



UNIVERSIDADE DO FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIENCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

*APLICAÇÃO DO USO DE BIOMARCADORES EM ESTUDO
PALEOAMBIENTAL DO LAGO MAR CHIQUITA, ARGENTINA*

LUCIANA STOWINSKI VARANDAS DA SILVA

Tese de Doutorado

Rio de Janeiro
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Aplicação do uso de biomarcadores em estudo paleoambiental do Lago Mar Chiquita,
Argentina

Luciana Stowinski Varandas da Silva

Tese submetida ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovada por:

Prof. Francisco Radler de Aquino Neto (Orientador)

Prof^a. Débora de Almeida Azevedo (Co-orientador)

Prof. Luiz Augusto Madureira, Ph.D. IQ - UFSC

Prof. Bastiaan Adriaan Knoppers, D.Sc – IQ- UFF

Prof. Renato da Silva Carreira, D. Sc. – IGEO - UERJ

Prof^a. Graciela Arbilla de Klachquin, D. Sc. - IQ - UFRJ

Rio de Janeiro
2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Luciana Stowinski Varandas da
Aplicação do uso de biomarcadores em estudo paleoambiental do Lago Mar Chiquita, Argentina/ Luciana S. Varandas da Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007.
xvi, 122p.
Orientadores: Francisco Radler de Aquino Neto, Débora de Almeida Azevedo
Tese (Doutorado em Ciências) – UFRJ/Instituto de Química.
Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, 2007.
Referências Bibliográficas: 10f.
1. Biomarcadores. 2. Lago Mar Chiquita. 3. Cromatografia gasosa-espectrometria de massas. 4. Isótopo de Carbono
I. Aquino Neto, Francisco Radler de, Azevedo, Débora de Almeida.
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química Orgânica. III. Aplicação do uso de biomarcadores em estudo paleoambiental do Lago Mar Chiquita, Argentina.

Tese realizada no Departamento de Química Orgânica do INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, sob a orientação dos Professores Francisco Radler de Aquino Neto e Débora de Almeida Azevedo.

“Vencer uma dificuldade qualquer dá sempre uma alegria secreta, pois é recuar um limite e aumentar a liberdade; toda vitória engrandece, até a mais imperceptível, até sobre um brinquedo. Por quê? Porque toda vitória é, no fundo, uma vitória sobre si mesmo, e por conseqüência, um acréscimo a si mesmo”.

Henri Frédéric Amiel

*Dedico esta tese a quatro pessoas essenciais na minha vida:
meus pais Gary e Valeria,
meu marido Sandro e meu filho, Rafael*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, coragem para seguir em frente e conforto nos momentos difíceis.

Aos meus queridos pais pelo apoio incondicional, pela motivação e por depositar em mim tanta confiança.

Ao meu marido Sandro, pelo incentivo, pela ajuda, paciência e apoio.

Ao Professor Francisco Radler de Aquino Neto, por ter confiado e acreditado no meu trabalho e por ter permitido a realização deste projeto.

A Professora Débora de Almeida Azevedo pela valorosa contribuição na minha formação profissional, pela paciência nos meus momentos de angústia, pela compreensão, pela brilhante dedicação e pelas importantes observações (sempre de forma clara e objetiva) que deram rumo ao trabalho desde os primeiros passos. Também por me mostrar que os obstáculos devem ser encarados como ensinamentos e que quando transpostos nos levam ao crescimento.

Ao Professor Eduardo Piovano, pelas amostras e pela colaboração no desenvolvimento desta tese.

Ao Professor Renato Carreira pela realização das análises de CHN.

A minha amiga Celeste Yara pela força e sinceridade em todos os momentos.

Aos amigos, em especial, Ana Paula do Carmo, Fábio Junior e Alessandra Fraga, pela colaboração no desenvolvimento desta tese, pela paciência e amizade.

Aos membros do LADETEC (Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico) pela boa convivência, em especial, Profa. Conceição Klaus Ramos, Éderson, Edileusa, Tais Freitas, Vinícius Ramos, Bruno, Gisele, Ricardo, Erica e Daniel .

Ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química do Departamento de Química Orgânica pelo apoio e compreensão no momento mais difícil da minha vida.

Aos professores membros da banca, desde já agradeço a presença e suas sugestões.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Finalizando, eu gostaria de agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que esse sonho fosse possível.

RESUMO

O Lago Mar Chiquita (Argentina Central) é um lago salino altamente variável, apropriado para estudos palaeolimnológicos. Devido a grande variabilidade de seus ciclos hidrológicos (últimos 1000's anos), a superfície e o nível das águas do lago apresentam grandes flutuações, gerando períodos de nível baixo e de nível alto, tornando-se um indicador sensível a mudanças climáticas. Estas flutuações no ciclo hidrológico controlam adicionalmente a química e a biologia da coluna de água e uma variedade de processos sedimentares, que são registradas na composição da matéria orgânica sedimentar. Doze amostras de sedimento foram analisadas do testemunho TMC-02-I e 2 do testemunho TMC-00-I. Os extratos lipídicos, após o fracionamento, foram analisados usando CG/EM, CG/DIC e CG/C/EMRI. Nas amostras, os *n*-alcanos variaram de *n*-C₁₅ a *n*-C₃₅, concentração de hidrocarbonetos totais na faixa 8,49 a 133 µg g⁻¹, com valores do índice de preferência do carbono (ICP) para *n*-C₁₅-C₃₅ entre 0,55 – 1,19. As razões de C/N variaram entre 4,6 e 12,5 indicando principalmente origens de algas, bactérias e de plantas não-vasculares. Os valores δ¹³C individuais de *n*-alcanos na faixa de 15-33 carbonos variam entre -22,4 a -34,1 ‰, sugerindo uma composição isotópica de carbono observada em plantas C3 e C4 e algas lacustres. No Lago Mar Chiquita foram identificados alguns hopanos, tais como, 17β (H)-22,29,30-Trisnorhopano, 17β (H), 21β (H)-30-Norhopano, 17α (H), 21β (H)-30-Norhopano e 17α (H), 21β (H)-Hopano, Hop-17(21)-eno e Hop-22(29)-eno, indicando uma contribuição bacteriana. A presença dos esteróis C₂₇, C₂₈ e C₂₉ (C₂₇ dominante) e de seus produtos diagenéticos reflete uma contribuição principalmente de algas. A avaliação de todos estes dados em conjunto aponta para as algas lacustres como principal contribuição à matéria orgânica sedimentar. Estes dados, combinados com diversos parâmetros sedimentológicos, paleontológicos e geoquímicos permitem o desenvolvimento de um modelo robusto para reconstruir flutuações passadas do nível das águas do lago. Além disso, os resultados são úteis para interpretar registros lacustres salinos similares em escalas geográficas e temporais mais largas.

ABSTRACT

Laguna Mar Chiquita (Central Argentina) is a highly variable saline lake, particularly suitable for palaeolimnological studies. The most recent (i.e., 20th century) and past (last 1000's years) regional hydrological balance variability in South Eastern South America has produced dramatic lake-level fluctuations, making Laguna Mar Chiquita a sensitive climatic indicator. These fluctuations in the hydrological cycle additionally control the chemistry and biology of the water column and a variety of sedimentary processes, which are distinctively recorded in the composition of the sedimentary organic matter. Twelve samples of sediment were analyzed the core TMC-02-I and two samples the core TMC-00-I. The lipid extracts, after fractionation, were analysed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), gas chromatography/ flame ionisation detection (GC/FID) and gas chromatography /combustion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/IRMS). In the samples, n-alkanes ranged from n-C₁₅ to n-C₃₅, with total hydrocarbon concentration values in the range 8.49 to 133 µg g⁻¹, with carbon preference index (CPI) values for n-C₁₅₋₃₅ between 0.55 – 1.19. C/N ratios were in the range 4.6 to 12.5 indicative mainly of algal, bacteria and non-vascular plants origins. The δ¹³C values of individual n-alkanes in the C₁₅₋₃₃ range vary between -22.4 and -34.1 ‰, suggesting a mixed organic matter input, i.e. C3 and C4 plants and lacustrine algae. In the Laguna Mar Chiquita were identified some hopanes, such as, 17β (H)-22,29,30-Trisnorhopane, 17β (H), 21β (H)-30-Norhopane, 17α (H), 21β (H)-30-Norhopane e 17α (H), 21β (H)-Hopane, Hop-17(21)-ene e Hop-22(29)-ene indicating a bacterial contribution. The presence of C₂₇, C₂₈ and C₂₉ sterols (C₂₇ dominant) and their diagenetic products reflect a major algal contribution. The evaluation of all these data together points mainly to lacustrine algae input to the organic matter. These data, combined with sedimentology, geochemical and isotopic information allow the development of a robust model for reconstructing past lake level fluctuations. Furthermore, the results are useful for interpreting similar saline lacustrine records on wider geographical and temporal scales.

SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xvi
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	1
APRESENTAÇÃO.....	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 ECOSISTEMA LACUSTRE.....	3
2.1.1 OS PRINCIPAIS COMPARTIMENTOS DE UM LAGO E SUAS COMUNIDADES.....	5
2.1.2 MATÉRIA ORGÂNICA EM LAGOS.....	9
2.2 INDICADORES PALEOLIMNOLÓGICOS.....	11
2.2.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR.....	12
2.2.2 RAZÃO C/N DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR.....	12
2.2.3 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO.....	13
2.2.3.1 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DO CARBONO PELAS PLANTAS.....	15
2.2.3.1.1 FRACIONAMENTO PELAS PLANTAS C3.....	15
2.2.3.1.2 FRACIONAMENTO PELAS PLANTAS C4.....	15
2.2.3.1.3 FRACIONAMENTO PELAS PLANTAS CAM.....	16
2.2.3.2 $\Delta^{13}\text{C}$ DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR.....	16
2.2.3.3 $\Delta^{13}\text{C}$ DE COMPOSTOS ESPECÍFICOS.....	18
2.2.4 MARCADORES BIOLÓGICOS.....	19
2.2.4.1 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	21
2.2.4.1.1 N-ALCANOS.....	21
2.2.4.1.1.1 Índice de Preferência do Carbono (ICP).....	22
2.2.4.1.1.2 Razão entre o material Terrigeno e Aquático (RTA).....	23
2.2.4.2 TERPANOS PENTACÍCLICOS.....	24
2.2.4.2.1 HOPANÓIDES.....	24
2.2.4.3 ESTERÓIS.....	26
CAPÍTULO 3: ÁREA DE ESTUDO.....	29
3.1 LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO CLIMÁTICA.....	29
3.2 FONTES DE INFORMAÇÕES CLIMÁTICAS DO SÉCULO XX.....	31
3.3 RELAÇÃO ENTRE FLUTUAÇÕES AMBIENTAIS E BIOTA.....	35
3.4 REGISTRO SEDIMENTAR E GEOQUÍMICO DO LAGO MAR CHIQUITA COMO FONTE DE INFORMAÇÃO CLIMÁTICA.....	37
3.5 RECONSTRUÇÃO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS DESDE LITTLE ICE AGE (LIA) ATÉ A GRANDE MUDANÇA DO SÉCULO XX.....	43
CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL.....	46
4.1 AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	46
4.2 MATERIAIS.....	49
4.2.1 PADRÕES INTERNOS E PADRÕES DE ESTERÓIS.....	49
4.2.1.1 Preparo das soluções de padrões (Solução 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$).....	50

4.2.1.2 <i>Preparação das soluções de padrões de esteróis</i>	50
4.3 METODOLOGIA	51
4.3.1 ANÁLISE GEOQUÍMICA	51
4.3.1.1 ANÁLISE CHN.....	52
4.3.1.2 EXTRAÇÃO	52
4.3.1.3 FRACIONAMENTO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA (CROMATOGRAFIA EM COLUNA)	52
4.3.2 ADUTO DE URÉIA.....	53
4.3.3 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG/DIC)	53
4.3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG/EM).....	54
4.3.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A FORNO DE COMBUSTÃO E A ESPECTRÔMETRO DE MASSAS COM DETECÇÃO POR RAZÃO ISOTÓPICA (CG/C/EMRI).....	54
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 N-ALCANOS	56
5.1.1 ANÁLISE DE $\delta^{13}\text{C}$ DOS N-ALCANOS INDIVIDUAIS	64
5.2 HOPANOS	68
5.3 ESTERÓIS	72
5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO	85
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS	86
ANEXO I	97
ANEXO II	100
Cromatograma de íons totais.....	100

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA DE DIFERENTES REGIÕES E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE UM AMBIENTE LACUSTRE, DURANTE O PERÍODO DE ESTRATIFICAÇÃO TÉRMICA. FONTE: ESTEVES, 1988.....	4
FIGURA 2. DIFERENTES COMPARTIMENTOS DE UM ECOSSISTEMA LACUSTRE, EVIDENCIANDO SUAS COMUNIDADES E INTER-RELAÇÕES. FONTE: ESTEVES & BARBOSA, 1992.	6
FIGURA 3. TIPOS DE PLANTAS PRESENTES DENTRO E FORA DO LAGO. FONTE: WWW.UFRRJ.BR/INSTITUTOS/IT/DE/ACIDENTES/BIO.HTM.	10
FIGURA 4. VALORES DE $\Delta^{13}\text{C}$ E C/N DE FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA DE SEDIMENTOS LACUSTRES. DADOS MOSTRAM O PREDOMÍNIO DE MATÉRIA ORGÂNICA COMPOSTA POR ALGAS EM SEDIMENTOS DO LAGO ONTÁRIO (MODIFICADO DE MEYERS, 2003).	17
FIGURA 5. EXEMPLOS DE BIOMARCADORES. A - MOLÉCULAS DE ORIGEM BIOLÓGICA SEM ALTERAÇÕES QUÍMICAS; B- MOLÉCULAS BIOMARCADORAS COM POUCAS MODIFICAÇÕES (MODIFICADO DE TISSOT & WELT, 1984).	20
FIGURA 6. TRANSFORMAÇÕES DIAGENÉTICAS DO BACTERIOHOPANOTETROL (PETERS & MOLDOWAN, 1993).	25
FIGURA 7. PRINCIPAIS FRAGMENTOS DE HOPANOS E HOMÓLOGOS.	26
FIGURA 8. ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTERÓIS.	27
FIGURA 9. BIOSÍNTESE DO ESTEROL (ADAPTADO DE PETERS & MOLDOWAN, 1993).	27
FIGURA 10. A) MAPA GEOGRÁFICO DA AMÉRICA DO SUL MOSTRANDO A LOCALIZAÇÃO DO LAGO MAR CHIQUITA, B) DETALHE DA BACIA DE DRENAGEM, C) IMAGEM DE SATÉLITE DO LAGO EM DIFERENTES ANOS (WWW.COAE.AR).	30
FIGURA 11. DIFERENTES CENÁRIOS DO NÍVEL DO LAGO MAR CHIQUITA.	32
FIGURA 12. A) CURVA DE NÍVEIS DO LAGO MAR CHIQUITA. VALORES POSITIVOS INDICAM FASE DE NÍVEL ALTO (VERDE) E VALORES NEGATIVOS, NÍVEL BAIXO (AMARELO). B, C, D) LIGAÇÃO DOS RIOS DULCE, SEGUNDO E PRIMEIRO, RESPECTIVAMENTE. E) PRECIPITAÇÃO ANUAL NO PERÍODO DE 1925-96. ANOMALIAS ACUMULADAS DE PRECIPITAÇÕES ANUAIS. ANOMALIAS POSITIVAS (TENDÊNCIAS ASCENDENTES REPRESENTAM PERÍODOS ÚMIDOS) E ANOMALIAS NEGATIVAS (TENDÊNCIAS DESCENDENTES REPRESENTAM PERÍODOS SECOS).	33
FIGURA 13. BIOTA DO LAGO MAR CHIQUITA.	36
FIGURA 14. FOTO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA. A) FÁCIES A (NÍVEL ALTO) INCLUINDO DIATOMÁCEAS (DI) E MINERAIS DE ARGILA; B) CRISTAIS DE GIPSITA; C) GIPSITA TUBULAR (YESO) E CALCITA COM RESTOS DE DIATOMÁCEAS; CALCITA AUTIGÊNICA NA FÁCIES D; E) GIPSITA (YESO) NA FÁCIES B; F) HALITA (NaCl) EM EVAPORITOS DA FÁCIES B.	39
FIGURA 15. FÁCIES E MODELO CRONOLÓGICO. TAC: TAXA DE ACUMULAÇÃO DE CARBONATOS; TMO: TAXA DE ACUMULAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA. O REGISTRO SEDIMENTAR DO PERÍODO DE 1894-2000 ESTA CALIBRADO COM RELAÇÃO À CURVA DE FLUTUAÇÕES DOCUMENTADAS. A RECONSTRUÇÃO DO REGISTRO DE NÍVEIS ANTERIORES A 1894 ESTÁ BASEADA NA APLICAÇÃO DO MODELO (PIOVANO <i>ET AL.</i> , 2002, 2004A E B).	40
FIGURA 16. MODELO QUE REPRESENTA AS FLUTUAÇÕES DO LAGO E O DEPÓSITO SEDIMENTAR. O TAMANHO DAS FLECHAS P (PRECIPITAÇÃO) E E (EVAPORAÇÃO) INDICA O PREDOMÍNIO DE P E E. AS LINHAS CONTINUAS INDICAM MAIOR APORTE FLUVIAL E DE ÁGUA SUBTERRÂNEA. FOTOGRAFIA E RAIOS-X DAS FÁCIES PRESENTES. COT: CARBONO ORGÂNICO TOTAL; CIT: CARBONO INORGÂNICO TOTAL (PIOVANO <i>ET AL.</i> , 2002; 2005).	42
FIGURA 17. COLETA DO TESTEMUNHO DO LAGO MAR CHIQUITA.	46
FIGURA 18. FOTOGRAFIA DOS TESTEMUNHOS ANALISADOS DO LAGO MAR CHIQUITA.	47
FIGURA 19. PROCESSO ANALÍTICO EMPREGADO NA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA LAGUNA MAR CHIQUITA.	51
FIGURA 20. CONCENTRAÇÃO DE <i>n</i> -ALCANOS TOTAIS E HIDROCARBONETOS TOTAIS VERSUS PROFUNDIDADE.	58
FIGURA 21. CROMATOGRAMA DE MASSAS DO ÍON <i>m/z</i> 85, ILUSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DOS <i>n</i> -ALCANOS DAS AMOSTRAS TMC-02-I-380 CM (1), TMC-02-I-145,5 CM (2) E TMC-02-I-165 CM (3).	59

FIGURA 23. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO COT%, C/N, RAT E IPC AO LONGO DO TESTEMUNHO DO SEDIMENTO DO LAGO MAR CHIQUITA.	63
FIGURA 24. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE $\delta^{13}\text{C}$ DOS <i>N</i> -ALCANOS INDIVIDUAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO.	64
FIGURA 25. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA INDIVIDUAL DE <i>N</i> -ALCANOS VERSUS NÚMERO DE CARBONOS.	65
FIGURA 26. GRÁFICO RELAÇÃO C/N VERSUS $\delta^{13}\text{C}$ DO LAGO MAR CHIQUITA.	67
FIGURA 27. PERCENTUAL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HOPANÓIDES.	69
FIGURA 28. CROMATOGRAMA DE MASSAS DO ÍON <i>m/z</i> 191 DAS AMOSTRAS DO LAGO MAR CHIQUITA.	70
FIGURA 29. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO HOPANÓIDES VERSUS PROFUNDIDADE.	71
FIGURA 30. SOBREPOSIÇÃO DO CROMATOGRAMA DE MASSAS <i>m/z</i> 213, 215, 229 E 231 DA AMOSTRA TMC-00-I-71 CM DO LAGO MAR CHIQUITA.	73
FIGURA 31. DISTRIBUIÇÃO DOS ESTERÓIS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE SEDIMENTO DO LAGO MAR CHIQUITA.	75
FIGURA 32. GRÁFICO CONCENTRAÇÃO VERSUS PROFUNDIDADE DOS COMPOSTOS POLARES TOTAIS.	76
FIGURA 32. PERFIL DOS ESTERÓIS E SEUS PRODUTOS DIAGENÉTICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO.	77
FIGURA 33. RELAÇÃO ESTEROL/ ESTANOL VERSUS PROFUNDIDADE.	78
FIGURA 34. CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS 4-METILCOLESTANOL E 4,24-DIMETILCOLESTANOL VERSUS PROFUNDIDADE.	80
FIGURA II 1. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-398CM.	101
FIGURA II 2. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-380CM.	101
FIGURA II 3. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-347CM.	101
FIGURA II 4. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-270CM.	102
FIGURA II 5. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-171CM.	102
FIGURA II 7. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-145,5CM.	103
FIGURA II 8. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-00-I-71CM.	103
FIGURA II 9. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-00-I-61CM.	103
FIGURA II 10. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-40CM.	104
FIGURA II 11. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-34CM.	104
FIGURA II 12. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-20CM.	104
FIGURA II 13. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-15CM.	105
FIGURA II 14. CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS DA AMOSTRA TMC-02-I-2CM.	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DO LAGO MAR CHIQUITA.....	34
TABELA 2. RELAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS E SUAS PROFUNDIDADES.	48
TABELA 3. PADRÕES DE ESTERÓIS, TEMPO DE RETENÇÃO, BEM COMO OS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	50
TABELA 4. RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS.	57
TABELA 5. DADOS DA ANÁLISE ISOTÓPICA DOS N-ALCANOS INDIVIDUAIS EM SEDIMENTOS DO LAGO MAR CHIQUITA.	66
TABELA 6. ESTERÓIS IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO POLAR DA AMOSTRA TMC-00-II-71 CM E OUTRAS AMOSTRAS.	74
TABELA 7. COMPOSTOS IDENTIFICADOS NOS SEDIMENTOS DO LAGO MAR CHIQUITA.....	83

LISTA DE ABREVIACÕES

A. D.	Anno Domini, Latim: Ano do Senhor, Português: d.C. depois de Cristo
A. P.	Antes do presente
As	Arsênio
^{12}C	Isótopo estável de carbono de massa igual a 12
^{13}C	Isótopo estável de carbono de massa igual a 13
^{14}C	Isótopo radioativo de carbono
Ca	Cálcio
CAM	Metabolismo do ácido crassuláceo
CIT	Carbono inorgânico total
CG/C/EMRI	Cromatografia gasosa acoplada a forno de combustão e espectrometria de
CGAR/EM	Cromatografia gasosa de alta resolução acoplada espectrometria de massas
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massas
CG/DIC	Cromatografia gasosa com detector ionização por chama
C/N	Relação carbono nitrogênio
COT	Carbono orgânico total
IPC	Índice de preferência de carbono
BIPC	Baixo índice de preferência de carbono
AIPC	Alto índice de preferência de carbono
LIA	Pequena idade do gelo, “Little ice age”
LGM	Ultimo glacial máximo, “Late glacial maximum”
M.O.	Matéria orgânica
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
NBS	“National bureau of standards”
P	Fósforo
PDB	“Pee dee belemnite”
R _{Amostra}	Relação isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra
R _{Padrão}	Relação isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do padrão
RTA	Relação terrestre aquático
SCAN	Varredura linear
U	Urânio

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A análise de biomarcadores em ambientes atuais de ecologia conhecida, como Lago Mar Chiquita, tem sido uma importante linha de pesquisa buscando superar o limitado conhecimento sobre os biomarcadores e o desconhecimento sobre seus respectivos precursores biológicos e transformações diagenéticas e catagenéticas das biomoléculas no ambiente geológico.

