+Ni) and V/(V+Cr)) in a marine sedimentary record (349-U1433A), searching to infer which forcing acted in these changes. The chronology of the core reveals that the material corresponds to Pleistocene Epoch. The concentration data of each element were obtained from the total digestion and analyzed using ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). The results suggest that the deep waters of the SCS showed oscillations between oxic and/or suboxic conditions. The variation of oxygenation in the deep waters can be associated with two main mechanisms: (i) primary productivity change and (ii) mean sea level change, both acting at different time scales.

Keywords: South China Sea, Quaternary, Redox Condition, Elementary Ratios, Mean Sea Level, Primary Productivity

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>6</b>
<b>2. JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>9</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>10</b>
3.1 Objetivo geral.....	10
3.2 Objetivos específicos .....	10
<b>4. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>11</b>
<b>5. ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>13</b>
<b>6. METODOLOGIA .....</b>	<b>15</b>
6.1 Coleta das amostras .....	15
6.2 Cronologia .....	15
6.3 Análises geoquímicas .....	16
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>22</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>23</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O Período Quaternário representa os últimos 2,58 Ma - milhões de anos e pertence a Era Cenozóica, que é oficialmente subdividido nas épocas Pleistoceno (2,58 Ma a 11,7 ka - mil anos) e Holoceno (11,7 ka até os dias de hoje) (GIBBARD, 2015). Uma das características mais marcantes do Quaternário foi a atividade periódica das geleiras em diversas partes do mundo, na qual estágios frios (glaciais) foram intercalados com episódios quentes (interglaciais) durante os quais as temperaturas nas regiões de latitude média e alta eram mais altas do que as de hoje (LOWE; WALKER, 2014).

A história dos oceanos é abordada na paleoceanografia através de estudos sobre o desenvolvimento da forma das bacias oceânicas, correntes superficiais e profundas e da produtividade biológica, esclarecendo o papel dos processos oceânicos no clima (WEFER *et al.*, 1999). A paleoceanografia possibilita a reconstrução do clima e de condições ambientais (p.e. temperatura da água, conteúdo de oxigênio e produtividade biológica) em intervalos de tempo e espaço distintos através de *proxies*<sup>1</sup>, que fornecem informações fundamentais para a reconstrução destes parâmetros (WEFER *et al.*, 1999).

A composição elementar dos sedimentos e das rochas sedimentares marinhas fornece uma ampla série de informações sobre as fontes do sedimento, o modo e a direção do seu transporte, condições climáticas em suas regiões de origem (áridas ou úmidas), condições de oxigenação das águas de fundo, circulação oceânica, e alterações pós-deposição nas sequências sedimentares (CALVERT; PEDERSEN, 2007). As concentrações de elemento traço estão entre os *proxies* mais utilizados para inferir condições redox nos sistemas sedimentares (ALGEO; MAYNARD, 2004).

Os elementos traços estão presentes na água do mar em forma solúvel ou adsorvidos em partículas. A sua remoção da coluna de água para os sedimentos resulta em processos bióticos que compreendem à absorção dos

---

<sup>1</sup> Segundo Wefer *et al.* (1999) *proxies* são variáveis mensuráveis utilizadas para representar variáveis que não podem ser determinadas diretamente, como temperatura, salinidade, conteúdo de nutrientes, teor de oxigênio, concentração de dióxido de carbono e produtividade.

elementos que servem de nutrientes pelo plâncton e processos abióticos que são relativamente limitados em ambientes óxicos. Em ambientes subóxicos, sedimentos marinhos podem ser enriquecidos em elementos traço pela difusão de elementos dissolvidos da coluna de água na interface sedimento-água ou remobilização e repartição ao longo dos gradientes redox dentro dos sedimentos (TRIBOVILLARD *et al.*, 2006). As condições subóxicas são caracterizadas por concentrações de oxigênio extremamente baixas; as anóxicas podem ser sulfídicas ou não; e sob condições óxicas, os organismos aeróbicos podem usar o O<sub>2</sub> dissolvido das águas subjacentes e intersticiais para o seu metabolismo (TRIBOVILLARD *et al.*, 2006).

Segundo Calvert e Pedersen (1993), os elementos traços sensíveis a redox se dividem em duas categorias: (i) elementos cujo estado de oxidação pode variar em função do potencial redox predominante (p.e., o Mn, forma oxihidróxidos altamente insolúveis em que as condições óxicas prevalecem; o I, como iodato, possui uma forte afinidade adsortiva para a matéria orgânica na presença de oxigênio; e Cr, Mo, Re, U e V, ocorrem como espécies aniônicas altamente solúveis em águas óxicas, mas são reduzidas a espécies reativas ou insolúveis em condições anóxicas); e (ii) elementos cujo estado de oxidação não muda, como Ag, Cd, Cu, Ni e Zn, mas que formam sulfetos altamente insolúveis e geralmente são removidos da solução na presença de H<sub>2</sub>S.

O oxigênio tem papel significativo na evolução da vida e no acoplamento de ciclos biogeoquímicos (FALKOWSKI *et al.*, 2011). O declínio da concentração de O<sub>2</sub> no ambiente marinho, a longo prazo, pode levar, entre outros, à redução da produtividade biológica e da diversidade, e ciclos biogeoquímicos alterados (FALKOWSKI *et al.*, 2011). A depleção de oxigênio na água do mar, como em todos os outros sistemas aquáticos, pode ocorrer devido a processos naturais, bem como a fatores antropogênicos (NAQVI *et al.*, 2010). Os processos naturais, relacionados a mudanças climáticas, envolvem uma série de fatores importantes, incluindo a diminuição da solubilidade do oxigênio em águas quentes, diminuição da ventilação em altas latitudes associadas ao aumento da estratificação do oceano e mudanças nos processos de respiração no interior do oceano (FALKOWSKI *et al.*, 2011).