O conhecimento da ecologia e paleoecologia recente do Lago Mar Chiquita, a partir de diversos parâmetros sedimentológicos, paleontológicos e geoquímicos, favorece a correlação entre variações em seu conteúdo em biomarcadores e mudanças paleoclimáticas e paleoambientais.

O estudo do Lago Mar Chiquita apresenta uma grande importância pois gera uma ferramenta adicional para reconstrução de ambientes deposicionais recentes. Estes dados combinado com informações sedimentológicas, geoquímicas e isotópicas permitem o desenvolvimento de um modelo robusto de reconstrução das flutuações dos níveis do lago. Entretanto, estes resultados são úteis para interpretação de ambientes lacustrinos salinos similares.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar os biomarcadores em amostras de sedimentos de um testemunho do Lago Mar Chiquita, utilizando Cromatografia Gasosa /Espectrometria de Massas (CG/EM), Cromatografia Gasosa/ Detector por Ionização em Chama (CG/DIC), Cromatografia Gasosa/Combustão/Espectrometria de Massas de Razão Isótopos de Carbono (CG/C/EMRI), razão C/N, dando ênfase a:

- Estudo de biomarcadores constituintes do extrato de amostras pertencentes ao mesmo testemunho;
- Correlacionar as amostras dos sedimentos de diferentes profundidades;
- Análise isotópica e CHN da matéria orgânica sedimentar;
- Distinguir possíveis mudanças na composição dos biomarcadores da matéria orgânica sedimentar, em resposta à mudança do nível do lago desde o Pleistoceno superior (15000 anos), correlacionando os biomarcadores e as mudanças paleoclimáticas e paleoambientais.

Apresentação

O trabalho será apresentado em sete capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, apresentando o objetivo e a motivação do trabalho. No segundo capítulo apresenta-se revisão da literatura. No terceiro, um detalhamento sobre descrição da área do Lago Mar Chiquita. No quarto, materiais e métodos utilizados nesse trabalho. O quinto capítulo se refere aos resultados e discussões. O sexto capítulo se refere à conclusão do trabalho. Por último, o capítulo sete a referências.

Capítulo 2: REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ecossistema Lacustre

Lagos são corpos d'água sem ligação direta com o mar, cuja formação depende basicamente da existência de uma depressão na superfície da Terra e de um balanço hidrológico favorável (ESTEVES, 1988). Dentre os diversos tipos de bacias lacustres (p. ex., vulcânicas, fluviais, glaciais etc.; ALLEN & COLLINSON, 1986), as de origem tectônica em geral são as mais duradouras no tempo geológico e apresentam as maiores áreas superficiais e profundidade, possuindo, portanto, um maior potencial petrolífero (KATZ, 1995). Nos lagos tectônico, as interações entre subsidência, aporte sedimentar e balanço hidrológico controlam as características físicas e químicas da massa d'água, a natureza e arquitetura dos depósitos sedimentares e a distribuição e potencial das rochas geradoras de petróleo (LAMBIASE, 1990; CARROL & BOHACS, 1999).

GONÇALVES (2001) menciona que os sistemas lacustres podem ser classificados quanto ao regime hidrológico como abertos ou fechados. Os primeiros possuem efluxo superficial de água e linhas de praia relativamente estáveis, enquanto os últimos não têm efluxo superficial, estando sujeitos a grandes variações de nível do lago em função do balanço entre influxo e evaporação.

Evidências sedimentológicas e geoquímicas de lagos atuais indicam que as flutuações de nível nos lagos é mais dramática do que nos oceanos, podendo alcançar centenas de metros em poucos milhares de anos (ESTEVES, 1988; WETZEL, 1983).

Um fenômeno fundamental na dinâmica dos sistemas lacustres é a estratificação térmica da coluna d'água (Figura 1). Como resultado da distribuição do calor solar absorvido pelas camadas superficiais para o restante da massa d'água, desenvolve-se uma camada superficial de águas menos densas e temperatura relativamente uniforme e quente (epilímnio), uma porção intermediária (metalímnio) caracterizada por uma marcante queda

de temperatura com a profundidade (termoclina), e uma camada de águas mais densas com temperaturas relativamente uniformes e mais frias (hipolimnio) (WETZEL, 1993).

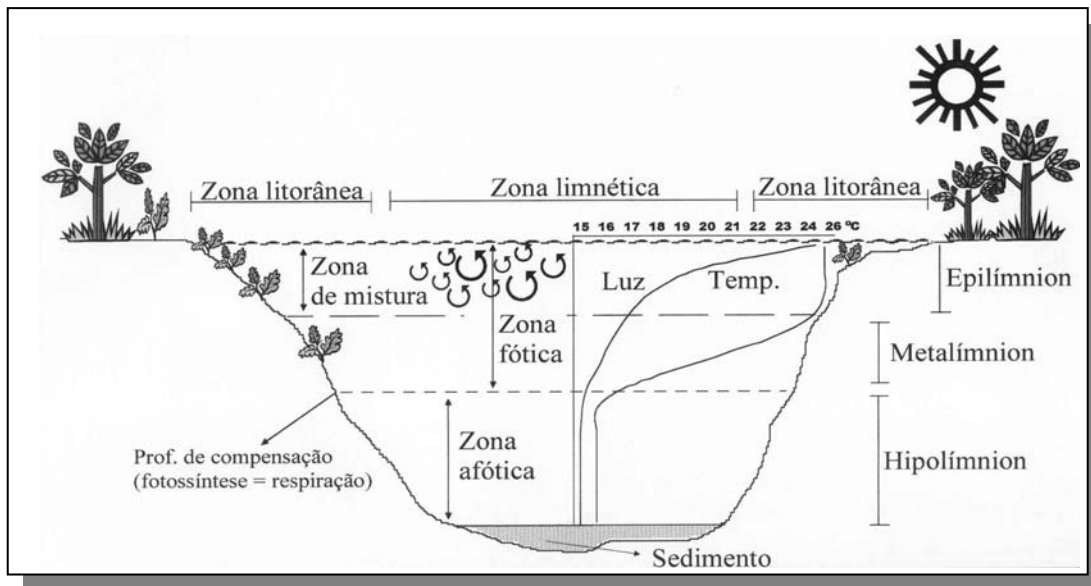


Figura 1. Esquema de diferentes regiões e características físicas de um ambiente lacustre, durante o período de estratificação térmica. Fonte: ESTEVES, 1988.

A persistência da estratificação térmica dos lagos depende de diversos fatores como clima, temperatura e salinidade da água, área e profundidade do lago, e regime de ventos (ESTEVES, 1988). Em regiões tropicais, por outro lado, os lagos tendem a permanecer estratificados durante a maior parte do ano, com eventuais períodos de circulação nas fases de clima mais ameno (ESTEVES, 1988). Em lagos muito profundos, a estratificação da coluna d'água pode manter-se estável por longos períodos de tempo (p. ex., Lago Tanganika; KATZ, 1990).

Como o transporte do oxigênio na água por difusão molecular é pouco eficiente (ESTEVES, 1988), sua quantidade ao longo da coluna d'água é fortemente controlada pelo padrão de estratificação e circulação da massa d'água (WETZEL, 1983; ESTEVES, 1988). Nos lagos meromíticos, como a circulação não envolve toda a coluna d'água, a camada mais profunda pode permanecer isolada, acarretando o desenvolvimento de condições anóxicas permanentes.

A atividade dos organismos também influencia diretamente o grau de oxigenação. Em lagos com alta produtividade primária, a decomposição da matéria orgânica formada na zona fótica resulta num grande aumento de consumo de oxigênio no hipolímnio, que pode se tornar anóxico. Por outro lado, em lagos com baixa produtividade primária, podem prevalecer condições óxicas ao longo de toda coluna d'água.

Ao contrário dos sistemas marinhos, onde os íons cloreto (Cl^-) e sódio (Na^{2+}) são predominantes, nos lagos podem ocorrer elevadas proporções de outros íons como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), bicarbonato (HCO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) (WETZEL, 1983). A água dos lagos pode variar de doce a hipersalina em função de uma série de fatores, dentre os quais se destacam a composição das rochas na área de drenagem e o balanço hidrológico do lago. Variações de salinidade ao longo da coluna d'água de um único lago, por sua vez, dependem de sua profundidade e seu padrão de estratificação e circulação. A salinidade da água condiciona fortemente a abundância e variedade de organismos dos ecossistemas lacustres, observando-se, de modo geral, um decréscimo da produtividade primária com o aumento de salinidade (KATZ, 1995). Em alguns casos, entretanto, organismos adaptados às condições de alta salinidade podem ser favorecidos, como as algas verdes do gênero *Dunaliella*, que produzem “explosões” de produtividade em lagos hipersalinos (KELTS, 1988; KATZ, 1990).

2.1.1 Os principais compartimentos de um Lago e suas comunidades

Os compartimentos de um lago são: região litorânea, região limnética ou pelágica, região profunda e interface água-ar (Figura 2). Esta classificação tem apenas caráter didático uma vez que estes compartimentos não estão isolados dentro do ecossistema aquático, mas sim em constante interação através de trocas de matéria e energia superpondo-se muitas vezes (ESTEVEZ, 1988).

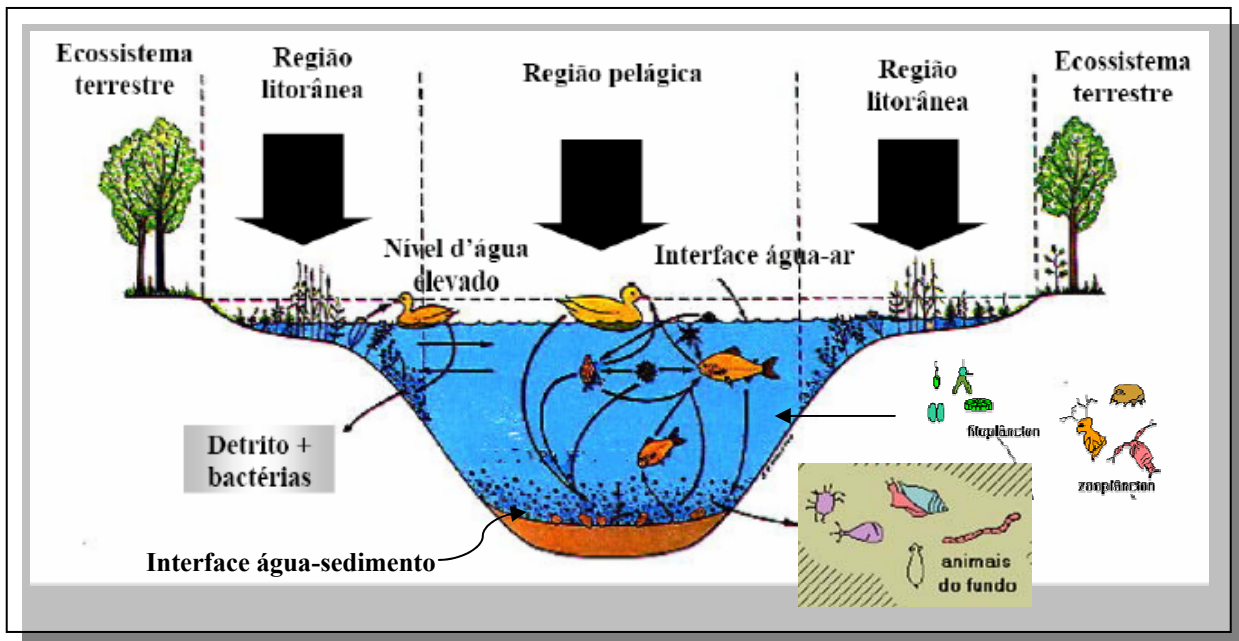


Figura 2. Diferentes Compartimentos de um Ecossistema Lacustre, evidenciando suas Comunidades e Inter-Relações. Fonte: ESTEVES & BARBOSA, 1992.

a) Região Litorânea

A região litorânea corresponde ao compartimento do lago que está em contato direto com o ecossistema terrestre adjacente, sendo, portanto, influenciado diretamente por ele. Pode-se considerar este compartimento uma região de transição (ecótono) entre o ecossistema terrestre e o lacustre. Por esta razão, trata-se de um compartimento com grande número de nichos ecológicos e cadeias alimentares, tanto de herbívora na qual a fonte de energia é a biomassa vegetal viva, como de detrito que tem como fonte de energia a biomassa morta. Pode-se considerar esta última como a principal responsável pelo fluxo de energia neste compartimento, no qual participam inúmeros invertebrados aquáticos.

A região litorânea apresenta todos os níveis tróficos de um ecossistema: produtores primários, consumidores e decompositores. Assim, esta região pode ser considerada como um compartimento “autônomo” dentro do ecossistema aquático. ESTEVES (1988) ressalta

que em muitos ecossistemas lacustres, a região litorânea é pouco desenvolvida ou mesmo ausente, como é o caso da maioria dos lagos de origem vulcânica e barragens.

b) Região Limnética ou Pelágica

Ao contrário da região litorânea, a região limnética é encontrada em quase todos os ecossistemas aquáticos. Suas comunidades características são o plâncton e o nécton. A comunidade planctônica é constituída por bactérias, algas uni e pluricelulares (fitoplâncton) e invertebrados (zooplâncton), que se caracterizam pela capacidade de flutuar na água (ESTEVES, 1988). Certamente a alta viscosidade da água desempenhou importante papel na evolução da comunidade planctônica. Outra comunidade típica da região pelágica é o nécton, que ao contrário do plâncton, possui movimentos próprios, por isso pode ser freqüentemente encontrado na região profunda. Em lagos, esta comunidade é formada quase que exclusivamente por peixes.

c) Região Profunda

Esta região é caracterizada pela ausência de organismos fotoautótróficos, causada pela ausência de luz e por isso é uma região totalmente dependente da produção de matéria orgânica na região litorânea e limnética. Sua comunidade, a bentônica, é formada principalmente por invertebrados aquáticos (ESTEVES, 1988). A diversidade e a densidade populacional dos organismos bentônicos dependem, em primeiro lugar, da quantidade de alimento disponível e da concentração de oxigênio da água.

d) Interface Água-Ar

Segundo ESTEVES (1988), esta região do lago é habitada por duas comunidades: a do nêuston e a do plêuston. A existência destas comunidades se deve a tensão superficial da água. A comunidade de nêuston é formada por organismos microscópicos como bactérias,

fungos e algas, e a plêuston por plantas superiores e animais como, por exemplo, aguapé, alface d'água e inúmeros pequenos animais.

e) Interface Água-Sedimento

Interfaces água-sedimento e sedimento superficial têm um papel importante na estruturação e no funcionamento de numerosos meios aquáticos. Constituem fronteiras onde existe sedimentação contínua de material orgânico e de reciclagem dos nutrientes (CAMOURZE, 1994).

A espessura da camada de sedimento superficial “biologicamente ativa” varia de alguns até dezenas de centímetros, dependendo do material sólido depositado, da turbulência, da atividade dos organismos bentônicos, etc. Na interface dos meios sólidos e líquidos encontra-se freqüentemente uma película, de alguns milímetros até alguns centímetros de espessura, muito rica em matéria orgânica e microrganismos heterótrofos, dando-lhe consistência nefelóide. Daí, sua denominação de camada nefelóide (CAMOURZE, 1994). Esta camada é comumente o local de uma intensa mineralização bacteriana da matéria orgânica.

A interface água-sedimento e o sedimento superficial são geralmente lugares onde a mineralização da matéria orgânica supera a produção. Existem casos mais raros, onde o balanço da atividade biológica bentônica representa uma produção líquida de matéria orgânica (fundos colonizados por macroalgas, macrófitas, por exemplo).

2.1.2 Matéria Orgânica em Lagos

A matéria orgânica (M.O.) presente em sedimentos lacustres constitui usualmente um registro dos processos que ocorrem na coluna d'água e os processos de transporte sofridos pelo material que se deposita. Estudos têm, no entanto, revelado que consideráveis porções de matéria orgânica proveniente de fontes de origem terrestre são transportadas de sua bacia de drenagem até as áreas deposicionais (HEDGES, 1988). Este carbono orgânico de origem alóctone é adicionado à matéria orgânica de origem autóctone, ocasionando um efeito diluidor e de mistura. Este incremento do material terrestre interfere diretamente na interpretação de dados de biomarcadores orgânicos moleculares tanto para a reconstrução de paleoambientes como para a avaliação regional e do ciclo global do carbono.

No ambiente lacustre pode haver mais que 90% de degradação da matéria orgânica entre a superfície do lago e a interface água/sedimento, em contraste com os valores de razão C/N e valores de $\delta^{13}\text{C}$, que se mantêm relativamente invariáveis. Geralmente as fontes de matéria orgânica que estão presentes em sedimentos lacustres apresentam-se sob duas formas: uma como organismos aquáticos e a outra como restos de plantas oriundos das adjacências da bacia. (LALLIER-VERGES *et al.*, 1993, SIFEDDINE, 1991; SIFEDDINE *et al.*, 1994a, b, 1996, 2004).

Diferentes tipos de comunidades que habitam um lago e sua bacia de drenagem produzem uma matéria orgânica com composições bioquímicas distintas. Mudanças na estrutura das comunidades desta biota acarretam variações nas quantidades e tipos de materiais orgânicos depositados em diferentes escalas de tempo desde a formação do lago.

Na coluna d'água, durante o processo de deposição no fundo do lago, a matéria orgânica é sujeita ao retrabalhamento de microorganismos resultando em alterações de sua composição original. O grau de alteração fornece uma informação sobre o passado ambiental do lago, por exemplo, sobre a profundidade da zona de mistura durante o processo de sedimentação.

Detritos particulados oriundos de plantas aquáticas e terrestres presentes na bacia de drenagem representam fontes primárias de matéria orgânica depositada nos sedimentos de fundo (ESTEVEES, 1988).

As plantas podem ser divididas em dois grupos partir da presença ou não de sistema vascular:

- (1) plantas não vasculares, como as algas;
- (2) plantas vasculares, que apresentam os tecidos com celulose, como as gramíneas, arbustos e árvores.

As plantas vasculares habitam ambientes terrestres e partes rasas dos lagos (macrófitas aquáticas flutuantes, submersas e enraizadas). A contribuição destes dois grupos de plantas é extremamente influenciada pela geomorfologia do lago e topografia da bacia de drenagem.

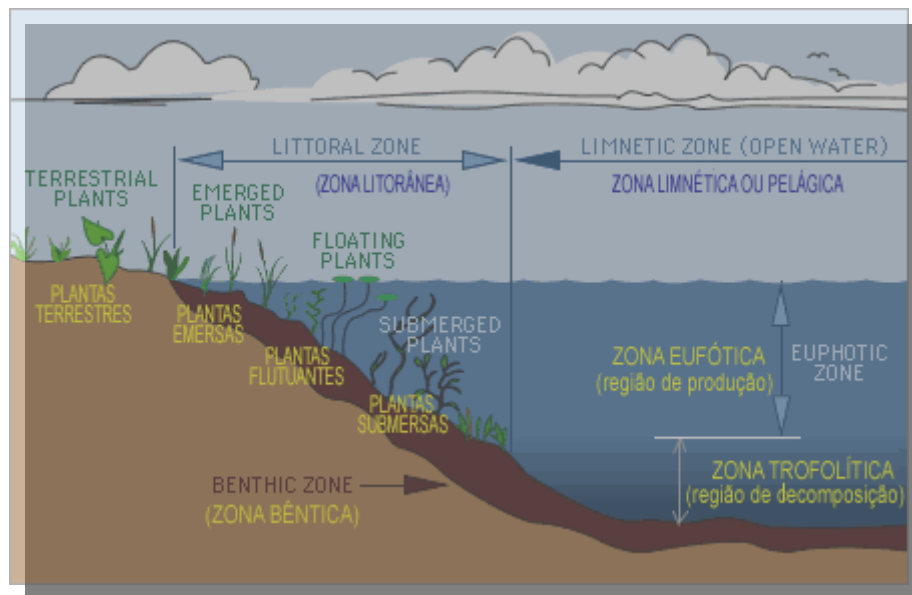


Figura 3. Tipos de plantas presentes dentro e fora do Lago. Fonte: www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/bio.htm.

Para investigações locais de paleovegetações e reconstrução de paleoclimas têm sido utilizados como ferramentas a análise de palinomorfos (polens e esporos), diatomáceas, isótopos, composição elementar do carbono e nitrogênio e os biomarcadores em sedimentos de lagos (MEYERS, 1994; HU *et al.*, 1999; FILLEY *et al.*, 2001). Entretanto, análises de pólen encontram algumas dificuldades na separação entre as fontes locais das fontes regionais de plantas e na determinação do tamanho da população local devido à produção, migração, e retrabalhamento do pólen de diferentes espécies sob diferentes taxas. A grande heterogeneidade de vegetais numa pequena escala de variações de valores isotópicos conduz a uma menor eficiência na identificação de mudanças na vegetação em regiões tropicais (TAREQ *et al.*, 2004).

No entanto, nenhuma dessas ferramentas fornece isoladamente informações conclusivas a respeito da origem do material num ambiente estudado. Elas devem ser avaliadas em conjunto respeitando sempre os limites temporais e/ou espaciais de cada indicador, possibilitando uma melhor compreensão das mudanças paleoambientais.

2.2 Indicadores Paleolimnológicos

Sedimentos lacustres recebem matéria orgânica de fontes autóctones (ambiente interno do lago) e alóctones. Desta forma, a composição da matéria orgânica de um lago inclui uma grande variedade de indicadores elementares, isotópicos e moleculares, os quais podem ser usados para reconstruir o ambiente do lago, assim como o seu entorno (HAYES, 1993; MEYERS, 1994, 1997, 2003; SIFEDDINE *et al.*, 2001, 2003, 2004).

Assim sendo, os sedimentos lacustres são importantes fontes para se documentar mudanças Paleambientais, pois geralmente apresentam alta resolução temporal para altas taxas de sedimentação. Em contraste as regiões de alta latitude, que recebeu pouca ou quase nenhuma entrada de matéria orgânica durante intervalos glaciais, as regiões tropicais foram beneficiadas por um clima mais favorável nesse período, o que propiciou um registro mais contínuo de mudança vegetacional nas áreas úmidas (JACOB *et al.*, 2004).

Na maioria dos casos, a análise da composição da matéria orgânica sedimentar nos fornece informações gerais de difícil interpretação. Isto ocorre devido à heterogeneidade e aos níveis diferenciados de preservação dos compostos formadores da matéria orgânica, originários dos mais diferentes tipos de fontes (HAYES, 1993; MEYERS, 2003). Apesar desta dificuldade, a matéria orgânica sedimentar guarda informações paleoambientais fundamentais sobre a origem e variações do lago (LALLIER-VERGES *et al.*, 1993, SIFEDDINE, 1991; SIFEDDINE *et al.*, 1994a, b, 1996, 2004).

2.2.1 Carbono Orgânico Total (COT) da Matéria Orgânica Sedimentar

A concentração de COT é um indicador fundamental na descrição da abundância da matéria orgânica nos sedimentos. Geralmente a matéria orgânica contém aproximadamente 50% de carbono, ou seja, a concentração da matéria orgânica no sedimento é equivalente ao dobro do valor de COT. Concentrações de COT são influenciadas tanto pela produção inicial da biomassa quanto pelo grau de degradação sofrida. É comum a concentração de COT do sedimento variar muito de um lugar para outro dentro de um mesmo lago (MEYERS, 2003).

Há uma relação entre as fontes orgânicas de um sedimento e os minerais (detriticos-quartzo, caulinita, etc...). As camadas nas quais a porcentagem de carbono orgânico total é baixa são as que apresentam maior erosão (SIFEDDINE *et al.*, 1994a, 2001).

2.2.2 Razão C/N da Matéria Orgânica Sedimentar

Os valores da razão C/N de sedimentos lacustres podem ser usados para distinguir os dois principais tipos de matéria orgânica:

- (a) sem estrutura celulósica, originária de algas e fitoplâncton, com razões entre 4 e 10,
- (b) com estrutura celulósica, produzidas por plantas terrestres, apresentando razões ≥ 20 (MEYERS, 1994).

Os valores da razão C/N algumas vezes podem inconsistentes na indicação da origem da matéria orgânica sedimentar. O problema mais comum ocorre devido às medidas de carbono e nitrogênio que permanecem nas amostras de sedimento após a remoção de carbonatos e, deste modo, um valor de nitrogênio residual que combina tanto o nitrogênio orgânico quanto o inorgânico. Na maioria dos sedimentos as concentrações de nitrogênio inorgânico são menores quando comparadas às de nitrogênio orgânico.

Sedimentos que têm baixa concentração de matéria orgânica ($COT < 0,3\%$) podem algumas vezes apresentar o nitrogênio inorgânico como uma grande fração do nitrogênio residual e, desta forma, o C/N baseado no nitrogênio residual pode ser alterado. Como a maioria dos sedimentos lacustres contém 1% ou mais de COT, os valores da razão C/N são normalmente indicadores confiáveis das fontes de matéria orgânica em reconstrução paleolimnológica (MEYERS, 2003).

2.2.3 Composição Isotópica de Carbono

O carbono possui naturalmente dois isótopos estáveis, o ^{13}C e o ^{12}C . Aproximadamente 98,89% de todo o carbono presente na natureza apresenta-se sob a forma de ^{12}C e somente 1,11%, na forma de ^{13}C . A razão entre estes dois isótopos ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) em materiais naturais varia muito pouco em torno de seus valores médios, como resultado do fracionamento isotópico durante processos físicos, biológicos e químicos. Esta variação isotópica é relativamente pequena nas plantas e na matéria orgânica, com materiais mais enriquecidos (os que apresentam valores mais altos de ^{13}C) diferindo dos menos enriquecidos, ou mais empobrecidos (valores mais baixos de ^{13}C), em aproximadamente 2‰ ou 20 partes por mil (‰) (BOUTTON, 1996a; MEYERS, 2003).

O uso desses isótopos em estudos ambientais baseia-se no fato de que a composição isotópica das substâncias naturais varia de forma previsível, conforme a ciclicidade do elemento pela natureza. Assim, é possível se avaliar a contribuição relativa das diferentes fontes incorporadas à matéria orgânica de um ambiente e inferir os possíveis efeitos

ambientais, naturais ou não, que levaram as variações nos valores de ^{13}C e ^{12}C (BOUTTON, 1996a).

A utilização dos isótopos estáveis em amostras ambientais é realizada através da determinação da composição isotópica no material em estudo e nas suas possíveis fontes. A composição isotópica do carbono é comumente expressa pela relação entre a concentração de átomos de ^{13}C sobre a concentração de átomos de ^{12}C presentes em uma amostra qualquer. Como esta relação é muito pequena, por facilidade foi criada a notação “ δ ”, expressa por mil (‰), que é definida pela equação:

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{Amostra}} - R_{\text{Padrão}}) / R_{\text{Padrão}} * 1000 \quad (1)$$

onde,

R_{Amostra} é a relação isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra

$R_{\text{Padrão}}$ é a relação isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do padrão

O padrão universalmente considerado é o PDB (*Pee Dee Belemnite*), distribuído pelo NBS (*National Bureau of Standards*) com um conteúdo de ^{13}C determinado por CRAIG (1957) igual a $\delta^{13}\text{C}_{\text{NBS-20/PDB}} = -1,06$. Como o material biológico tem uma relação isotópica menor que a relação isotópica do padrão, o valor de “ δ ” torna-se negativo.

Todas as plantas discriminam contra o $^{13}\text{CO}_2$ durante a fotossíntese como resultado das propriedades bioquímicas das enzimas fixadoras de carbono primário e das limitações para a difusão do CO_2 na folha, mas a extensão desta discriminação é uma função do tipo de ciclo fotossintético (O’LEARY, 1988).

2.2.3.1 Fracionamento isotópico do carbono pelas plantas

A discriminação isotópica das plantas com respeito ao CO₂ durante o processo de fotossíntese deve-se às propriedades bioquímicas das enzimas primárias que fixam carbono e ao processo de difusão que controla a entrada de CO₂ às folhas. Entretanto, a extensão dessa discriminação é variável pela existência de três tipos diferentes de ciclos fotossintéticos (C3, C4 e CAM, metabolismo do ácido crassuláceo) entre as plantas terrestres, cada uma com seu próprio processo de discriminação. Estas diferenças isotópicas naturais permitem que o carbono derivado de cada ciclo fotossintético seja localizado no reservatório da matéria orgânica do solo. Devido a pequena troca no valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ das plantas durante sua decomposição, o $\delta^{13}\text{C}$ do carbono orgânico do solo integra a contribuição relativa dos diferentes ciclos fotossintéticos para o reservatório do carbono orgânico do solo. Como resultado, o $\delta^{13}\text{C}$ do carbono orgânico do solo pode ser utilizado para documentar troca de vegetação em solos modernos e paleosolos (ORTIZ *et al.*, 2004).

2.2.3.1.1 Fracionamento pelas plantas C3

Plantas com ciclo fotossintético C3 reduzem o CO₂ a fosfoglicerato, um composto com 3 carbonos, via enzima ribulose bifosfato carboxilase/oxigenase. Aproximadamente 85% de todas as espécies de plantas possuem o ciclo C3 e espécies C3 são dominantes na maioria dos ecossistemas das regiões boreais aos trópicos. Plantas com ciclo C3 têm valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de aproximadamente -32‰ a -22‰ com uma média de -27‰ (BOUTTON, 1991, 1996a; BOUTTON *et al.*, 1998).

2.2.3.1.2 Fracionamento pelas plantas C4

Em contraste às espécies C3, as espécies C4 compreendem só 5% de todas as espécies de plantas. Pertencem a somente 18 famílias de plantas e são restritas a distribuição geográfica. Cerca de metade de todas as espécies C4 são gramíneas de origem tropical e subtropical e todas áreas de vegetação C4 (pastagens, savanas, pântanos salinos) são dominados por gramíneas (EHLERINGER *et al.*, 1991). Aproximadamente 17% da

superfície terrestre são cobertas por plantas C4 e elas são responsáveis por 20-30% da fotossíntese total do globo. A distribuição geográfica e a produtividade relativa de gramíneas C4 estão fortemente correlacionadas com temperatura, embora a distribuição sazonal e quantidade de precipitação também parecem ter alguma importância (SMITH et al., 1979; OSMOND et al., 1982).

As plantas C4 reduzem o CO₂ a ácido aspártico ou málico, compostos por 4 carbonos, via enzima carboxilase fosfoenolpiruvato (PEP). Plantas com ciclo C4 discriminam menos contra ¹³CO₂ durante a fotossíntese e, portanto, tem valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ maiores do que plantas C3. Plantas C4 apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de aproximadamente -17‰ a -9‰, com uma média de -13‰. Assim, os intervalos de valores não se superpõem e os dois grupos diferem em média de cerca de 14‰ (BOUTTON, 1991, 1996a; BOUTTON *et al.*, 1998).

2.2.3.1.3 Fracionamento pelas plantas CAM

As espécies CAM compreendem aproximadamente 10% de todas as espécies de plantas e ocorrem dentro de no mínimo 30 famílias de plantas (ex. Cactaceae, Euphorbiaceae, Bromeliaceae) e são usualmente plantas suculentas. Plantas CAM apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ no intervalo de -28‰ a -10‰, dependendo das condições ambientais (BOUTTON, 1991, 1996a; BOUTTON *et al.*, 1998).

2.2.3.2 $\delta^{13}\text{C}$ da Matéria Orgânica Sedimentar

A composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) da matéria orgânica de sedimentos lacustres pode refletir mudanças nos tipos de vegetais contidos na matéria orgânica (por exemplo, plantas C3 e C4), assim como mudanças referentes à abundância de organismos aquáticos (por exemplo, fitoplâncton), os quais possuem sinais isotópicos similares (MEYERS, 1997). Durante a fotossíntese, o fitoplâncton utiliza preferencialmente o isótopo ¹²C, apresentando valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno -20‰ (MEYERS, 2003).

MEYERS (1994), assumindo que a matéria orgânica dos sedimentos lacustres discrimina o ^{13}C durante o processo fotossintético, refletindo suas características metabólicas e ambientais, adotou valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -20‰ a -30‰ para plantas do ciclo C3. A variação da composição isotópica para o ciclo C4 é de -12‰ a -8‰ e a do ciclo CAM de -20‰ a -10‰. Os valores de C/N e de $\delta^{13}\text{C}$ preservam o sinal da matéria orgânica sedimentar inicial, independentemente da idade do material em questão. Segundo MEYERS (1994), a relação entre C/N e $\delta^{13}\text{C}$ auxilia na determinação das variações entre as fontes de carbono autóctones e alóctones, assim como as mudanças de vegetação registradas na matéria orgânica sedimentar dos depósitos lacustres (Figura 4).

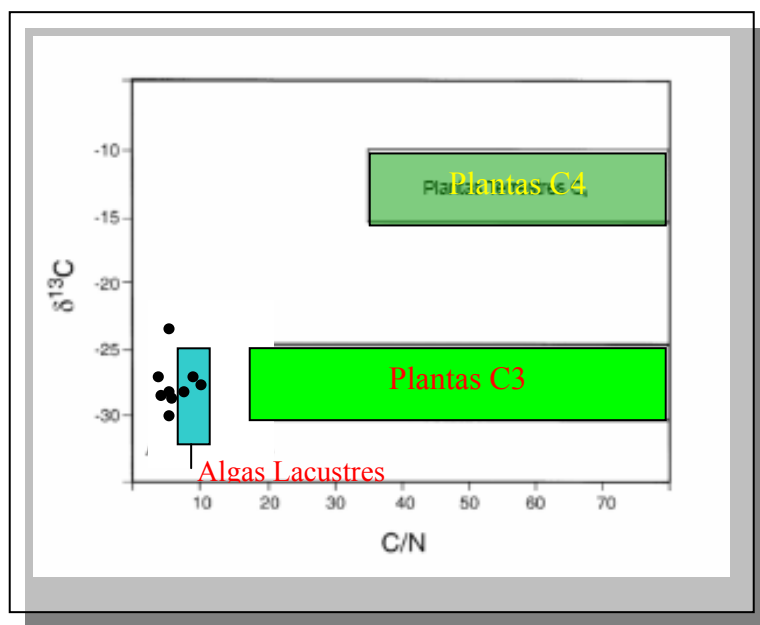


Figura 4. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N de fontes de matéria orgânica de sedimentos lacustres. Dados mostram o predomínio de matéria orgânica composta por algas em sedimentos do Lago Ontário (modificado de MEYERS, 2003).

2.2.3.3 $\delta^{13}\text{C}$ de Compostos Específicos

A composição isotópica de compostos específicos isolados a partir de moléculas que constituem a matéria orgânica sedimentar é útil em estudos paleolimnológicos. Em particular, a análise de isótopo de carbono de biomarcadores individuais fornece uma poderosa fonte de informação paleoambiental a qual complementa os valores $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica sedimentar. A Cromatografia Gasosa acoplada a forno de combustão e a Espectrômetro de Massas com detecção por razão isotópica (CG/C/EMRI) tornou-se método de escolha para determinar a origem de um determinado composto, explorar efeitos da diagênese e para reconstrução do cenário paleodeposicional, de maneira que nem a caracterização da matéria orgânica sedimentar nem as análises tradicionais de biomarcadores podem fornecer. Esta análise tem provado ser particularmente útil para identificar a origem da matéria orgânica nos casos onde diversas fontes são possíveis (MEYERS, 2003).

2.2.4 Marcadores Biológicos

Biomarcadores são compostos orgânicos presentes em fósseis geoquímicos e sedimentos de várias idades geológicas e são derivados de restos de microrganismos e plantas. Os geoquímicos denominam estes compostos de “fósseis químicos”: moléculas orgânicas que permanecem inalteradas ou sofrem pequenas mudanças em sua estrutura básica, chamada de esqueleto molecular. Estes marcadores biológicos ou fósseis geoquímicos ocorrem como misturas complexas em sedimentos e no petróleo (EGLINTON & CALVIN, 1967).

O conteúdo orgânico de um sedimento consiste de variadas proporções dos componentes dos organismos, que podem ser de origem terrestre ou marinha, que sofreram transformações químicas enquanto o sedimento era depositado e compactado. As principais transformações são a redução (remoção de oxigênio e adição de hidrogênio nas moléculas) e a descarboxilação (remoção do radical carboxila - COOH). Compostos insaturados sofrem estes tipos de reações e se combinam para formar um material insolúvel e amorfo conhecido como querogênio. Outras mudanças químicas ocorrem com o passar do tempo e estão relacionadas com a temperatura a qual as rochas são aquecidas por processos geológicos (EGLINTON & CALVIN, 1967). Como são moléculas resistentes aos processos diagenéticos, suas estruturas moleculares podem ser correlacionadas a precursores, como as estruturas dos lipídios precursores sintetizados por organismos vivos presentes em diversos ambientes deposicionais (Figura 5). Através das concentrações de alguns grupos de biomarcadores, é possível estabelecer a origem deposicional dos sedimentos em que eles estão contidos. Assim, grupos específicos de moléculas biomarcadoras, só estariam presentes em condições ambientais específicas.