Ao longo dos ciclos glaciais e interglaciais do Quaternário, as águas intermediárias do Mar Sul da China (SCS) experimentaram diferentes condições

de oxigenação, com redução do conteúdo de oxigênio em períodos glaciais (LI *et al.*, 2017). Diversos fatores foram associados a estas alterações como mudanças nas condições de produção primária e variações do nível do mar (MSL) (LI *et al.*, 2017). No entanto, ainda não há consenso sobre estes fatores e se estas alterações nas condições de oxigenação ocorreram de forma uniforme no SCS.

Dentro desse contexto o objetivo principal desse trabalho é identificar variações das condições redox das águas profundas do SCS com base em razões de elementos traço em sedimentos de um testemunho marinho, buscando inferir parâmetros paleoceanográficos associados a estas mudanças no Quaternário.

## 2. JUSTIFICATIVA

O ambiente marinho representa um dos sistemas mais complexos para serem estudados, devido às interações dos processos físicos, químicos e biológicos (HATJE *et al.*, 2013). As reações redox que ocorrem neste ambiente desempenham um papel importante nos ciclos biogeoquímicos, determinando a mobilidade de muitos compostos inorgânicos, bem como materiais biologicamente importantes, como nitrogênio, carbono e enxofre (VANCE, 1996). Adicionalmente, estas reações estão intimamente ligadas às condições de oxigenação do ambiente marinho, cuja alteração impacta também a produtividade e a diversidade marinha (FALKOWSKI *et al.*, 2011). A região do SCS oferece uma atração especial para estudos paleoceanográficos, não só à sua localização entre a Ásia e o Pacífico, mas também aos seus sedimentos bem conservados devido às elevadas taxas de sedimentação, oferecendo registros sedimentares com alta resolução temporal, que são raros na região oeste do Pacífico (WANG *et al.*, 2014). No contexto atual de mudança climáticas, a compreensão da resposta natural das condições ambientais marinhas, com base nestes registros de alta resolução, ganha relevância para a compreensão e predição de cenários futuros.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Com o estudo da geoquímica o objetivo deste trabalho é a caracterização da variação das condições redox de um testemunho coletado no Mar Sul da China (SCS), com base em análises de metais traços e suas razões para compreensão das condições de paleoredox da região no Quaternário Superior.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- i. Analisar as concentrações dos elementos a partir das razões Cu/Zn, V/Cr, V/Ni, V/((V+Ni) e V/((V+Cr), Mn/Al para a caracterização do ambiente deposicional como óxico, anóxico ou subóxico;
- ii. Estabelecer períodos de variação nas condições paleoredox das águas de fundo;
- iii. Inferir mudanças paleoceanográficas associadas as mudanças paleoredox no Quaternário.

#### 4. REFERENCIAL TEÓRICO

O sedimento é um compartimento importante pois reflete todos os processos que ocorrem na coluna d'água desempenhando um papel de destaque na dinâmica funcional do meio, participando de processos internos que incluem a sedimentação, ciclagem de nutrientes e decomposição da matéria orgânica, podendo ainda armazenar informações sobre as formas e uso da bacia de drenagem (FAIRBRIDGE, 1989; *apud* FILHO, 2009). O sedimento tem a capacidade de acumular compostos, tornando-os importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos.

Existem reações químicas que prosseguem em uma sequência bem definida (FIGURA 1) durante o qual os oxidantes são consumidos e as espécies reduzidas se acumulam nos sedimentos (CALVERT; PEDERSEN, 2007).

A primeira zona é a chamada de óxica, onde acontece o consumo de oxigênio ( $O_2$ ). A maior parte dos ambientes marinhos são oxidantes e por isso grande porção do carbono orgânico depositado no fundo no oceano sofre oxidação na interface água-sedimento devido a atividades microbiológicas (FILHO, 2009).

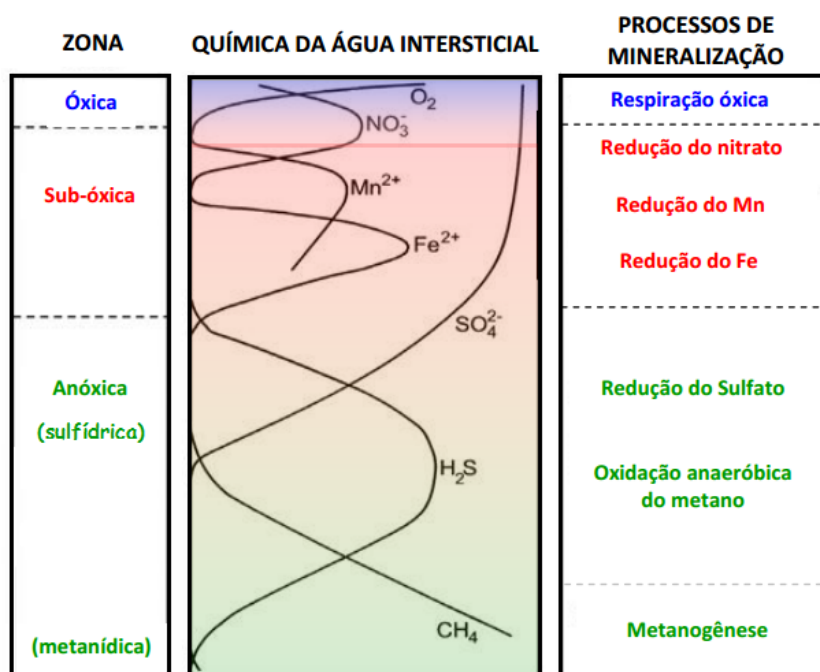
Enquanto a concentração de oxigênio dissolvido diminui com o aumento da profundidade na coluna sedimentar, a concentração de nitrato aumenta, devido a oxidação da amônia ( $NH_3$ ) formando nitrato ( $NO_3^-$ ), quando a saturação de oxigênio dissolvido na água intersticial atinge cerca de 5%, a oxidação da matéria orgânica também passa a ocorrer via metabolismo anaeróbio, utilizando os átomos de oxigênio presentes na molécula de  $NO_3^-$ , esse processo é chamado de denitrificação e ocorre em ambientes suboxidantes ou anóxicos (AMORIM, 2012).