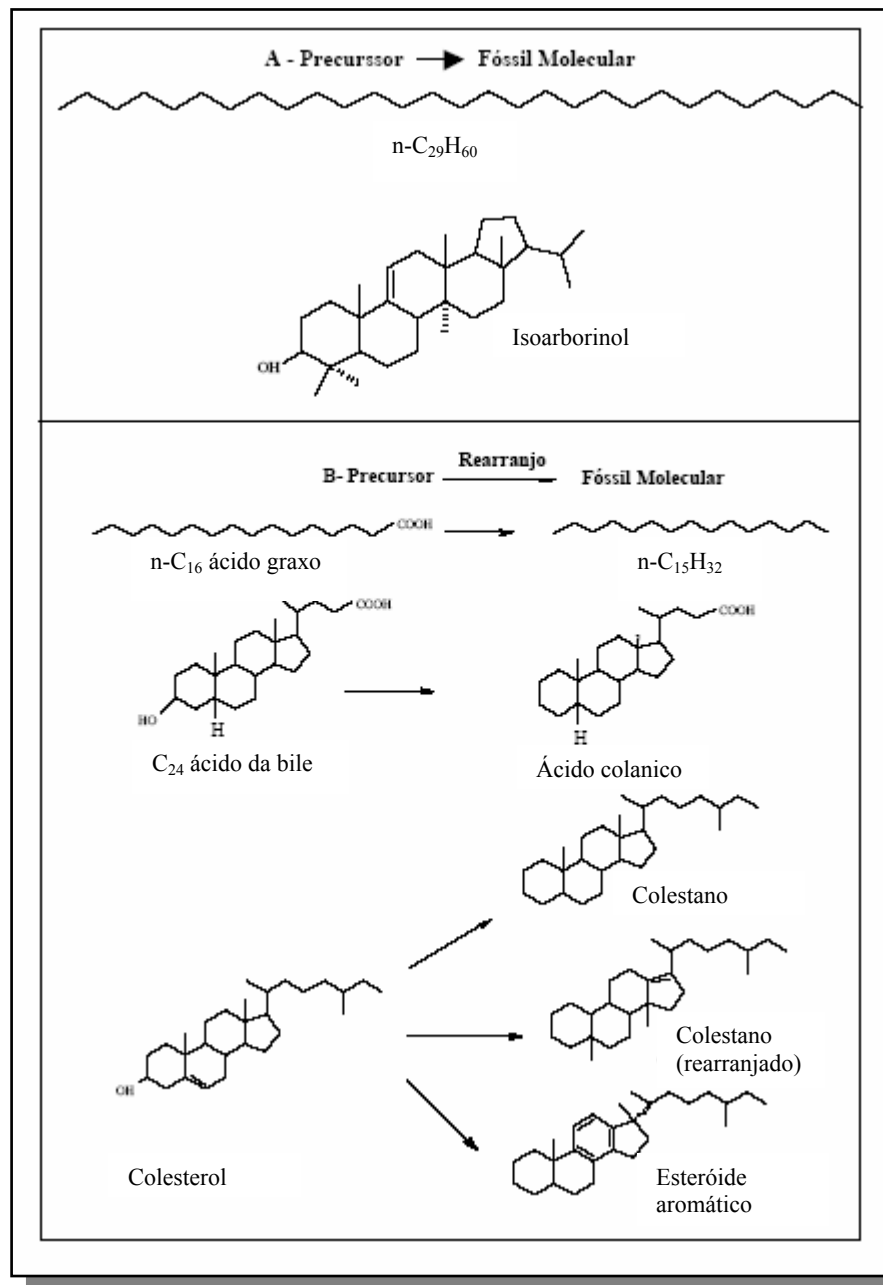


Figura 5. Exemplos de biomarcadores. A - moléculas de origem biológica sem alterações químicas; B- moléculas biomarcadoras com poucas modificações (modificado de TISSOT & WELT, 1984).

Cada molécula pode ter origem terrestre (principalmente plantas), marinho pelágico (principalmente plâncton), marinho bentônico (algas, bactérias e outros microrganismos),

ou ainda organismos lacustres. Estas correlações só são possíveis devido a pequenas modificações sofridas pelas moléculas precursoras durante o processo diagenético (TISSOT & WELT, 1984).

2.2.4.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos são uma classe de compostos que apresentam uma boa estabilidade química em água e sedimentos e têm sido muito usados como biomarcadores e indicadores de poluição de petróleo. Existem várias fontes desses compostos e sua distribuição varia muito de uma área para outra. As principais fontes biológicas incluem plantas terrestres, bactérias, microalgas e macroalgas, além de animais (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

2.2.4.1.1 n-Alcanos

Os alcanos normais são hidrocarbonetos saturados acíclicos, cuja cadeia é uma sucessão de átomos de carbono, unidos por ligações simples sem ramificações. São usados como biomarcadores devido à sua abundância e facilidade de detecção por cromatografia gasosa. Sua distribuição abrange os compostos de baixa massa molecular podendo ser importante como parâmetro ambiental, uma vez que podem fornecer indícios sobre sua origem biológica (MEYERS & ISHIWATARI, 1993a; 1993b).

Devido a sua baixa susceptibilidade a degradação microbial em relação a outros tipos de matéria orgânica, os n-alcanos são geralmente registros robustos de origem da matéria orgânica em sedimentos lacustres. São também de fácil detecção e sua distribuição na amostra fornece importantes informações acerca da origem e do estado de evolução térmica da matéria precursora (MEYERS, 2003).

A distribuição dos *n*-alcanos pode ser unimodal, bimodal ou polimodal e normalmente com uma preferência ímpares/pares ou pares/ímpares de número de carbonos. A composição de hidrocarbonetos de muitas algas e bactérias fotossintéticas é dominada pelo *n*-alcano C₁₇ (CRANWELL *et al.*, 1987).

A matéria orgânica produzida em alguns lagos é dominada por macrófitas submersas e flutuantes e a distribuição de *n*-alcanos nestas plantas vasculares não emergentes geralmente tem máximo em C₂₁, C₂₃ e C₂₅ (CRANWELL, 1984; FICKEN *et al.*, 2000). Planta vascular terrestre ou em volta do lago contém grande proporção dos *n*-alcanos C₂₇, C₂₉ e C₃₁ nas ceras cuticulares (CRANWELL, 1973; RIELEY *et al.*, 1991). A abundância destes reflete a quantidade de matéria orgânica transportada da parte terrestre para o lago. Além disso fornece um registro dos tipos de plantas que povoam *watershed*. Em *watershed* onde gramas predominam, *n*-C₃₁ é o mais abundante, enquanto que *n*-C₂₇ e *n*-C₂₉ são mais abundantes em sedimentos lacustres onde árvores predominam (CRANWELL, 1973). A distribuição de *n*-alcanos em macrófitas emergentes é dominada por *n*-alcanos de cadeias longas, tipicamente de plantas vasculares terrestres (C₂₇, C₂₉ e C₃₁) (FICKEN *et al.*, 2000). Com isto, a abundância relativa tem sido usada para justificar contribuição de algas e plantas terrestres em sedimentos, respectivamente (ZEGOUAGH, 1998).

2.2.4.1.1.1 Índice de Preferência do Carbono (ICP)

O índice de preferência de carbono (IPC) (equação 2), determinado com base nas abundâncias de *n*-alcanos pares e ímpares, foi introduzido há mais de 40 anos (BRAY & EVANS, 1961) e, desde então, tem sido extensivamente usado para estimar a contribuição de plantas terrestres em uma grande variedade de ambientes (VENKATESAN *et al.*, 1987; HOSTETTLER *et al.*, 1999).

Este índice é dado pela expressão:

$$\text{IPC} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right\} \quad (2)$$

Os valores de IPC maiores que 1 indicam a predominância de contribuição de plantas vasculares; valores em torno de 1 indicam geralmente contribuição de microrganismos, matéria orgânica reciclada e ou contaminação petrogênica (BOULOUBASSI, 1990).

2..2.4.1.1.2 Razão entre o material Terrígeno e Aquático (RTA)

Outro índice utilizado para averiguação da fonte de hidrocarbonetos é o RTA (razão entre o material terrígeno e aquático) (equação 3), proposto por BOURBONNIERE & MEYERS (1996).

Este índice é calculado pela equação:

$$RTA = \left(\frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \right) \quad (3)$$

Quando fontes aquáticas predominam a razão terrestre/aquático decresce para < 1. Consequentemente, valores maiores do que um indicam aumento de fontes terrestres. Contribuições de matéria orgânica tipicamente terrestre contêm maior proporção de *n*-alcanos que de algas aquáticas (MEYERS & ISHIWATARI, 1993b). Entretanto, a razão é válida para identificar a contribuição relativa da matéria orgânica da flora terrestre e da flora do lago.

Os *n*-alcanos são facilmente detectados por CG/DIC e CG/EM, e neste último eles podem ser monitorados através do cromatograma de massa *m/z* 85. Seus espectros de massas apresentam como característica a ocorrência de grupos de picos espaçados de 14 unidades de massa (CH₂), onde os picos correspondentes às espécies C_nH_{2n+1} são os mais

abundantes. Em um grupo de íons relativos a espécies homólogas, as abundâncias diminuem gradualmente com o aumento das massas e assim, de um modo geral, esses compostos apresentam íons moleculares pouco abundantes.

2.2.4.2 Terpanos Pentacíclicos

Constituem, certamente, a classe de biomarcadores mais estudada e utilizada, dentre os biomarcadores cíclicos (PHILP, 1985). A existência de um grande número de centros quirais em suas moléculas confere a estes compostos uma grande potencialidade para formarem derivados com diferentes estereoquímicas, cujas abundâncias relativas podem ser utilizadas como parâmetros indicativos de ambiente deposicional e/ou de estágio de maturação e/ou nível de biodegradação.

2.2.4.2.1 Hopanóides

O hopano e demais pentacíclicos hopanóides, se encontram vastamente distribuídos em amostras geoquímicas, inclusive naquelas submetidas a processos de biodegradação. Eles constituem um dos grupos de biomarcadores mais utilizados na caracterização de petróleo e sedimentos. OURISSON *et al.* (1982), mencionaram que mais de 150 derivados de hopano já foram isolados de diversos tipos de matéria orgânica sedimentar. Eles ocorrem comumente como C₂₇ ou na faixa de C₂₉ a C₃₅, embora já tenham sido encontrados derivados de hopano de massas moleculares mais altas, acima de C₄₅. Esses compostos são derivados de lipídios bacterianos, particularmente do C₃₅ bacteriohopanotetrol (INNES *et al.*, 1997;1998).

O hopano C₃₀ e seus homólogos ocorrem com três diferentes estereoquímicas em relação aos carbonos C-17 e C-21:

- configuração 17β(H), 21β(H), chamada “ββ”;
- configuração 17α (H), 21β(H), chamada “αβ”;
- configuração 17β(H), 21α (H), chamada de “βα”.

A configuração biológica “ββ” é termicamente instável e, no processo de diagênese, é convertida nas configurações “αβ” e “βα”, não sendo, portanto, encontrada em óleos, a menos que estejam contaminados com matéria orgânica sedimentar imatura. A configuração “αβ” é a mais estável termodinamicamente e a configuração “βα”, que caracteriza os moretanos, apresenta estabilidade intermediária. A variação nas concentrações relativas destes isômeros também é atribuída a um processo de degradação seletiva destes compostos (MELLO, 1988; PETERS & MOLDOWAN, 1993, 2005a e b).

Os homohopanos contêm mais um centro quiral, o C-22. A configuração biológica é 22 R e com a maturação ela é convertida a 22 S, até atingir um equilíbrio na abundância relativa 22S/22R, em torno de 60/40 para os αβ-hopanos (Figura 6) (PETERS & MOLDOWAN, 1993, 2005a e b).

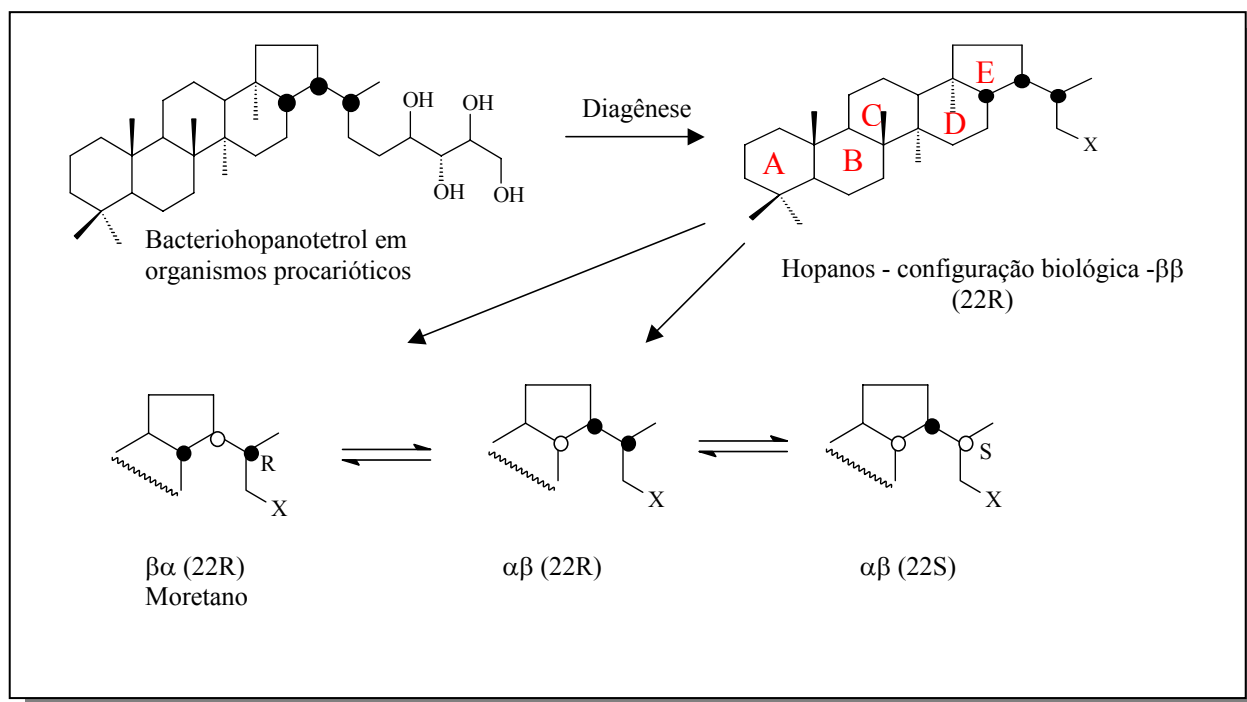


Figura 6. Transformações diagenéticas do bacteriohopanotetrol (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

O hopano e os hopanóides apresentam em seus espectros de massas cinco íons característicos: o íon molecular (M^+); o íon correspondente à perda de metila ($M - 15$); o

íon correspondente à perda da cadeia lateral em C-21; o íon correspondente ao fragmento constituído pelos anéis A e B com suas respectivas metilas (fragmento AB) e o íon correspondente ao fragmento constituído pelos anéis D e E com suas metilas e a cadeia lateral em C-21 (fragmento DE). No $\alpha\beta$ -hopano e no moretano estes dois últimos fragmentos (AB e DE) apresentam o mesmo valor de m/z e, portanto, contribuem para a formação de um único pico (m/z 191), que para ambos os compostos, vem a ser o pico base (Figura 7).

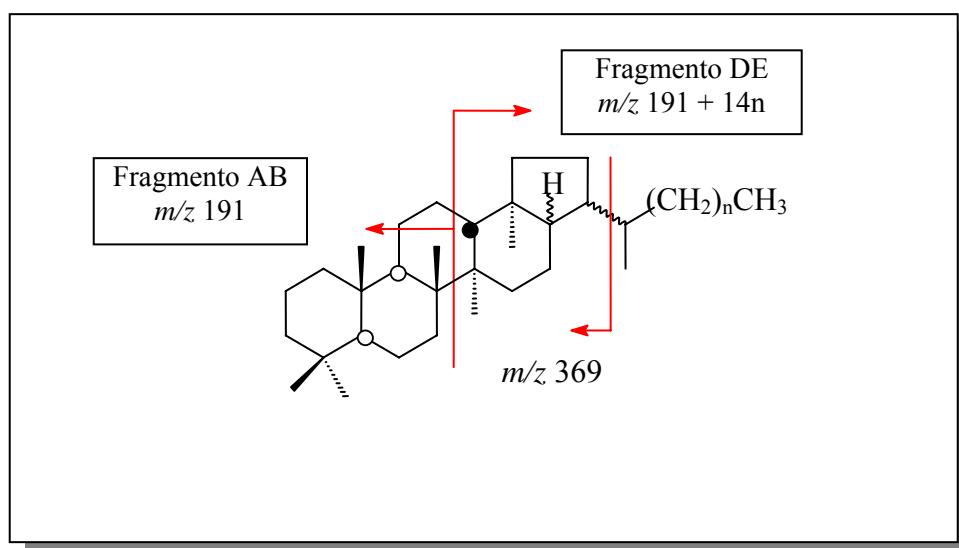


Figura 7. Principais fragmentos de hopanos e homólogos.

2.2.4.3 Esteróis

Esteróis e seus derivados constituintes ubíquos de todos os organismos vivos são, portanto, importantes biomarcadores geoquímicos. Estes compostos são biosintetizados em uma grande variedade estrutural, apresentam como importante característica a presença de grupos metílicos nos C-4 e C-14 e dupla ligação no anel e cadeia lateral. Sua classificação é baseada principalmente pela presença de diferentes grupos funcionais em sua estrutura (Figura 8) (VOLKMAN, 2005).

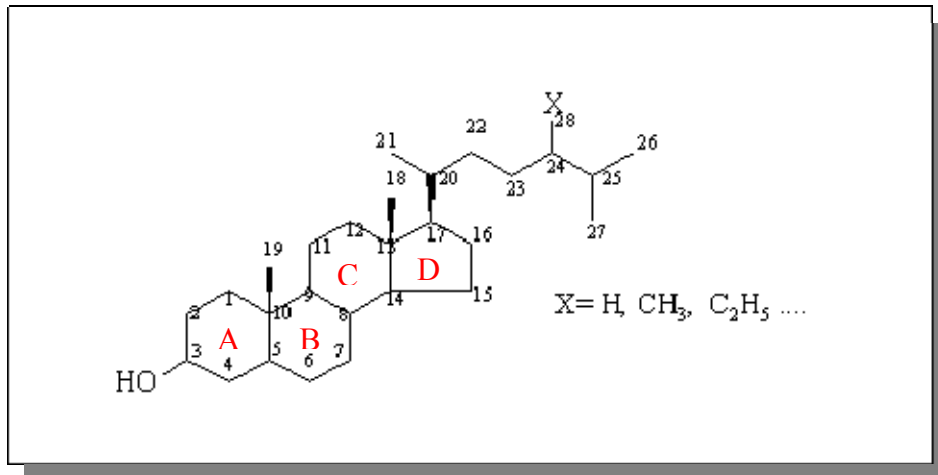


Figura 8. Estrutura básica dos esteróis.

Animais e fungos ciclizam o oxidoesqualeno a lanosterol, como o primeiro intermediário cíclico da biossíntese dos esteróis, enquanto que plantas microalgas e protozoa convertem o mesmo substrato a cicloartenol (Figura 9).

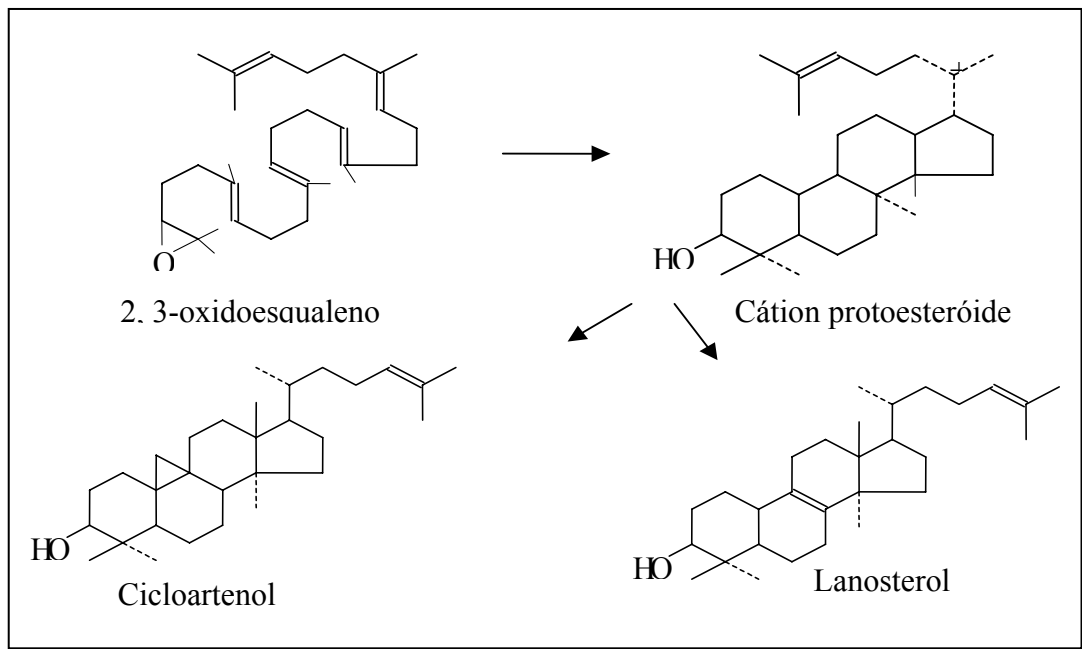


Figura 9. Biossíntese do esterol (adaptado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os esteróis têm sido usados para distinguir a contribuição marinha ou continental da matéria orgânica sedimentar (VOLKMAN, 1986). Como os outros lipídeos, os esteróis são bem preservados em ambientes sedimentares. Em sua distribuição no plâncton observam-se os esteróis C₂₇ e C₂₈ como os mais abundantes. O dinosterol é sintetizado por dinoflagelados. Os maiores constituintes de plantas superiores são os esteróis C₂₉, o β -sitosterol (24-etil-coleste-5-en-3 β -ol) e o estigmasterol (24-etil-coleste-5,22E-dien-3 β -ol) (VOLKMAN, 2005).