O consumo dos óxidos de manganês ( $MnO_2$ ) ocorre em ambientes anóxicos, o início dessa etapa pode ocorrer antes do consumo total de nitrato ou simultaneamente, a concentração de íons  $Mn^{2+}$  aumenta à medida que a oxidação da matéria orgânica passa a ser dominada pelos óxidos de manganês, quando não há mais óxidos de manganês disponíveis na coluna sedimentar, a reação de oxidação da matéria orgânica a partir do consumo de óxidos de ferro ( $Fe_2O_3$ ) (AMORIM, 2012).

A redução do sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) só ocorre quando não houver mais óxidos de

ferro disponíveis na coluna sedimentar, os íons  $S^{2-}$  que são produzidos com a redução do sulfato podem reagir com íons  $H^+$  formando gás sulfídrico ( $H_2S$ ), e a formação de metano ( $CH_4$ ) ocorre em condições bem específicas, quando não há mais nenhum outro agente oxidante disponível e existe a presença de bactérias metanogênicas (AMORIM, 2012). O ambiente onde ocorre a fermentação do metano é conhecido como anóxico metanogênico.

FIGURA 1 - MODELO DAS CAMADAS DE OXIGENAÇÃO NO SEDIMENTO MARINHO

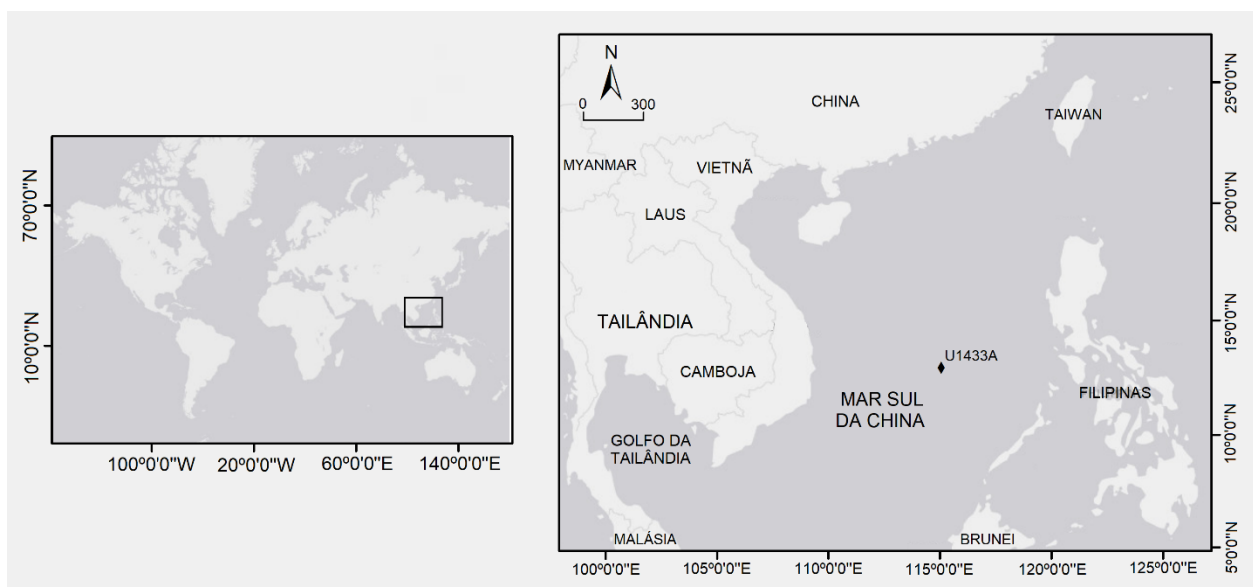


FONTE: Adaptado de JORGENSEN; KASTEN (2006)

## 5. ÁREA DE ESTUDO

O Mar Sul da China (SCS) cobre uma área total de 3,5 milhões de km<sup>2</sup> e profundidade máxima superior a 5.000 m, varia do Equador a 23°N, 99°E e 121°E, e está entre os maiores mares marginais do mundo (HU *et al.*, 2000). No Oceano Pacífico é rodeado pela China, Taiwan, Vietnã, Laos, Camboja, Filipinas, Malásia, e Tailândia, se estendendo desde Singapura (Estreito de Malaca) ao sul até o Estreito de Taiwan, ao norte (FIGURA 2) (ROEDEL, 2012).