Os esteróides fósseis, juntamente com os hopanóides discutidos anteriormente, são os biomarcadores policíclicos mais freqüentemente encontrados em sedimentos. Diferentemente dos hopanos, entretanto, cujos possíveis precursores se apresentam na biota terrestre em número bastante limitado, os esteranos podem ser originários da grande variedade de compostos esteroidais existentes na natureza (VOLKMAN, 1986)

Capítulo 3: Área de Estudo

3.1 Localização e descrição climática

O Lago Mar Chiquita é um lago fechado de água salgada localizada na província de Córdoba, na Argentina Central e é atualmente o maior lago salino da América do Sul (6000 km²). Devido à grande variabilidade de seus ciclos hidrológicos, a superfície e o nível das águas do lago apresentam grandes flutuações gerando períodos de baixo nível e de alto nível. Essas flutuações no nível das águas também levam a grande variação da salinidade. O Lago Mar Chiquita é localizado em uma depressão tectônica, que é um lugar ideal para recuperar registros climáticos por um longo período para esta região da América do Sul (PIOVANO *et al.*, 2002; 2004).

É alimentado pelos três maiores rios da Argentina (rios Suquia, Xanaes e Dulce) e recebe uma grande quantidade de águas subterrâneas. O principal é o Rio Dulce com descarga anual de 3,0 km³, enquanto que o Rio Suquia e Xanaes tem uma descarga anual total de 0,7 km³. A temperatura média durante o verão (dezembro, janeiro e fevereiro) é 24,5 °C e 11,5 °C no inverno (junho, julho e agosto) e a precipitação pluviométrica anual varia de 303 a 1074mm.ano⁻¹ que por sua vez define períodos secos e chuvosos (PIOVANO *et al.*, 2002; 2004).

Dados históricos e instrumentais mostraram que durante intervalos secos, a superfície do Lago foi reduzida a 1.000 km², e que no período úmido, o Lago cobre uma área de até 6.000 km². Atualmente apresenta 120 km de comprimento, 80 km de largura e 10 m de profundidade máxima (Figura 10) (PIOVANO *et al.*, 2002; 2004).

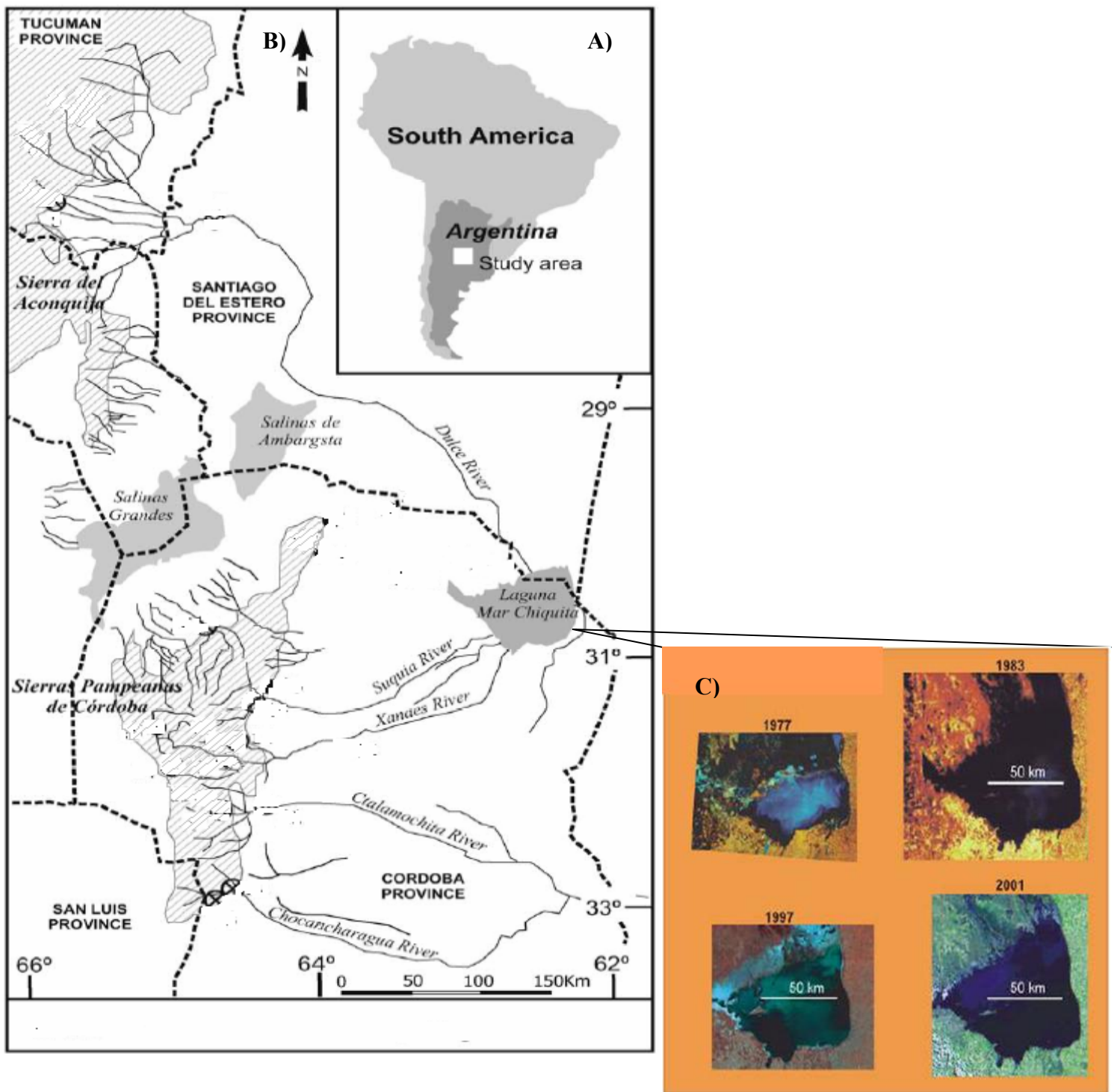


Figura 10. a) Mapa geográfico da América do Sul mostrando a localização do Lago Mar Chiquita, b) Detalhe da bacia de drenagem, c) imagem de satélite do Lago em diferentes anos (www.coae.ar).

3.2 Fontes de informações climáticas do século XX

O registro instrumental das flutuações do nível das águas do Lago e os dados históricos constituem fontes de informação de grande importância. A curva foi construída utilizando informações históricas do período 1890-1967 e informações instrumentais desde 1967. Os níveis baixos e altos das águas do Lago definem-se quando o nível se encontra respectivamente abaixo e acima de 66,5 m do mar, que coincide com a linha da costa durante 1977.

Em geral, os primeiros 75 anos do século XX são caracterizados por níveis baixos das águas do Lago, com salinidade até 360 g/L em 1911 A.D., 251 g/L em 1951 A.D. e 270 g/L em 1970 A.D. (PIOVANO *et al.*, 2002). Neste período ocorreram pulsos curtos de ascensões do nível do Lago em 1915 A.D., entre 1931-1935 A.D., bem como durante 1959-1961 A.D. Em 1972, o nível do Lago começa a aumentar e em 1977 A.D. começa uma fase de nível alto, caracterizada por baixas salinidades (Figura 11) (p.ex., 29 gL⁻¹ em 1986 e 35 gL⁻¹ em 1989) (MARTINEZ, 1991).

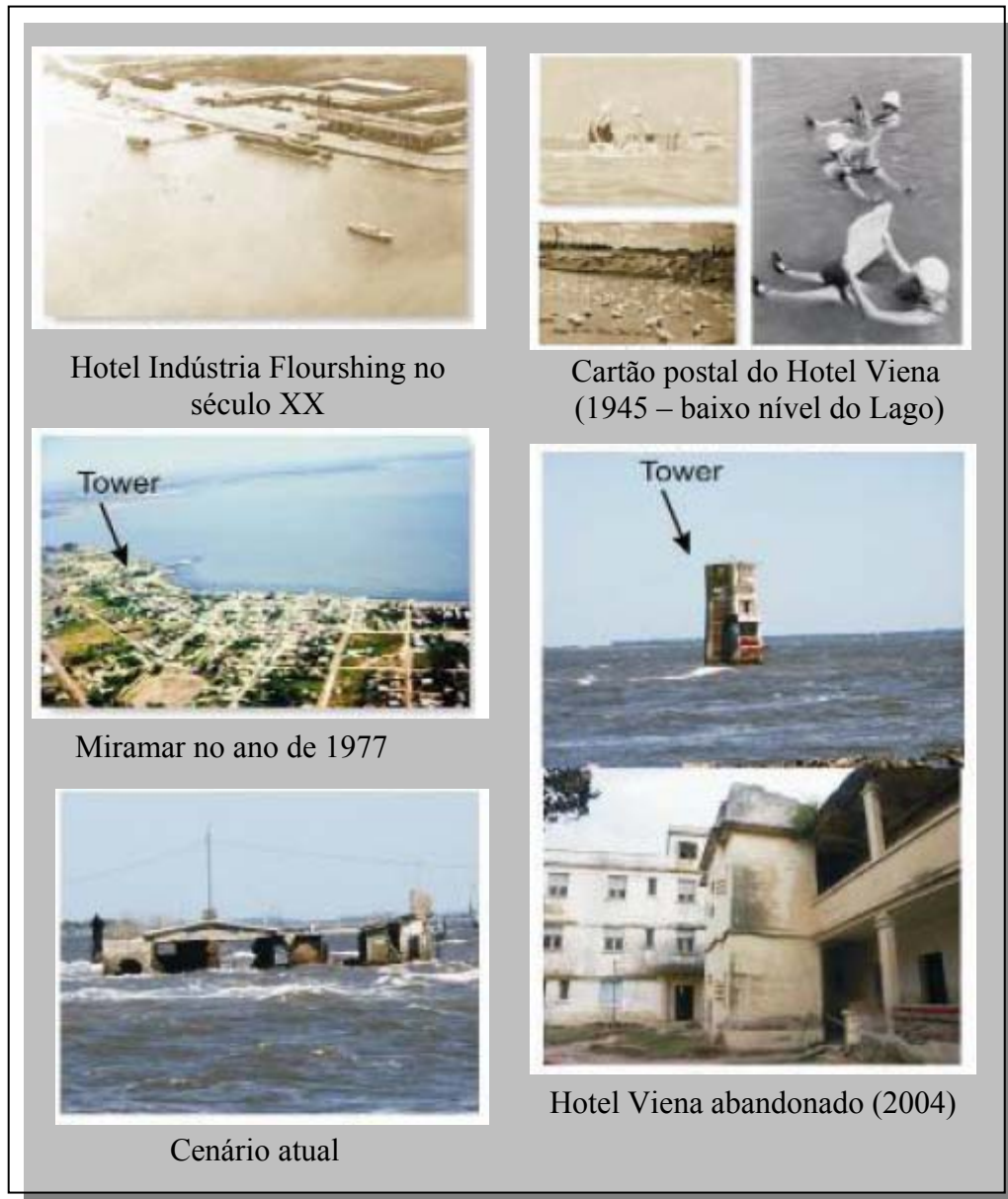


Figura 11. Diferentes cenários do nível do Lago Mar Chiquita.

As fases de nível alto e baixo são sincronizadas com o respectivo aumento e redução da extensão dos Rios Primeiro, Segundo e Dulce (Figura 12, b e d). O controle da precipitação sobre o balanço hídrico do sistema se faz evidente na curva de precipitações regionais (Figura 12e) e de anomalias acumuladas no período 1925-1997.

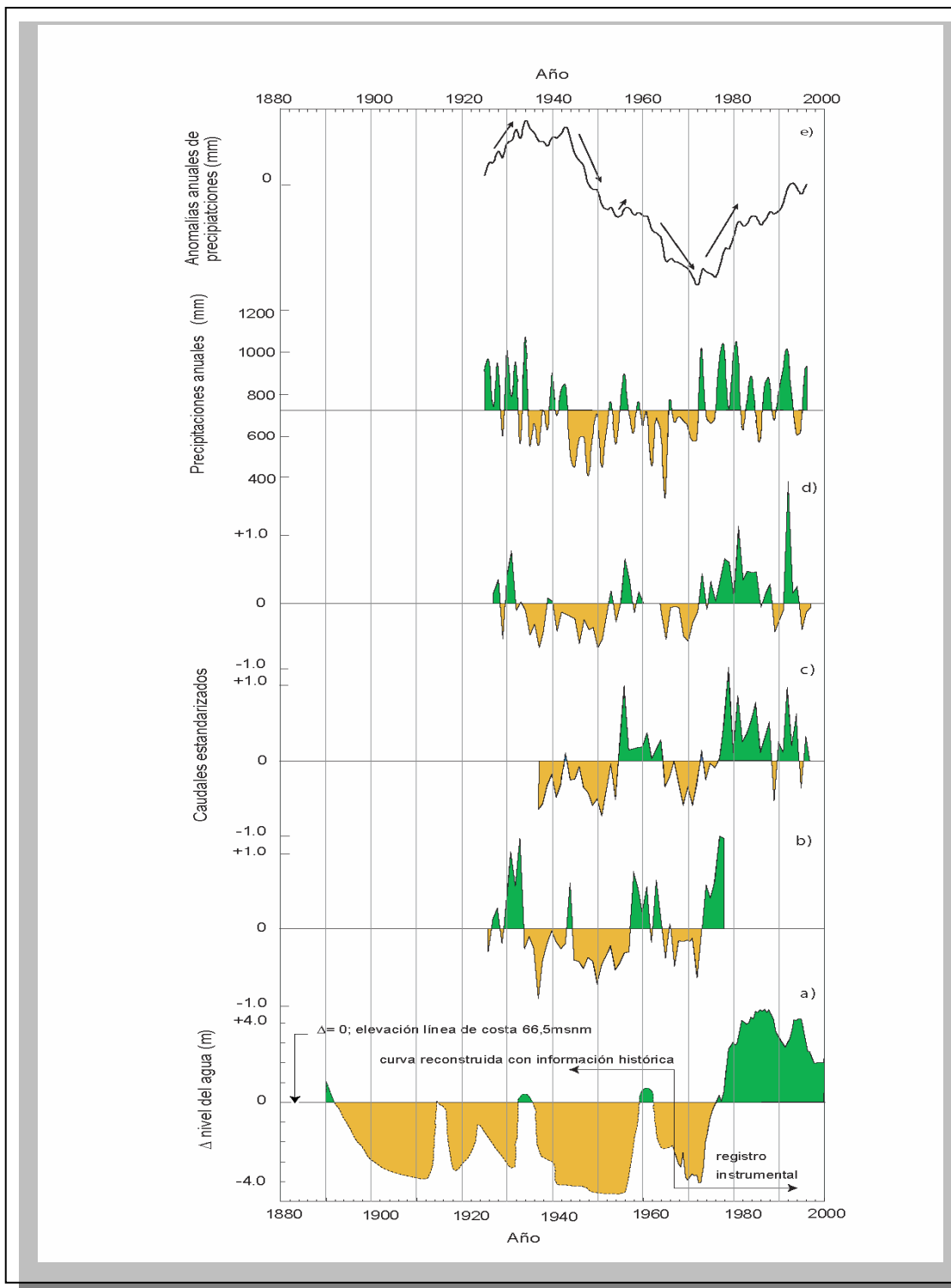


Figura 12. a) curva de níveis do Lago Mar Chiquita. Valores positivos indicam fase de nível alto (verde) e valores negativos, nível baixo (amarelo). b, c, d) ligação dos Rios Dulce, Segundo e Primeiro, respectivamente. e) Precipitação anual no período de 1925-96. Anomalias acumuladas de precipitações anuais. Anomalias positivas (tendências ascendentes representam períodos úmidos) e anomalias negativas (tendências descendentes representam períodos secos).

No período de cinco anos (e.g 1977-1982 A.D.), houve um aumento na profundidade do Lago de 4 a 8,6 m, na superfície de 1960 Km² a 5770 km² e no volume de água de 4240 km³ a 21400 km³. As águas do Lago Mar Chiquita são alcalinas (pH > 8) do tipo cloreto e sulfato de sódio, supersaturadas em calcita e gipsita durante a baixa-estação e supersaturada em calcita durante a alta-estação. A tabela 1 apresenta a composição química da água do Lago Mar Chiquita em Novembro 1986 e Janeiro 1989 (PIOVANO *et al.*, 2002; 2004).

Tabela 1. Composição química das águas do Lago Mar Chiquita.

	Novembro 1986	Janeiro 1989
Temperatura da água (°C)	22,9	27,8
TDS (g/L)	28,7	34,9
pH	8,3	8,5
HCO ₃ ⁻ (mmol/L)	3,9	3,4
CO ₃ ⁻² (mmol/L)	0,5	0,4
SO ₄ ⁻² (mmol/L)	43,8	52,6
Cl ⁻ (mmol/L)	378,3	464,9
Na ⁺ (mmol/L)	433,4	538,8
K ⁺ (mmol/L)	3,4	3,6
Mg ⁺² (mmol/L)	7,1	10
Ca ⁺² (mmol/L)	7,1	8,6

3.3 Relação entre flutuações ambientais e biota

O conhecimento na biota do Lago Mar Chiquita é baseado em somente alguns estágios das flutuações ambientais e em um número restrito de grupos taxonômicos. Não há nenhuma referência na literatura quanto à existência de macrófitas submersas em alguma área do Lago. Entretanto, sob as circunstâncias mesosalinas (nível alto das águas), é observada a presença de uma espécie do gênero *Ruppia* (*R. cirrhosa*, *R. maritima*) nas áreas do continente. São plantas aquáticas do tipo macrófitas com predomínio em águas salinas (REATI *et al.*, 1997). O fundo do lago é coberto completamente pela lama sapropélica típica, sem macrófitas nas áreas centrais e nas áreas da costa do sul e na boca do rio de Segundo.

A comunidade de zooplâncton do Lago Mar Chiquita sob circunstâncias hipersalinas é aparentemente monoespecífica, consistindo em imensas quantidades de *Artemia salina* (SECKT, 1945). Entretanto, REATI *et al.* (1997) também reportaram a presença de crustáceos calanóides no período transitório hiper-mesosalino (Figura 13) (SECKT, 1945).

A presença de preatófitas, de halófitas e de vegetação aquática fora da área do Lago Mar Chiquita, a qual é permanentemente inundada, é fundamental para compreender a operação total do ecossistema do Lago. Estes componentes respondem às flutuações do nível das águas do Lago Mar Chiquita, mas de uma maneira diferente das outras comunidades do Lago.

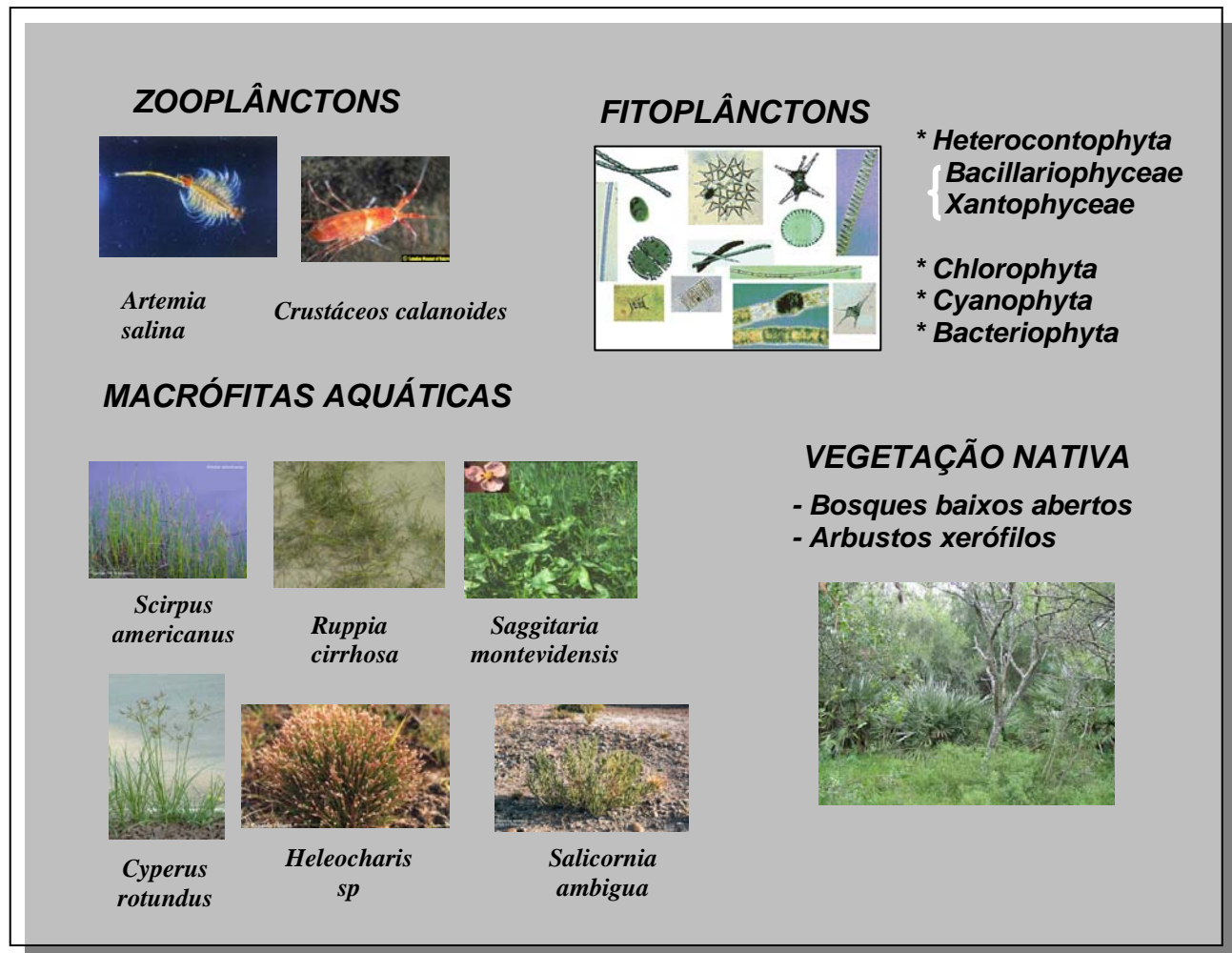


Figura 13. Biota do Lago Mar Chiquita.

LUTI *et al.* (1979) descreveram essas comunidades e distinguiram três tipos gerais de ambientes, que são caracterizados por suas respectivas espécies dominantes:

- 1) Planícies com a drenagem impedida ou baixa, situadas nas zonas sujeitas a inundações do norte e no lado onde desemboca os principais rios, caracterizadas por solos salinos e pela vegetação halofílica dominadas por *Salicornia ambigua*, pelo *H. rittertana*, *Allenrolfea patagonica* e *A. vaginata*;

- 2) Lagos rasos formados pela inundação dos rios ou pela precipitação pesada, com diversas comunidades altamente dominadas por *Scirpus americanus*, *S. californicus*, *S. riparius*, *Cyperus rotundus*, *Heleocharis sp.* e *Saggitaria montevidensis*;
- 3) Áreas onde este lago raso se tornou subseqüentemente seco, com uma variedade de comunidades que dependendo da salinidade do solo e das condições drenagem, são dominados por diversas espécies de *Atriplex*, *Allenrolfea patagonica*, *Salicornia ambigua*, *Scirpus americano*, *Juncus acutus* e *Sporobotus pyramidatus* (REATI *et al.*, 1997).

O impacto humano na região começa desde o fim do século XIX e compreende principalmente o desflorestamento intensivo e a atividade agrícola. Atualmente, o rebanho de animais e a agricultura são as principais atividades da região (REATI *et al.*, 1997).

3.4 Registro sedimentar e geoquímico do Lago Mar Chiquita como fonte de informação climática

A análise limnogeológica foi feita combinando a informação obtida dos testemunhos sedimentar com o registro instrumental e histórico das variações do nível das águas durante o século XX. Isto permitiu avaliar a resposta sedimentar, geoquímica e mineralógica do Lago frente a cenários hidrológicos contrastantes que caracterizaram os últimos 100 anos.

Primeiramente, comparou-se a calibração de vários indicadores obtidas do registro limnogeológico com os dados instrumentais do nível do Lago desde novembro de 1967 até o presente. Ainda que com menor grau de precisão, o resto do século XX calibrou-se utilizando fontes de informação histórica que em alguns casos puderam ser convalidadas com respeito ao registro das precipitações da área. O modelo sedimentar-isotópico obtido, utilizou-se para reconstruir flutuações ambientais durante períodos passados, de maior duração que a informação histórica disponível (Piovano *et al.*, 2005; 2006).

A comparação entre as características dos sedimentos e a situação hidrológica durante sua acumulação se conhece como calibração. A calibração dos sedimentos do Lago Mar Chiquita é altamente confiável, uma vez que no período inicial do registro instrumental se produziu variações consideráveis no nível e na salinidade. O nível alto das águas inclui o período desde 1977 até o presente momento, o de transição inicia desde 1972 até 1976 e o nível baixo das águas desde 1968 até 1975.

O controle das idades indica que aproximadamente durante o século XX, acumularam-se os primeiros 50 cm superficiais de sedimentos. Existe uma clara relação entre os diferentes estágios do Lago e a taxa de sedimentação. Durante a fase de nível alto das águas, a taxa de sedimentação no corpo d'água varia entre 0,77 a 1,12 cm ano⁻¹ e no Lago del Plata diminui a 0,56 cm ano⁻¹. Esta taxa menor no Lago del Plata pode ser devida a dispersão de material fino pelo Lago Mar Chiquita. A fase de nível baixo das águas apresentam valores entre 0,25 e 0,34 cm ano⁻¹ no corpo d'água e no Lago del Plata há um aumento 0,7 cm ano⁻¹. Este aumento se deve pelo fato de que o Lago del Plata perde conexão com o Lago principal (PIOVANO *et al.*, 2002; 2004a e 2004b).

As principais características sedimentológicas do testemunho, que compreende 4 fácies sedimentares, são descritas abaixo.

Fácies sedimentares de nível alto ou fácies A: sedimento rico em matéria orgânica, alta percentagem de diatomáceas (60%), predomínio de espécies planctônicas, alto COT, baixa % de carbonatos e a composição isotópica de C e O em carbonatos e matéria orgânica exhibe valores mais negativos (Figura 14).

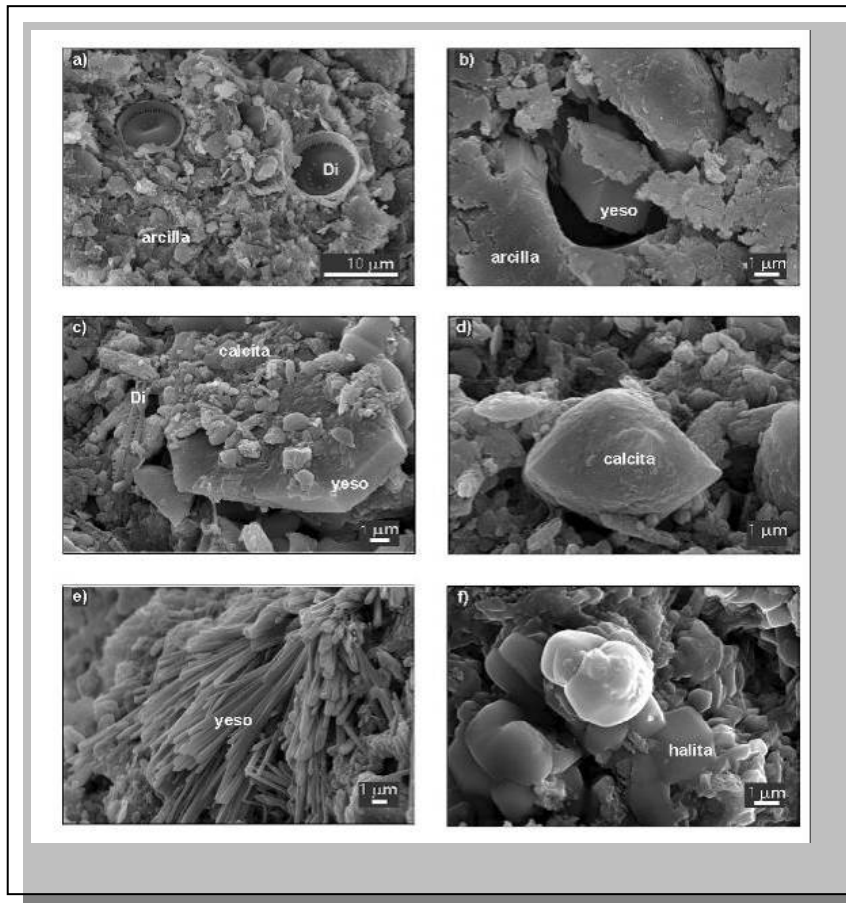


Figura 14. Foto de microscopia eletrônica. a) Fácies A (nível alto) incluindo diatomáceas (Di) e minerais de argila; b) cristais de gipsita; c) gipsita tubular (yeso) e calcita com restos de diatomáceas; calcita autigênica na fácies D; e) gipsita (yeso) na fácies B; f) halita (NaCl) em evaporitos da fácies B.

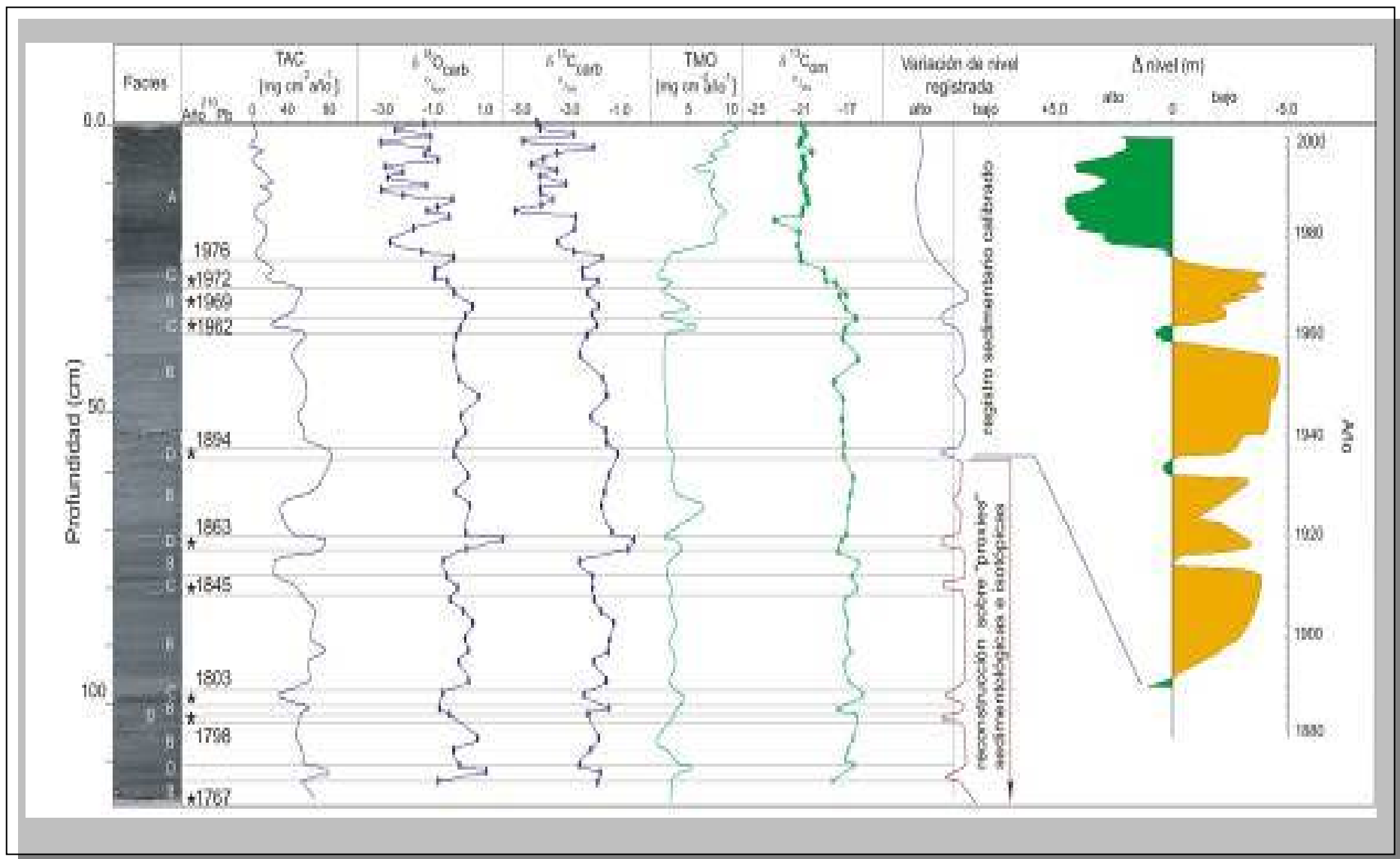


Figura 15. Fácies e modelo cronológico. TAC: taxa de acumulação de carbonatos; TMO: taxa de acumulação de matéria orgânica. O registro sedimentar do período de 1894-2000 esta calibrado com relação à curva de flutuações documentadas. A reconstrução do registro de níveis anteriores a 1894 está baseada na aplicação do modelo (PIOVANO *et al.*, 2002, 2004a e b).

Fácies sedimentares do nível baixo ou fácies B: rica em evaporitos formados por calcita-gipsita-halita, menor COT, maior % carbonatos, menor abundância de diatomáceas, predomínio das espécies bentônicas e composição isotópica de C e O em carbonatos e matéria orgânica exibe valores mais positivos.

Fácies sedimentares de nível intermediário ou fácies C: as datações por ^{210}Pb permitiram definir esta fácies como pertencente a transição entre o nível muito baixo ocorrido em 1972 e o nível alto definido desde 1977. As diatomáceas podem alcançar 40% da amostra, COT varia entre 1,3 e 2,4% e o CIT entre 5,6 e 13,3%. A composição isotópica de C e O apresentam valores intermediários com respeito aos níveis alto e baixo.

Fácies de pulsos curtos de nível intermediário ou fácies D: rica em matéria orgânica, 20-30% de diatomáceas, composição isotópica de C e O em carbonatos e matéria orgânica exibe valores mais positivos. A cronologia indica que estes sedimentos se acumularam aproximadamente durante o ano de 1894.

A significativa correlação entre as propriedades das fácies e as recentes mudanças de nível permitiu fazer um modelo sedimentar e isotópico que reflete as flutuações hidrológicas documentadas para o século XX (Figura 16) (PIOVANO *et al.*, 2002, 2003 e 2004).

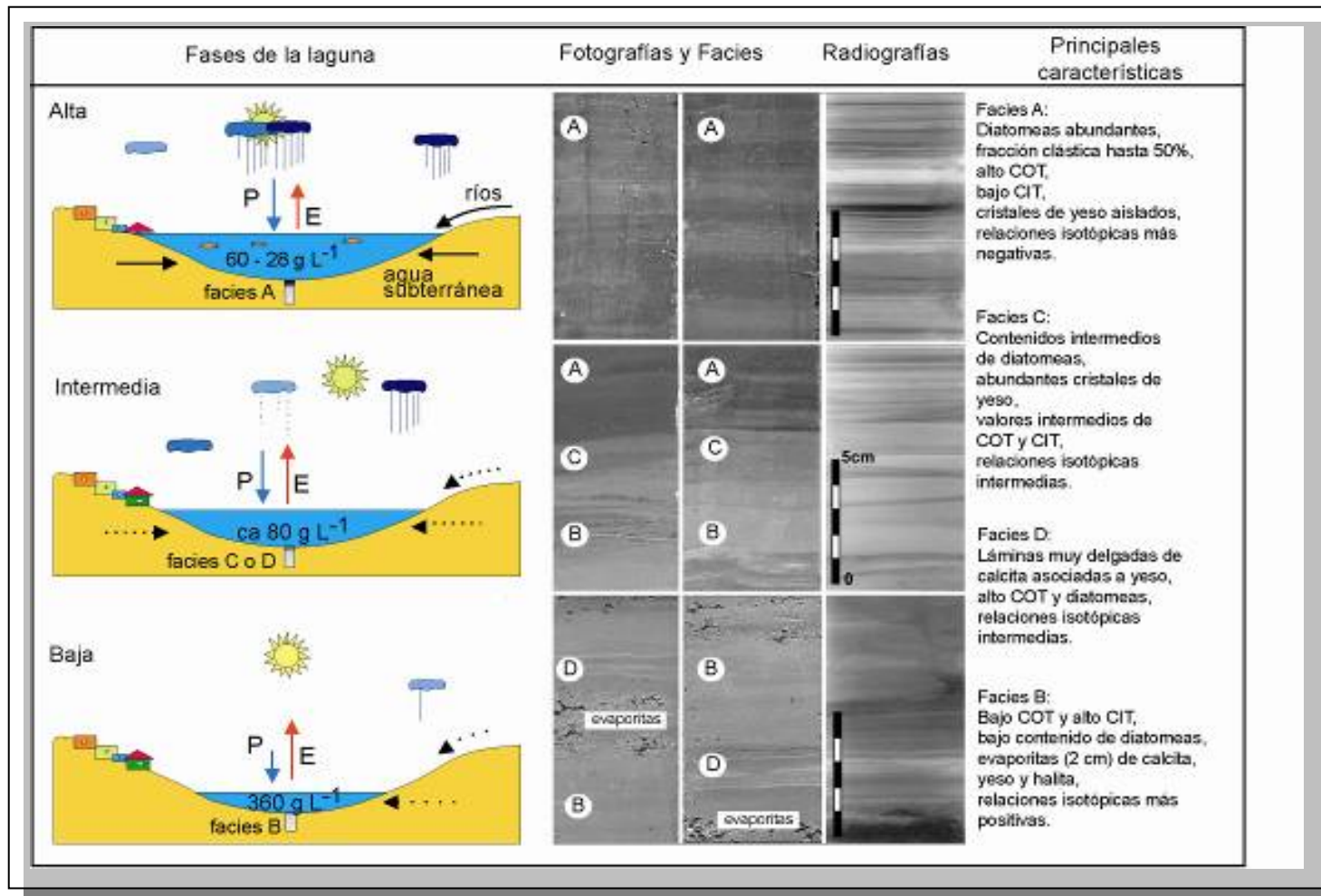


Figura 16. Modelo que representa as flutuações do Lago e o depósito sedimentar. O tamanho das flechas P (precipitação) e E (evaporação) indica o predomínio de P e E. As linhas contínuas indicam maior aporte fluvial e de água subterrânea. Fotografia e raio-x das fácies presentes. COT: carbono orgânico total; CIT: carbono inorgânico total (PIOVANO *et al.*, 2002; 2005).

Devido a extensos intervalos do ciclo hidrológico, a superfície e o nível das águas do Lago apresentaram grandes flutuações. Estas, por sua vez, levam a uma grande variação da salinidade e da produtividade primária e controlam também a composição isotópica do carbonato autogênico e da matéria orgânica sedimentar. O aumento da salinidade leva ao desenvolvimento de camadas de gipsita-calcita-halita e a uma diminuição na produtividade primária. Durante estes intervalos os sedimentos são caracterizados por concentrações mais elevadas de Ca, Mn, Mg, e P, bem como As e U. Os fitoplânctons são principalmente representados por espécies hipersalinas de polyhaline (*Amphora coffeaeformis*, *Nitzschia pusilla*, *Tryblionella punctata*). Inversamente, o aumento do fluxo do rio e as águas subterrâneas, conduzem ao período de nível alto das águas do Lago, o qual apresenta baixa salinidade, sedimento rico em matéria orgânica, diatomáceas, espécies planctônicas (*Cyclotella striada*), índices baixos de carbonatos e valores isotópicos mais negativos tanto em carbonatos quanto em matéria orgânica. Além disso, são enriquecidos em SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃ e TiO₂ (PIOVANO *et. al.*, 2002; 2004a; 2004b; 2005; 2006; REATI *et al.*, 1997).

3.5 Reconstrução das condições ambientais desde Little Ice Age (LIA) até a grande mudança do século XX

As informações, sedimentológica e geoquímica, obtidas do sedimento do Lago permitiram inferir a salinidade e a mudança do nível numa escala temporal maior, as quais aportam informações sobre o balanço hídrico para prévios períodos da informação instrumental.