Figura 2 - MAPA DA REGIÃO DO MAR SUL DA CHINA E DO TESTEMUNHO U1433A



FONTE: modificado de CRUZ (2017)

A região é controlada por regime de monções do leste Asiático, que se caracteriza pela sua sazonalidade acentuada. A alternância dos ventos de monção de verão e inverno geram mudanças sazonais, estas desempenham um papel importante nos ciclos hidrológicos, químicos e sedimentológicos de curto e longo prazo, além da circulação oceânica de superfície do SCS (WANG *et al.*, 1999). A monção de inverno é acompanhada por resfriamento continental e o desenvolvimento de alta pressão atmosférica sobre o norte da Ásia, resultando na ação de ventos de nordeste no SCS, em contraste, a monção de verão é acompanhada por aquecimento continental, o desenvolvimento de baixa pressão atmosférica sobre o centro da China e ventos moderados de sudoeste que atuam no SCS (LIU *et al.*, 2016).

O SCS funciona como um laboratório natural para estudar a interação terra-mar, devido à sua grande entrada e excelente registro de sedimentos fluviais (LIU *et al.*, 2016). Recebe anualmente mais de 600 milhões de t de sedimentos de inúmeros rios, incluindo os maiores do mundo, como a Pérola, o Vermelho e o Mekong torna-se o maior receptor de sedimentos (LIU; STATTEGGER, 2014). Ao entrar no SCS, os sedimentos fluviais são ainda transportados por correntes costeiras, superficiais e profundas, as quais estão relacionadas com os ventos de monção do Leste Asiático e intrusão da Corrente de Kuroshio e águas profundas do Pacífico Ocidental através do Estreito de Luzon (LIU *et al.*, 2016).

A monção do Leste Asiático é um dos principais componentes do sistema climático global, caracterizado por mudanças sazonais na direção do vento, precipitação e escoamento (BOULAY *et al.*, 2005). As mudanças sazonais nos ventos desempenham um papel importante nos ciclos hidrológicos, químicos e sedimentológicos de curto e longo prazo, além da circulação da superfície, as variações na intensidade do verão úmido e da monção de inverno seca são deduzidas da história da aridez continental no sul da China, que por sua vez está controlando o abastecimento de sedimentos para a margem continental (WANG *et al.*, 1999).

## 6. METODOLOGIA

### 6.1 Coleta das amostras

O testemunho 349-U1433A foi coletado a 12° 55.138'N e 115° 2.834'E, à 4.379 m de profundidade, com o auxílio de um testemunhador a pistão (APC: *Advanced Piston Corer*), durante a Expedição 349: *International Ocean Discovery Program (IODP) – South China Sea Tectonics*. Para este projeto foram selecionadas amostras coletadas a cada 20 cm nos primeiros 20 m da coluna sedimentar recuperada no testemunho 349-U1433A.

### 6.2 Cronologia

A cronologia dos primeiros 20 m do testemunho 349-U1433A foi determinada com base na taxa de sedimentação linear de 20 cm ka<sup>-1</sup> obtida a partir dos dados bioestratigráficos gerados a bordo do R/V *Joides Resolution* durante a Expedição 349, disponíveis em Li *et al.* (2015). Durante a expedição, amostras de core catcher foram analisadas quanto a seu conteúdo de nanofósseis calcários, foraminíferos planctônicos e radiolários. Os eventos bioestratigráficos, principalmente *datum* de primeira (FAD; ou base) e última (LAD; ou topo) aparição de espécies diagnósticas encontram-se alinhados com idades calibradas por Gradstein *et al.* (2012). A cronologia do testemunho 349-U1433A revela que o material utilizado neste estudo corresponde à Época Pleistoceno.