O registro estudado inicia-se no nível de evaporitos que corresponde ao ano 1767, claramente identificado como o nível 116 cm. Estes evaporitos, formados por gipsita, calcita e halita, foram encontrados em todo testemunho extraído do Lago, indicando uma fase de nível baixo como consequência de uma grande seca. A fase de déficit hídrico e de níveis baixos deve ter sido de importante magnitude, apesar de que, em 1758, o Rio Salado começou a verter suas águas no Lago Mar Chiquita até o final do século XVIII (DUSSEL *et al.*, 1999). Desde 1750 até 1770, em Santiago del Estero houve um ciclo de anos úmidos

com períodos intercalados muito secos, que podem ter causado o desvio mencionado. Logo depois deste período começou uma fase de secas que se estendeu por mais três décadas. Em particular, a década de 1780-90 poderia ter sido extinta de chuvas, segundo dados históricos. Durante o ano de 1789, a escassez hídrica se manifestou notavelmente em Catamarca, Tucumán, Salta e Jujuy, em combinação com inverno muito frio e com freqüentes incêndios (PIETRO *et al.*, 2001). As situações de déficit hídrico e secas foram muito freqüentes durante o último quarto do século XVIII e começo do século XIX. Esta possibilidade também se infere da cartografia jesuítica da época, na qual aparecem pequenos corpos d'água isolados.

Este período de níveis baixos, déficit de água e baixas temperaturas corresponderiam à fase final da Little Ice Age (LIA), flutuação climática caracterizada por um rápido esfriamento global (VILLALBA *et al.*, 1998). Na região do Mar Chiquita, a LIA foi também reconhecida por CIOCCALE em 1989, em função de dados históricos, como a ocorrência de dois pulsos frios durante os séculos XV e XIX. O primeiro estendeu-se desde o século XV até final do século XVI, enquanto que o segundo pulso, mais frio que o anterior, foi no século XVIII até o começo do XIX.

A reconstrução semi-quantitativa da curva de salinidade e níveis, combinada com a análise das fácies, indica que dentro de uma tendência de secas, geralmente podemos inferir condições mais úmidas para o final do século XVIII. Esta fase foi seguida novamente por balanços hídricos negativos, em particular durante a segunda metade deste século, especificamente por volta de 1863. Estas flutuações estão evidenciadas pelo aumento de matéria orgânica assim como por sua composição isotópica.

Os registros, sedimentar e geoquímico do século XX, mostram claramente as duas situações contrastantes. Os primeiros 75 anos se caracterizaram pelo domínio de secas, interrompidas por períodos curtos com balanço hídrico positivo, enquanto que o último quarto do século caracterizou-se por condições mais úmidas.

O estudo de novos testemunhos, maiores de 3 m de longitude, permitiu analisar as flutuações do Lago durante os últimos 14.000 anos (C-14). A reconstrução dos níveis das águas do Lago indica a existência de situações similares da atual durante:

- a) um período anterior aos 14.000 AP, cuja idade máxima é desconhecida;
- b) um período que finaliza em 13.000 AP;
- c) uma fase úmida durante o Holoceno;
- d) um nível alto, ocorrido provavelmente durante o último milênio (PIOVANO *et al.*, 2005).

A reconstrução dos níveis para o período mencionado indica que as alturas máximas apresentadas pelo Lago no passado encontram-se dentro da faixa observada durante a atual fase alta. Os níveis passados nunca superaram os valores excepcionalmente altos que ocorreram durante a década de 1980.

Capítulo 4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Amostras de sedimentos

As amostras de sedimentos usadas neste estudo foram cedidas pelo Dr. Eduardo Piovano, Centro de Investigaciones Geoquímicas Y de Procesos de Superfície, Universidade de Córdoba – Córdoba – Argentina, colaborador deste trabalho.

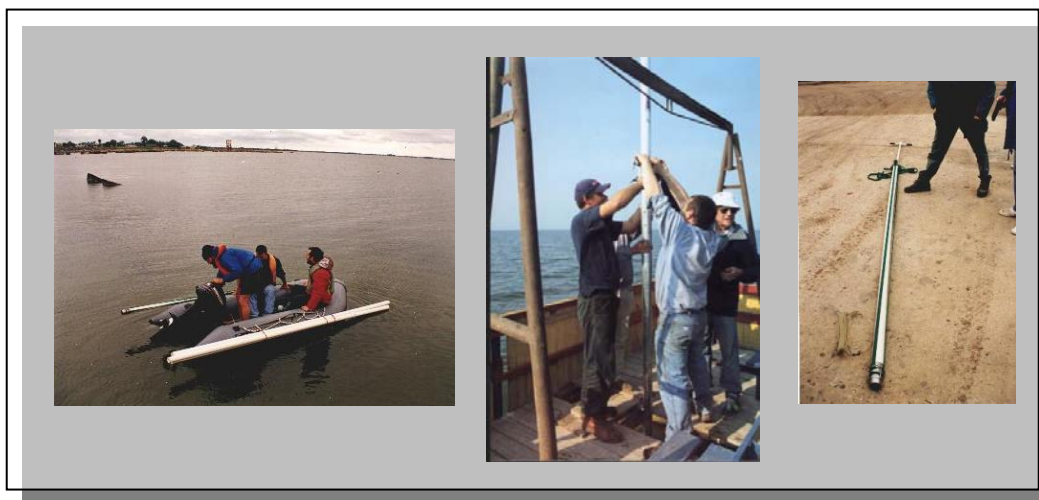


Figura 17. Coleta do testemunho do Lago Mar Chiquita.

São no total doze amostras de um testemunho coletadas no ano de 2002, localizadas a $30^{\circ}52'30''$ S e $62^{\circ}40'11''$ W e duas amostras de um testemunho coletadas no ano de 2000, localizadas a $30^{\circ}51'14''$ S e $62^{\circ}39'57''$ W.

Os testemunhos foram coletados através tubos de pvc (Figura 17) e sistemas vibratórios. Eles foram coletados na parte mais funda do Lago Mar Chiquita.

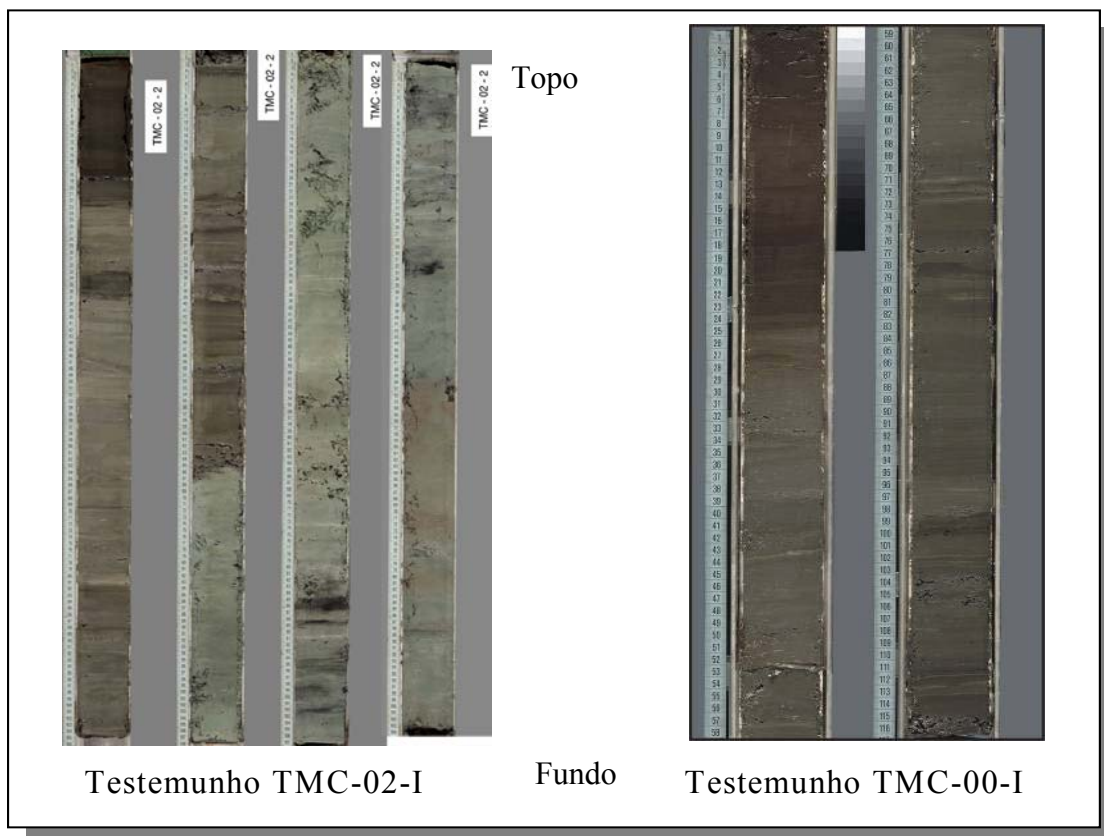


Figura 18. Fotografia dos testemunhos analisados do Lago Mar Chiquita.

As amostras foram identificadas conforme a tabela 2.

Tabela 2. Relação das amostras de sedimentos e suas profundidades.

Amostras	Ano	Profundidade (cm)	Identificação
1	2000	61	TMC-00-I-61
2	2000	71	TMC-00-I-71
1	2002	2	TMC-02-I-2
2	2002	15	TMC-02-I-15
3	2002	20	TMC-02-I-20
4	2002	34	TMC-02-I-34
5	2002	40	TMC-02-I-40
6	2002	145,5	TMC-02-I-145,5
7	2002	165	TMC-02-I-165
8	2002	171	TMC-02-I-171
9	2002	270	TMC-02-I-270
10	2002	347	TMC-02-I-347
11	2002	380	TMC-02-I-380
12	2002	398	TMC-02-I-398

4.2 Materiais

- Toda vidraria utilizada nas análises foi previamente lavada com água e detergente comum e sequencialmente submetida à lavagem com solução de Extran 2% (Merck, Darmstadt, Alemanha), por 24 horas para remoção de qualquer resíduo orgânico. Após esse período o material foi enxaguado exaustivamente com água corrente e, por fim, com água destilada. A secagem foi feita em estufa a aproximadamente 105 °C, com exceção da vidraria volumétrica, que foi seca a temperatura ambiente.
- Algodão e sílica (sílica gel 60; 0,063-0,200mm; Merck, Darmstadt, Alemanha) foram previamente tratados por extração em aparelhagem de Soxhlet com diclorometano PA por 48 horas. A sílica foi ativada em estufa a 120 °C por 12 horas para a retirada de qualquer resíduo de água e de solvente. Após resfriamento, a sílica foi mantida em recipiente tampado em dessecador até o momento do uso.
- Os solventes utilizados foram: *n*-hexano 85% (HPLC/ spectro, Tedia, Fairfield, USA), diclorometano absolv (Tedia, Fairfield, USA), metanol (HPLC/ spectro, Tedia, Fairfield, USA), diclorometano P.A (Grupo Química, Rio de Janeiro, Brasil).

4.2.1 Padrões internos e padrões de esteróis

Os padrões internos deuterados *n*-tetracosano-d50 e pireno-d10, 98 %, utilizados na etapa de identificação e quantificação foram adquiridos da Cambridge Isotope Lab. (Andover, MA, USA) e os padrões de colestanol, colesterol, colestanona, estigmasterol e estigmastanol foram adquiridos da Sigma-Aldrich (USA).

4.2.1.1 Preparo das soluções de padrões (Solução 1000 $\mu\text{g/mL}$)

Pesou-se 10 mg dos respectivos padrões (n-tetracosano-d50 e pireno-d10, 98 %) em balão volumétrico de 10 mL e adicionou-se o *n*-hexano. Foram feitas duas diluições sendo a primeira a 100 $\mu\text{g/mL}^{-1}$ e a segunda a 10 $\mu\text{g/mL}^{-1}$.

4.2.1.2 Preparação das soluções de padrões de esteróis

Pesou-se 10 mg dos respectivos padrões (colesterol, colestanol, colestanona, estigmasterol e Estigmastanol) em balão volumétrico de 10 mL e adicionou-se o *n*-hexano. A partir da solução estoque de cada padrão foram preparadas soluções a diferentes concentrações contendo os 5 padrões de esteróis (10 $\mu\text{g/mL}^{-1}$, 8,5 $\mu\text{g/mL}^{-1}$, 6,5 $\mu\text{g/mL}^{-1}$, 5 $\mu\text{g/mL}^{-1}$, 4 $\mu\text{g/mL}^{-1}$ e 3,5 $\mu\text{g/mL}^{-1}$) e o n-tetracosano-d50 na concentração fixa de 10 $\mu\text{g/mL}^{-1}$. Foi feita uma curva de calibração a partir destas soluções e obtidos seus respectivos coeficientes de correlação, que estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Padrões de esteróis, tempo de retenção, bem como os coeficientes de correlação das curvas de calibração.

Compostos	Íons característicos	Tempo de retenção (min)	Coefficiente de correlação
<i>Colesterol</i>	213/386	54,706	0,995
<i>Colestanol</i>	215/388	54,871	0,997
<i>Colestanona</i>	231/386	55,692	0,997
<i>Estigmasterol</i>	213/414	58,790	0,996
<i>Estigmastanol</i>	215/233/416	58,955	0,996

A identificação dos compostos foi feita por comparação do espectro de massas obtido com o espectro de referência (Biblioteca eletrônica Wiley 275), dados da literatura e espectro de massas de padrões autênticos. A quantificação foi obtida por comparação da área do pico do padrão interno com o dos compostos de interesse (íons característicos). O padrão interno foi adicionado na amostra antes da análise por CG e CG/EM. Para os *n*-alcanos, a

quantificação foi feita a partir do CG/DIC usando o padrão interno e fator de resposta igual a 1. Para os hopanóides e esteróides a quantificação foi feita a partir do CG/EM usando o padrão interno n-tetracosano d-₅₀. Os esteróis não foram derivatizados.

4.3 Metodologia

4.3.1 Análise Geoquímica

A aquisição de dados de geoquímica orgânica envolveu o emprego de diversas técnicas analíticas. A figura 19 representa um resumo do processo analítico empregado.

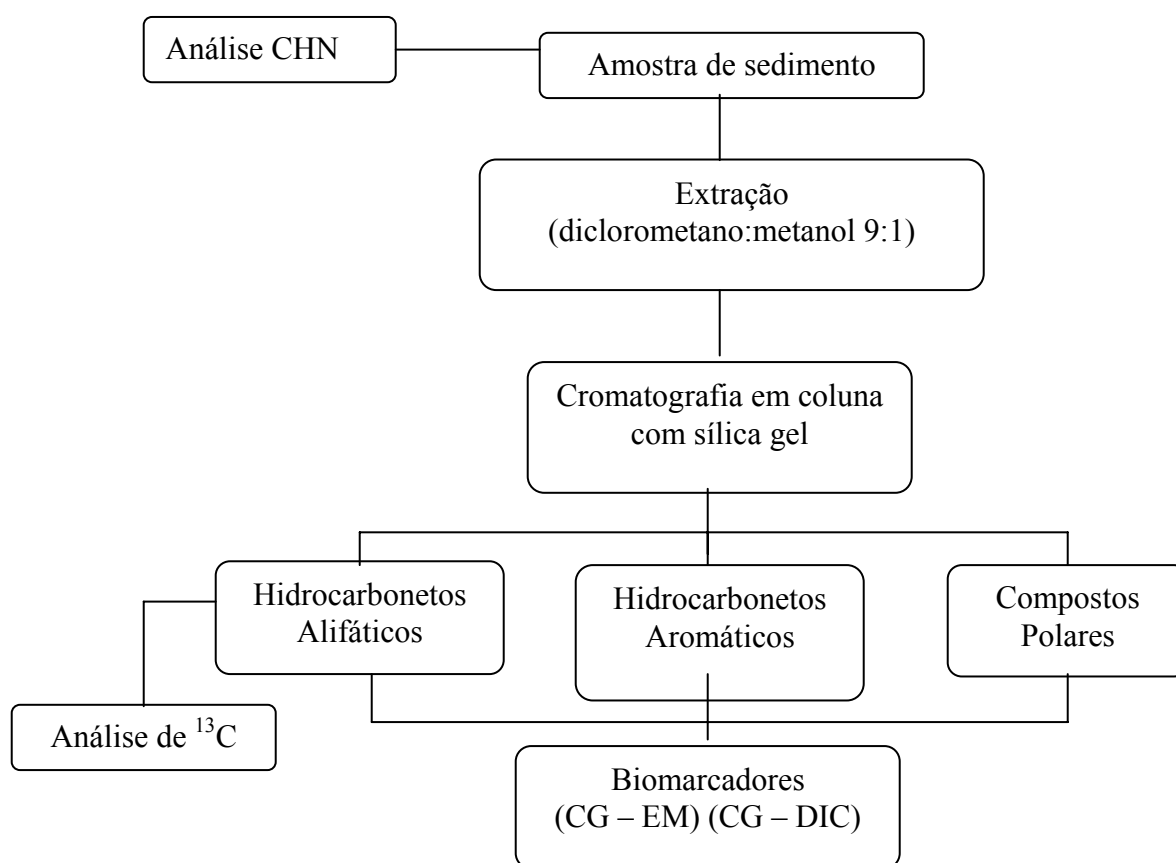


Figura 19. Processo analítico empregado na caracterização geoquímica das amostras de sedimento da Laguna Mar Chiquita.

4.3.1.1 Análise CHN

As amostras de sedimento foram pesadas (0,25 g) e colocadas num tubo de ensaio. Em seguida, foram acidificadas com ácido clorídrico 10 % a frio, durante 24 h para eliminação de carbonatos (carbono inorgânico). Posteriormente, lavou-se as amostras com água destilada quente para eliminação de cloretos e por mais 4 vezes com água destilada fria a cada 1h. Foram então, colocadas na estufa a 80 °C para secagem e repesadas para se saber a percentagem do que foi descarbonatado. A determinação dos teores de carbono (C) e nitrogênio (N) total nos sedimentos foi realizada em um Analisador Elementar CHNS, CE instruments (Thermoquest, Italia S. pA, Rodano-Milan) serie 1110, a coluna utilizada foi Porapak c, 3m e as cápsulas de Estanho (Tin capsules, 8 mm x 5 mm). O equipamento foi calibrado utilizando-se padrão de Acetanilida e padrão Mess2, as análises foram feitas em duplicata, apresentando uma exatidão em torno de 95%, tanto para o C quanto para o N. Os valores dos limites de detecção [LD] foram [0,02%] para o Carbono e [0,03%], para o N. As análises foram realizadas no Laboratório do Professor Renato Carreira, UERJ.

4.3.1.2 Extração

As amostras, 3 g de cada amostra de sedimento seco, foram extraídas com 50 mL de solução de diclorometano: metanol (9:1) em ultrassom por 20 min a temperatura ambiente, repetindo-se por mais três vezes, sendo um total de quatro extrações. Os extratos foram concentrados em um evaporador rotatório sob pressão reduzida.

4.3.1.3 Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em coluna)

Os extratos foram fracionados por cromatografia líquida, utilizando coluna de vidro (16 cm x 1,4 cm) recheada com 2,5 g de sílica previamente ativada por 24 h a 120°C. O preenchimento da coluna com sílica foi feito com auxílio de 10 mL de *n*-hexano. A fração dos hidrocarbonetos saturados foi eluída com 10 mL de *n*-hexano, aromáticos foi eluída com 10 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2), enquanto a fração dos compostos polares foi eluída com 10 mL de diclorometano:metanol (9:1). As frações foram concentradas em

evaporador rotatório sob pressão reduzida e posteriormente transferidas para frascos de 250 μL suportados em frascos de 2 mL previamente pesados. Após a separação, foram adicionados os padrões internos (100 μL da solução de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) para a quantificação: n-tetracosano-d50 (hidrocarbonetos saturados e compostos polares) e pireno-d10 (hidrocarbonetos aromáticos). As frações foram analisadas por CG/DIC e CG/EM.

4.3.2 Aduto de uréia

A amostra TMC-00-I-71cm (fração de hidrocarbonetos) foi transferida para um tubo de ensaio com uma pequena quantidade de diclorometano (0,5 – 1 mL). Em seguida, foram adicionados gotas de uma solução saturada de uréia em metanol, observando-se a formação de cristais de uréia. Estes foram recristalizados e colocados no congelador. No dia seguinte, retirou-se do congelador e deixou a temperatura ambiente, lavou-se os cristais cuidadosamente com um pouco de diclorometano ($\sim 100\mu\text{L}$) por 3 vezes, para retirar os hidrocarbonetos cíclicos. Os cristais foram filtrados com o auxílio de uma pipeta Pasteur e algodão, e os hidrocarbonetos lineares foram ressolubilizados com um pouco de água e depois extraídos com diclorometano.

4.3.3 Cromatografia Gasosa (CG/DIC)

As análises foram efetuadas utilizando cromatógrafo a gás de fabricação Hewlett-Packard modelo 5890 série II, com uma coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5, Agilent Technologies, USA (J & W; 30 m x 0,25 mm d.i; $df = 0,25 \mu\text{m}$). A programação de temperatura do forno foi de 60°C (1 min) a 150°C, 15°C/min, 150°C a 310°C, 3°C/min, e mantido em isoterma a 310°C por 10 min. A temperatura do injetor foi de 270°C e do detector foi de 330°C. Foi utilizado como gás de arraste o hidrogênio e injeção sem divisão de fluxo por 0,75 min. Foi injetado 2 μL da amostra.