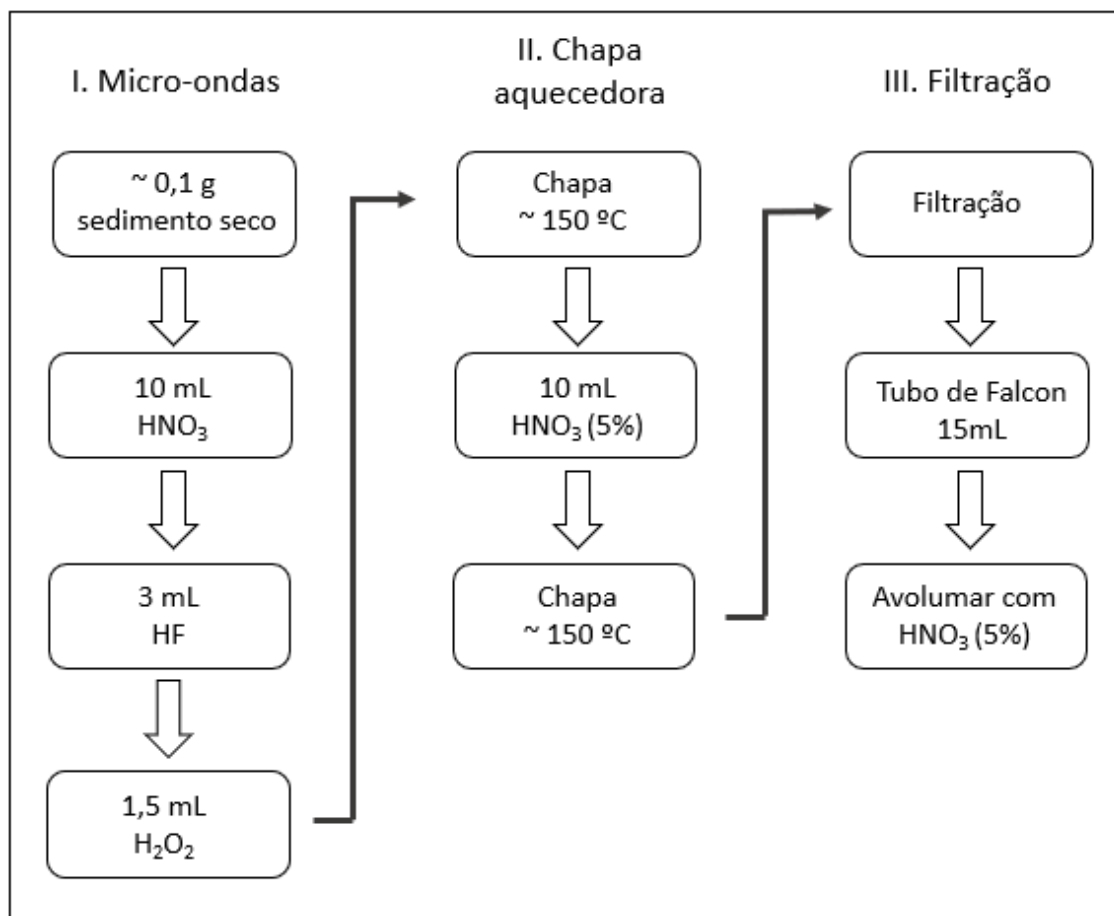
### 6.3 Análises geoquímicas

Com o propósito de identificar as condições paleoredox, foram aplicadas as razões elementares Cu/Zn, Mn/Al, V/Cr, V/Ni, V/(V+Cr), V/(V+Ni) em 69 amostras distribuídas ao longo do testemunho. Os dados de concentração de cada elemento foram obtidos a partir da digestão total das amostras de sedimento seguindo o método SW-846 3052 (USEPA, 1996) (FIGURA 2).

Aproximadamente 0,1 g de sedimento foram pesados e colocados em unidades digestoras de Teflon®. Em seguida, foi adicionado 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>), e as unidades foram levadas ao forno micro-ondas por 40 min. Após esse tempo, foi adicionado 3 mL de ácido fluorídrico (HF) e as amostras foram conduzidas ao forno micro-ondas novamente, por 40 min. Em seguida foi adicionado as amostras 1,5 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e as unidades foram levadas ao último ciclo (40 min) no micro-ondas. Após este processo, as amostras foram transferidas das unidades digestoras para béqueres de Teflon®, utilizando HNO<sub>3</sub> 5% para a transferência total das amostras, e os béqueres foram colocados em uma chapa aquecedora a aproximadamente 150°C até que o volume das amostras foi reduzido a aproximadamente 0,05 ml. Ao atingirem o volume reduzido, as amostras foram diluídas com 10 mL de HNO<sub>3</sub> 5% e colocadas novamente na chapa aquecedora. Ao final da segunda evaporação, o conteúdo do béquer foi filtrado e transferido para tubos Falcon® de 15 mL e avolumado com HNO<sub>3</sub> 5%.

Após serem processadas as amostras foram analisadas com o auxílio de um ICP-OES (*Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente*) da Varian, modelo 710-ES, do Laboratório (LaQIMar) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. A fim de garantir a confiabilidade dos dados analisados, a validação do método foi realizada pelo Material de Referência Certificado, SS2 (*EnviroMAT Contaminated Soil*). Todos resultados deram dentro do intervalo de tolerância.

FIGURA 3 - FLUXOGRAMA DO MÉTODO DA DIGESTÃO TOTAL



FONTE: Adaptado do modelo SW-846 3052 de USEPA (1996).

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

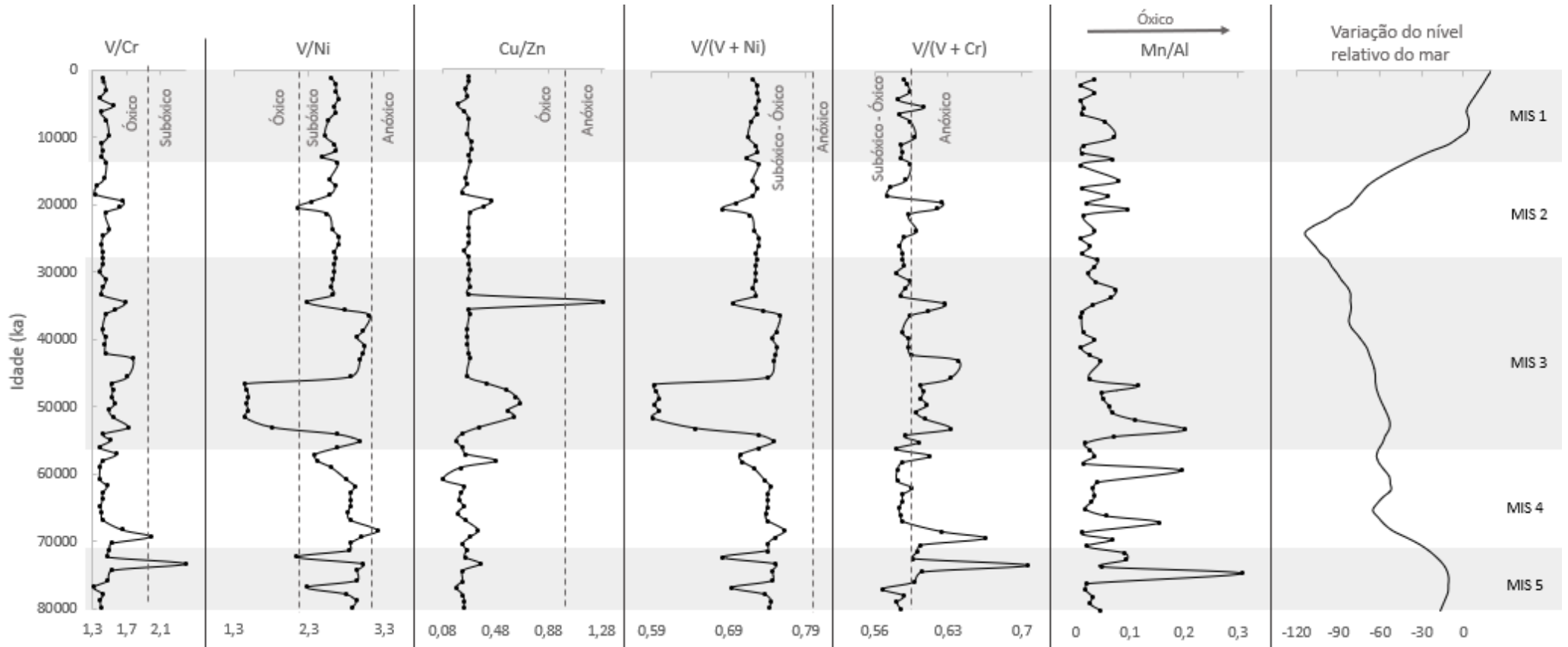
A partir das razões elementares V/Cr, V/Ni, Cu/Zn, Mn/Al, V/(V+Ni) e V/(V+Cr), foi possível inferir sobre as condições de oxigenação das águas profundas desta bacia marginal nos últimos 80 mil anos. A distribuição destas razões ao longo do 349-U1433A é representada graficamente na FIGURA 4.

De acordo com Tribovillard et al. (2006), as condições de paleoredox em sedimentos marinhos determinam se as condições das águas de fundo foram oxidadas ou reduzidas no momento de sua deposição. A maioria dos estudos que lidam com razões elementares aplicadas a condições redox utilizam a gradação redox óxico, subóxico e anóxico, para caracterizar estas condições em diferentes ambientes deposicionais (TABELA 1).

Nos últimos 80 ka, os sedimentos do SCS apresentaram valor médio da razão V/Cr de 1,5, os menores valores desta razão são observados nos MIS 4 e 2, enquanto os maiores estão entre aproximadamente 55 e 42 ka (FIGURA 4). Nota-se que no MIS 5, a razão V/Cr apresenta um valor máximo (2,4) o que representaria condições subóxicas para as águas de fundo do SCS. No entanto, este valor é representado por uma única amostra, que pode representar um *outlier*. Dessa forma, os valores encontrados para a razão V/Cr indicam condições óxicas para as águas de fundo do SCS no período estudado (TABELA 1).

Os valores da razão V/Ni variaram entre 1,44 e 3,20, em 51 e 68 ka, respectivamente, com valor médio de 2,58 (FIGURA 4). De maneira geral, os valores encontrados para a razão V/Ni, sugerem a predominância de condições subóxicas no mar profundo do SCS (TABELA 1). Os valores observados no MIS 4 e 5, e entre aproximadamente 53 e 47,5 ka no MIS 3, representam condições anóxicas (TABELA 1, FIGURA 4). E, ainda no MIS 3, após 47,5 ka, os valores de V/Ni diminuem (FIGURA 4), sugerindo o retorno de condições óxicas para as águas de fundo.

FIGURA 4 - RAZÕES ELEMENTARES NOS ÚLTIMOS 80 MIL ANOS NO TESTEMUNHO U1433A.



FONTE: A autora (2017)

TABELA 1 - CONDIÇÕES PALEOREDOX EM DIFERENTES AMBIENTES DEPOSICIONAIS

Razões	Ambientes óxicos	Ambientes subóxicas	Ambientes anóxicos	Referências
V/Cr	< 2	2-4,2	> 4,2	Gallego-Torres <i>et al</i> (2007)
V/Ni	< 1,9	1,9-3	> 3	Galarraga <i>et al.</i> (2008)
Cu/Zn	< 1		> 1	Ngueutchoua <i>et al</i> (2017)
V/(V+Ni)			> 0,8	Pi <i>et al.</i> (2014)
V/(V+Cr)			> 0,6	

FONTE: Adaptado de BAIΟΥMY; LEHMANN (2017)

A razão Cu/Zn varia entre 0,08 e 1,29 em 60 e 34 ka, respectivamente, com valor médio de 0,3 (FIGURA 4). Nos últimos 80 ka, os valores observados para esta razão indicam condições óxicas de deposição dos sedimentos, com exceção de uma única amostra (potencial *outlier*) no MIS 3 (FIGURA 4) que teve valor de Cu/Zn>1, indicando condições anóxicas (TABELA 1).

Segundo Pi *et al.* (2014), valores superiores a 0,8 e 0,6 das razões V/(V+Ni) e V/(V+Cr), respectivamente, indicam condição de redução no momento da deposição dos sedimentos (TABELA 1). Nos últimos 80 ka, a razão V/(V+Ni) apresenta valores que variam de 0,5 (51 ka) a 0,7 (68 ka) indicando condições subóxicas e/ou óxicas para as águas de fundo do SCS (FIGURA 4). E a razão V/(V+Cr) apresenta valor médio foi de 0,59, com valores que variaram entre 0,56 e 0,7, em aproximadamente 76 e 73 ka, respectivamente (FIGURA 4). Percebe-se maior valor desta razão no MIS 5, representado por um único ponto (potencialmente um *outlier*), indicando condição anóxica para as águas de fundo do SCS em 43 ka (FIGURA 4). No entanto, na maioria das amostras a razão V/(V+Cr) caracterizara o ambiente entre subóxico e óxico (TABELA 1).

A razão Mn/Al apresentou valor médio de 0,05, variando entre 0,01 e 0,30 (FIGURA 4). Valores da razão Mn/Al acima da média são observados ao longo do MIS 4 e no início do MIS3 (FIGURA 4). Apesar de não haver valores da razão Mn/Al estabelecidos para as condições óxicas, subóxicas e anóxicas, o Mn é elemento sensível ao redox em diferentes estados de valência, estado de oxidação mais elevados de Mn III e IV são encontrados em ambientes bem oxigenados, portanto, Mn em excesso sugere um ambiente oxigenado (LI *et al.*, 2017). Assim, maiores valores da razão Mn/Al estão associados a maior concentração de oxigênio no ambiente deposicional (LI *et al.*, 2017).

Ao longo dos ciclos glaciais e interglaciais do Quaternário, as águas intermediárias do SCS experimentaram diferentes condições de oxigenação, com redução do conteúdo de oxigênio em períodos glaciais (Li *et al.*, 2017); enquanto as águas profundas estariam mais oxigenadas (DOU *et al.*, 2015). De acordo com estes autores, essas condições podem ser explicadas por dois mecanismos distintos: (i) mudanças na produção primária (PP) e (ii) mudanças do MSL. Segundo Li *et al.* (2017), a redução nas condições de oxigenação das águas intermediárias do SCS nos glaciais estariam relacionadas principalmente ao aumento de PP. Enquanto, DOU *et al.* (2017) afirmam que nos períodos glaciais, com nível do mar mais baixo, o aumento da PP foi compensado por uma maior ventilação das águas profundas do SCS. Enquanto, nos interglaciais, em nível do mar mais alto, a estratificação da coluna d'água impediria a comunicação entre águas intermediárias e profundas, favorecendo condições subóxicas (DOU *et al.*, 2017).

Os dados obtidos neste trabalho não apresentam um padrão bem definido das condições de oxigenação entre interglaciais e glaciais (FIGURA 4). No entanto, é possível observar relação entre as condições redox das águas de fundo do SCS e as oscilações do nível médio do mar nos últimos 80 ka (FIGURA 4). Por exemplo, é possível observar tendência de diminuição nos valores da razão V/Cr, indicando condições progressivamente mais óxicas (subóxicas), concomitantemente com a diminuição progressiva do MSL, numa escala de tempo orbital (FIGURA 4). Enquanto, numa escala de tempo menor (milénar), é possível perceber relação entre eventos de maior PP, descritos por Su *et al.* (2017), com condições menos óxicas, indicadas pela razão Cu/Zn.

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos a partir das razões elementares permitiram observar variações nas condições redox no SCS nos últimos 80 ka. Os valores obtidos para as razões elementares (Cu/Zn, V/Cr, V/Ni, Mn/Al, V/((V+Ni) e V/(V+Cr)) indicam que, ao longo do período estudado, as águas profundas do SCS apresentaram condições de óxicas a subóxicas. Não foi possível observar um padrão bem definido das condições de oxigenação do SCS entre interglaciais e glaciais. No entanto, as variações observadas nestas condições possivelmente responderam a dois mecanismos distintos: (i) mudanças na PP e (ii) flutuações do MSL. Observando a resposta das profundas do SCS a ambos os mecanismos, nota-se que o MSL se apresenta como mecanismo dominante nas tendências observadas (escala de tempo orbital), enquanto, a PP atua em variações com menor duração (escala de tempo milenar).

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGEO, T. J., MAYNARD, J. B. **Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems**

. *Chemical Geology*, v. 206, p. 289-318. 2004.

AMORIM, N. S. **Processos de diagênese de metais na água intersticial de sedimento marinho da região de Cabo Frio, RJ**. 108f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

BAIOUMY, H.; LEHMANN, B. **Anomalous enrichment of redox-sensitive trace elements in the marine black shales from the Duwi Formation, Egypt:**

Evidence for the late Cretaceous Tethys anoxia. *Journal of African Earth Sciences*. v. 133, p. 7-14, 2017.

BOULAY, S.; COLIN, C.; TRENTESAUX, A.; FRANK, N.; LIU, Z. **Sediment sources and East Asian monsoon intensity over the last 450 ky. Mineralogical and geochemical investigations on South China Sea sediments**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 228, p. 260–277. 2005.

CALVERT, S.E., PEDERSEN, T.F. **Chapter Fourteen Elemental proxies for palaeoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments:**

Interpretation and application. *Developments in Marine Geology*, v. 1, p. 567-644. 2007.

CALVERT, S.E., PEDERSEN, T.F. **Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments:** Implications for the geological record. *Marine Geology*, v. 113, p. 67-88. 1993.

FALKOWSKI, P. G., ALGEO, T., CODISPOTI, L., DEUTSCH, C., EMERSON, S., HALES, B., HUEY, R. B., JENKINS, W. J., KUMP, L. R., LEVIN, L. A., LYONS, T. W., NELSON, N. B., SCHOFIELD, O. S., SUMMONS, R., TALLEY, L. D., THOMAS, E., WHITNEY, F., PILCHER, C. B. **Ocean deoxygenation: past, present, and future.** *Eos*, v. 92, n. 46, p. 409-420. 2011.

FILHO, N. E. M. **Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes as águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).** 189f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

GIBBARD, P.L., **The Quaternary System/Period and its major subdivisions.** *Russian Geology and Geophysics*, v. 56, p. 686-688. 2015.

GRADSTEIN, F.M.; OGG, J.G.; SCHMITZ, M.; OGG, G. **The Geological Time Scale 2012**, Amsterdam: Elsevier, 2012.

HATJE, V., COSTA, M. F., CUNHA, L. C. **Oceanografia e química: Unindo conhecimento em prol dos oceanos e da sociedade.** *Química Nova*, v. 36, n. 10 p. 1497-1508. 2013.

LI, D.; CHIANG T-L.; KAO, S-J.; HSIN, Y-C.; ZHENG, L-W.; YANG, J-Y. T.; HSU, S-C.; WU, C-R.; DAI, M. **Circulation and oxygenation of the glacial South China Sea.** *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 138, p. 387-398. 2017.

LI, C-F.; LIN, J.; KULHANEK, D. K.; WILLIAMS, T.; BAO, R.; BRIAIS, A.; BROWN, E. A.; CHEN, Y.; CLIFT, P. D.; COLWELL, F. S.; DADD, K. A.; DING, W-W.; HERNÁNDEZ-ALMEIDA, I.; HUANG, X-L.; HYUN, S.; JIANG, T.; KOPPERS, A. A. P.; LI, Q.; LIU, C. ; LIU, Q.; LIU, Z.; NAGAI, R. H.; PELEO-ALAMPAY, A.; SU, X.; SUN, Z.; TEJADA, M. L. G.; TRINH, H. S. ; YEH, Y-C.; ZHANG, C.; ZHANG, F.; ZHANG, G-L.; ZHAO, X. **Proceedings of the International Ocean Discovery Program Volume 349** [publications.iodp.org](http://publications.iodp.org). 2015.

LIU, Z.; STATTEGGER, K. **South China Sea fluvial sediments: An introduction.** Journal of Asian Earth Sciences, v. 79, parte A, p. 507-508. 2014.

LIU, Z.; ZHAO Y.; COLIN, C.; STATTEGGER, K.; WIESNER, M. G.; HUH, C.; ZHANG, Y.; LI, X.; SOMPONGCHAIYAKUL P.; YOU, C-F.; HUANG, C-Y.; LIU, J. T.; SIRINGAN F. P.; LE, K. P.; SATHIAMURTHY, E.; HANTORO, W. S.; LIU, J.; TUO, S.; ZHAO, S.; ZHOU, S.; HE, Z.; WANG, Y.; BUNSOMBOONSAKUL, S.; LI, Y. **Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea.** Earth-Science Reviews, v.153, p. 238-273, 2016.

LOWE, J. J., WALKER, M. J. **Reconstructing Quaternary Environments.** Routledge. 2014.

NAQVI, S. W. A., BANGE, H. W., FARÍAS, L., MONTEIRO, P. M. S., SCRANTON, M. I., J., ZHANG. **Marine hypoxia/anoxia as a source of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O.** Biogeosciences, v. 7, p. 2159-2190. 2010.

PI, D-H.; JIANG, S-Y.; LUO, L.; YANG, J-H.; LING, H-F. **Depositional environments for stratiform witherite deposits in the Lower Cambrian black shale sequence of the Yangtze Platform, southern Qinling region, SW China:** Evidence from redox-sensitive trace element geochemistry. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 398, p.125-131. 2014.

ROEDEL, C. C. **Águas conflituosas, águas perigosas:** A disputa Sino-Americana no Mar do Sul da China. 122 f. Dissertação (Mestrado em Relações Internacionais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012.

SU, X.; LIU, C.; BEAUFORT, L.; BARBARIN, N.; JIAN, Z. **Differences in Late Quaternary primary productivity between the western tropical Pacific and the South China Sea:** Evidence from coccoliths. Deep-Sea Research II. v. 122, p. 131-141. 2015.

TRIBOVILLARD, N., ALGEO, T. J., LYONS, T., RIBOULLEAU, A. **Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies:** An update. Chemical Geology,

v. 232, p. 12-32. 2006.

VANCE, D. B. **Redox reactions in remediation**. Environmental Technology, v.6, p.24-25, 1996. Disponível em < <http://2the4.net/redox.htm>>.

WANG, L.; SARNTHEIN, M.; ERLLENKEUSER, H.; GRIMALT, J.; GROOTES, P.; HEILIG, S.; IVANOVA, E.; KIENAST, M.; PELEJERO, C.; PFLAUMANN, U. **East Asian monsoon climate during the late Pleistocene**: High-resolution sediment records from the South China Sea. Marine Geology. v. 156, p.245-284, 1999.

WANG, P.; QIANYU, L.; TIAN, J. **Pleistocene paleoceanography of the South China Sea**: Progress over the Past 20 years. Marine Geology. v. 352, p. 381-396, 2014.

WEFER, G., BERGER, W. H., BIJMA, J., FISCHER, G. **Clues to ocean history**: A brief overview of proxies. Springer Berlin Heidelberg. p.1-68, 1999.