4.3.4 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM)

As frações de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e compostos polares foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (CGAR – EM) em um cromatógrafo Hewlett-Packard 6890N acoplado a um espectrômetro de massas Hewlett-Packard 7973 com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5, Agilent Technologies, USA (J & W; 30 m x 0,25 mm d.i; df = 0,25 µm). A programação de temperatura do forno foi de 60°C (6 min) a 150°C, 15°C/min, 150°C a 310°C, 3°C/min, e mantido em isoterma a 310°C por 10 min. A introdução da amostra foi realizada através de injeção automática de 2 µL da amostra, sem divisão de fluxo por 0,75 min. Utilizou-se ionização por impacto de elétrons a 70 eV, Hélio como gás carreador a uma pressão constante de 10 psi e uma temperatura do injetor de 270°C.

A análise foi executada através de varredura linear (SCAN) na faixa de massas 50 – 580 Daltons. Os compostos foram identificados através da comparação dos espectros de massas obtidos das amostras com os espectros de referência (biblioteca eletrônica de espectros de massas, Wiley 275), dados da literatura, perfis de distribuição e tempo de retenção.

4.3.5 Cromatografia Gasosa acoplada a forno de combustão e a Espectrômetro de Massas com detecção por razão isotópica (CG/C/EMRI)

A fração de hidrocarbonetos alifáticos foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a forno de combustão e a espectrômetro de massas com detecção por razão isotópica (CG/C/EMRI) em um cromatógrafo ThermoFinnigan Trace CG acoplado a forno de combustão CG/C III e a espectrômetro de massas por razão isotópica Delta Plus Advantage (ThermoFinnigan MAT, Bremen, Germany) com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5, Agilent Technologies, USA (J & W; 30 m x 0,25 mm d.i; df = 0,25 µm). A programação de temperatura do forno foi de 60°C (6 min) a 150°C, 15°C/min, 150°C a 310°C, 3°C/min e mantido em isoterma a 310°C por 10 min. A introdução da amostra foi realizada através de injeção automática de 2 µL da amostra, sem divisão de

fluxo, utilizando Hélio como gás carreador a uma pressão constante de 63 KPa. Todas as análises foram determinadas de acordo com o padrão PDB para o carbono.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5.1 n-Alcanos

As concentrações de hidrocarbonetos totais variaram entre 8,25 e 44,29 μgg^{-1} , as quais correspondem às amostras de sedimentos profundos e superficiais, respectivamente. Com exceção da amostra 398 cm que apresentou um valor de 133,65 μgg^{-1} , estes resultados são considerados típicos de amostras de sedimentos superficiais não contaminados, ou seja, valores $< 50 \mu\text{gg}^{-1}$ de sedimento seco (ZEGOUAGH *et al.*, 1998). A Tabela 4 apresenta uma mudança significativa na composição qualitativa e quantitativa da matéria orgânica extraída ao longo do testemunho.

Tabela 4. Resultados analíticos das amostras.

Amostras* (cm)	Nível do Lago	C/N	COT%	IPC ¹	BIPC ²	AIPC ³	RTA ⁴	C _{max}	Hidrocarbonetos totais (µg.g ⁻¹)	n-Alcanos totais (µg.g ⁻¹)
2	Alto	7,9	3,14	0,72	1,04	2,57	0,91	C ₂₁	44,29	7,54
15	Alto	8,3	2,89	0,74	0,96	4,38	0,98	C ₂₁	35,07	5,63
20	Alto	8,9	2,84	0,67	1,03	-	0,37	C ₁₅	19,50	2,89
34	Baixo	8,6	1,04	1,10	1,30	1,99	6,07	C ₃₁	16,20	1,59
40	Baixo	10,4	1,02	1,19	1,05	2,91	5,18	C ₃₁	16,83	2,37
61	Baixo	10,2	1,02	0,79	1,33	2,07	0,63	C ₁₅	24,19	4,26
71	Baixo	9,3	0,69	0,80	0,99	3,16	1,16	C ₂₁	28,85	4,88
145,5	Alto	12,5	1,78	0,74	0,91	4,53	0,84	C ₁₆	21,63	3,03
165	Baixo	12	0,51	0,88	0,90	1,78	3,05	C ₃₁	8,25	0,71
171	Baixo	6,2	0,08	0,70	1,00	1,19	1,99	C ₂₁	36,45	0,28
270	Alto	9,7	0,46	0,62	0,89	1,50	1,66	C ₂₁	11,76	1,66
347	Baixo	7,3	0,20	0,59	0,84	1,55	1,44	C ₂₁	11,26	1,30
380	Baixo	4,6	0,05	0,56	0,91	1,05	0,81	C ₂₁	8,49	1,45
398	Alto	5,1	0,10	0,55	0,95	1,16	0,18	C ₁₅	133,65	3,15

1. $IPC_{15-35} = (\sum \text{ímpar } C_{15} \dots C_{33} + \sum \text{ímpar } C_{17} \dots C_{35}) / 2 (\sum \text{par } C_{16} \dots C_{34})$; 2. $BIPC_{15-25} = (\sum \text{ímpar } C_{15} \dots C_{23} + \sum \text{ímpar } C_{17} \dots C_{25}) / 2 (\sum \text{par } C_{16} \dots C_{24})$; 3. $AIPC_{25-35} = (\sum \text{ímpar } C_{25} \dots C_{33} + \sum \text{ímpar } C_{27} \dots C_{35}) / 2 (\sum \text{par } C_{26} \dots C_{34})$; 4. $RTA = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ (BOURBONNIERE *et al.*, 1997); *Profundidade do sedimento

A série homóloga dos *n*-alcanos, compostos nC_{15} – nC_{35} , foi identificada nas amostras dos sedimentos do Lago Mar Chiquita, com concentrações de *n*-alcanos totais variando na faixa de 0,28 a 7,54 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 20). Os valores mais altos e mais baixos são observados para as amostras TMC - 02 - I (2 cm) e TMC - 02 - I (171 cm), correspondentes a nível alto e nível baixo das águas do Lago, respectivamente.

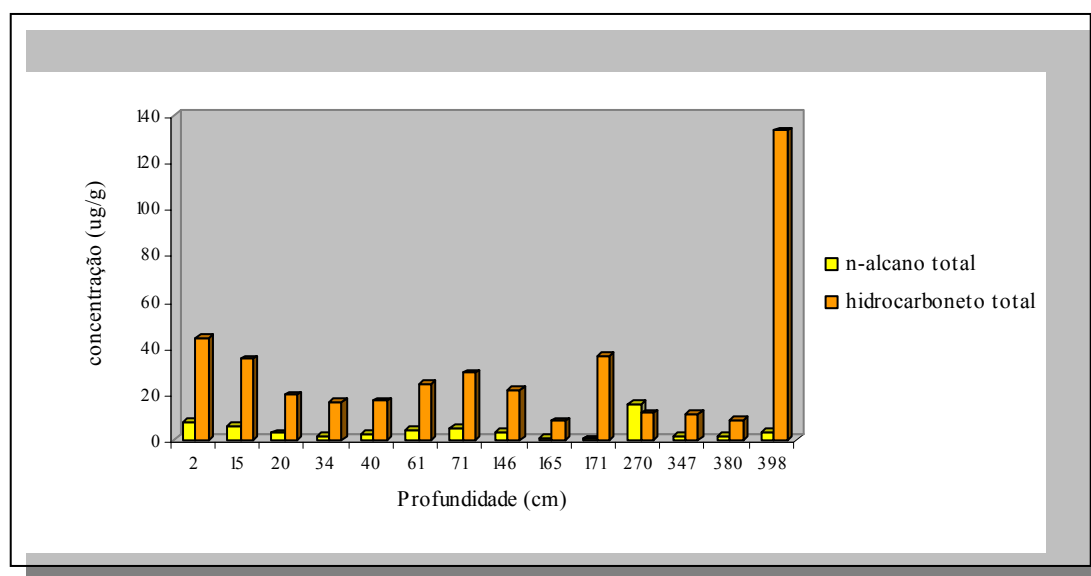


Figura 20. Concentração de *n*-alcanos totais e hidrocarbonetos totais versus profundidade.

A identificação dos picos de maior concentração dos *n*-alcanos é um fator importante na avaliação de procedência da matéria orgânica sedimentar, uma vez que cada grupo de organismos imprime um registro específico nos cromatogramas da fração dos hidrocarbonetos saturados.

De um modo geral, a maioria das amostras (7 em 14; 50%) mostrou uma distribuição com predominância de valores máximos de concentração em $n\text{-}C_{21}$, indicando uma contribuição de matéria orgânica típica de macrófitas submersas/flutuantes (plantas não vasculares). Foram também registrados picos máximos em $n\text{-}C_{15}$ ou $n\text{-}C_{16}$ em 30% das amostras e em $n\text{-}C_{31}$ em 20%, caracterizando contribuição de matéria orgânica de algas aquáticas e

bactérias, macrófitas emergentes ou plantas terrestres, respectivamente. As figuras 21 e 22 representam o perfil de *n*-alcanos e o padrão de distribuição das concentrações dos *n*-alcanos, respectivamente.

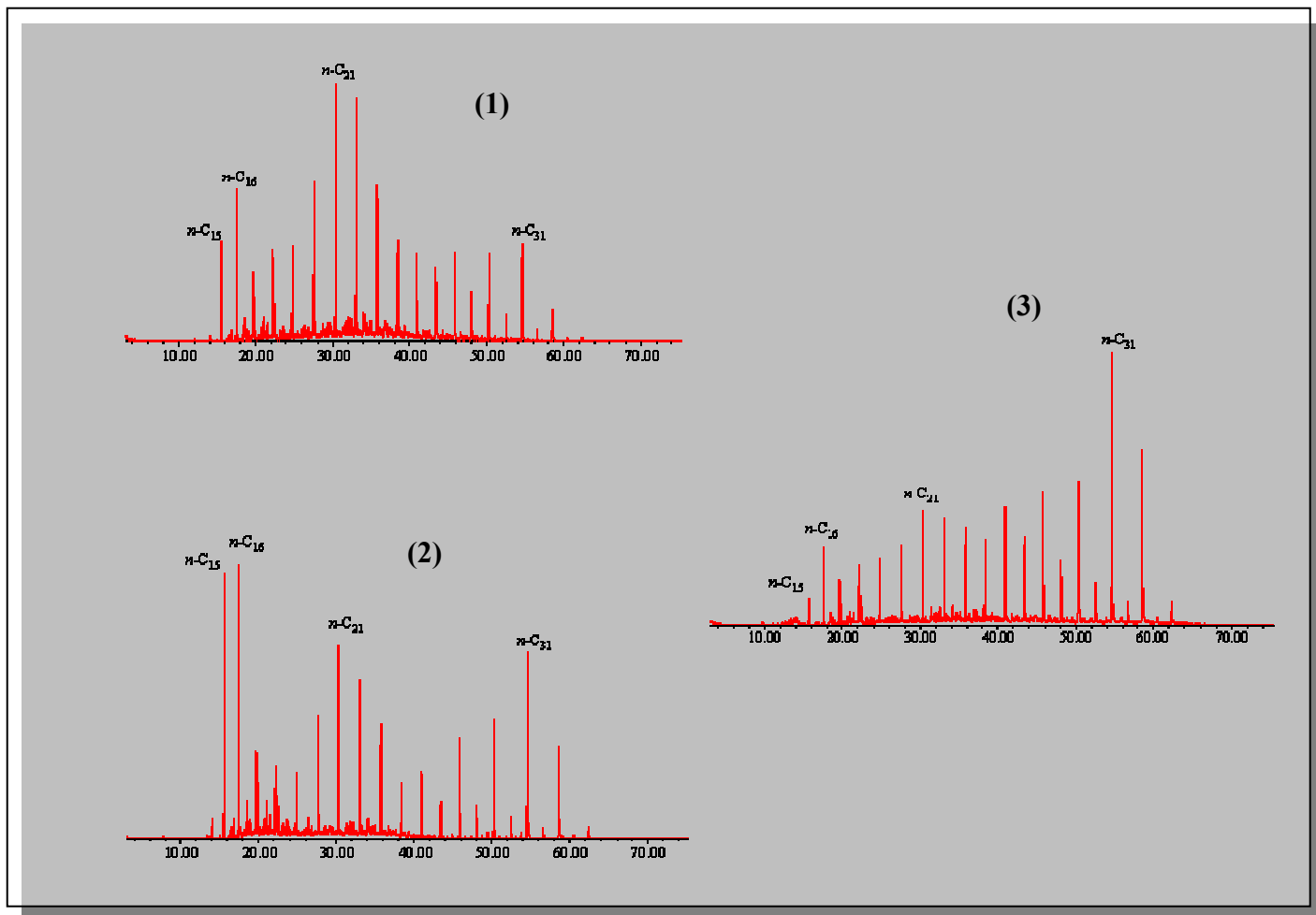


Figura 21. Cromatograma de massas do íon m/z 85, ilustrando a distribuição dos *n*-alcanos das amostras TMC-02-I-380 cm (1), TMC-02-I-145,5 cm (2) e TMC-02-I-165 cm (3).

TESTEMUNHO TMC-02-I

TESTEMUNHO TMC-00-I

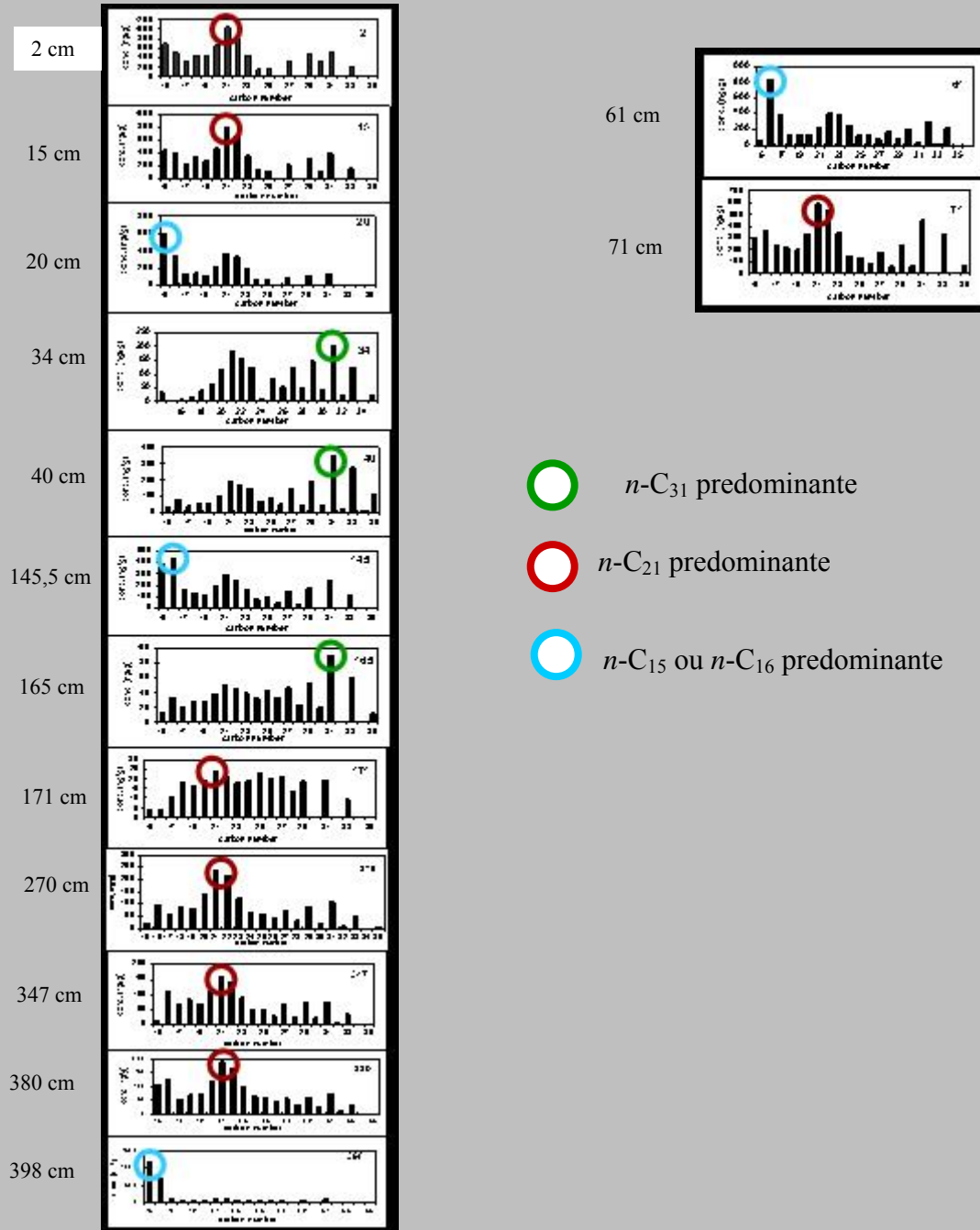


Figura 22. Diagrama com distribuição característica da concentração de n -alcanos versus número de carbonos ($n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{35}$).

No entanto, REATI *et al.* (1997) já haviam salientado que não há macrófitas submersas em qualquer área da Laguna Mar Chiquita, entretanto, foi detectada a presença da espécie do gênero *Ruppia*, que é classificada quanto ao seu biotipo como macrófitas aquáticas, mais especificamente como macrófitas submersas enraizadas (plantas enraizadas no sedimento que crescem totalmente submersas na água) (ESTEVES, 1988), o que corrobora os resultados encontrados acima.

Os índices preferenciais de carbono (IPC) foram calculados para diversas faixas de compostos, segundo as equações descritas anteriormente (BOURBONNIERE *et al.*, 1997). O índice IPC geral ou IPC₁₅₋₃₅ foi calculado considerando-se todos os compostos da série homóloga dos n-alcanos, identificados nos cromatogramas das amostras e apresentou valores variando entre 0,55 e 1,19 (com clara predominância de valores menores que 1).

Maiores detalhes quanto à procedência da matéria orgânica sedimentar podem ser obtidos por meio dos demais índices IPC, calculados para os n-alcanos compreendidos entre os intervalos $n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{25}$ (BIPC₁₅₋₂₅), $n\text{-C}_{25} - n\text{-C}_{35}$ (AIPC₂₅₋₃₅), os quais apresentaram valores entre 0,84 e 1,33, e 1,05 e 4,53, respectivamente. Valores de AIPC₂₅₋₃₅ superiores a 4 indicam uma possível origem da matéria orgânica sedimentar a partir da vegetação superior continental, quanto ao BIPC₁₅₋₂₅, verificou-se que os valores calculados são aproximadamente iguais a 1. Esses valores refletem principalmente uma contribuição de hidrocarbonetos de origem algal, bacteriana (JENG & HUG, 2006).

O índice IPC, bem como os demais parâmetros geoquímicos usados na interpretação da origem da matéria orgânica sedimentar, não deve ser considerado isoladamente, mas em conjunto com outros indicadores geoquímicos.

Outro índice calculado foi a razão entre o material terrígeno e aquático (RTA), o qual apresentou valores menores que 1 principalmente em amostras que correspondem ao nível alto das águas do Lago (2, 15, 20, 145,5 e 398 cm) quando a produtividade primária é alta

(REATI *et al.*, 1997), indicando predominância de fontes aquáticas. Por outro lado, valores altos RTA foram observados em sedimentos depositados, principalmente, durante o nível baixo das águas do Lago (34, 40, 71, 165, 171 e 347 cm), indicando o aumento da contribuição terrestre. Embora o material transportado pelos rios apresente uma diminuição durante o balanço hidrológico negativo, o depósito eólico tornou-se um importante mecanismo para o transporte de material alóctone ao Lago.

Em sedimentos do Lago Mar Chiquita, a razão C/N varia entre 4,6 e 12,5 (valor médio de 8,2), indicando que organismos aquáticos são a principal fonte de matéria orgânica (Tabela 1). Portanto, a maior fonte de matéria orgânica desses sedimentos é principalmente derivada de algas azuis e verdes (REATI *et al.*, 1997). Desta maneira, qualquer contribuição a partir de plantas vasculares é menor em relação à produtividade primária na coluna d'água.

A razão C/N não apresentou valores muito altos, sendo esses típicos de matéria orgânica derivada do Lago. Plantas aquáticas não vasculares, plâncton e bactérias são as principais fontes de matéria orgânica, enquanto que a contribuição de plantas vasculares não foi detectada por esta análise (Figura 23).

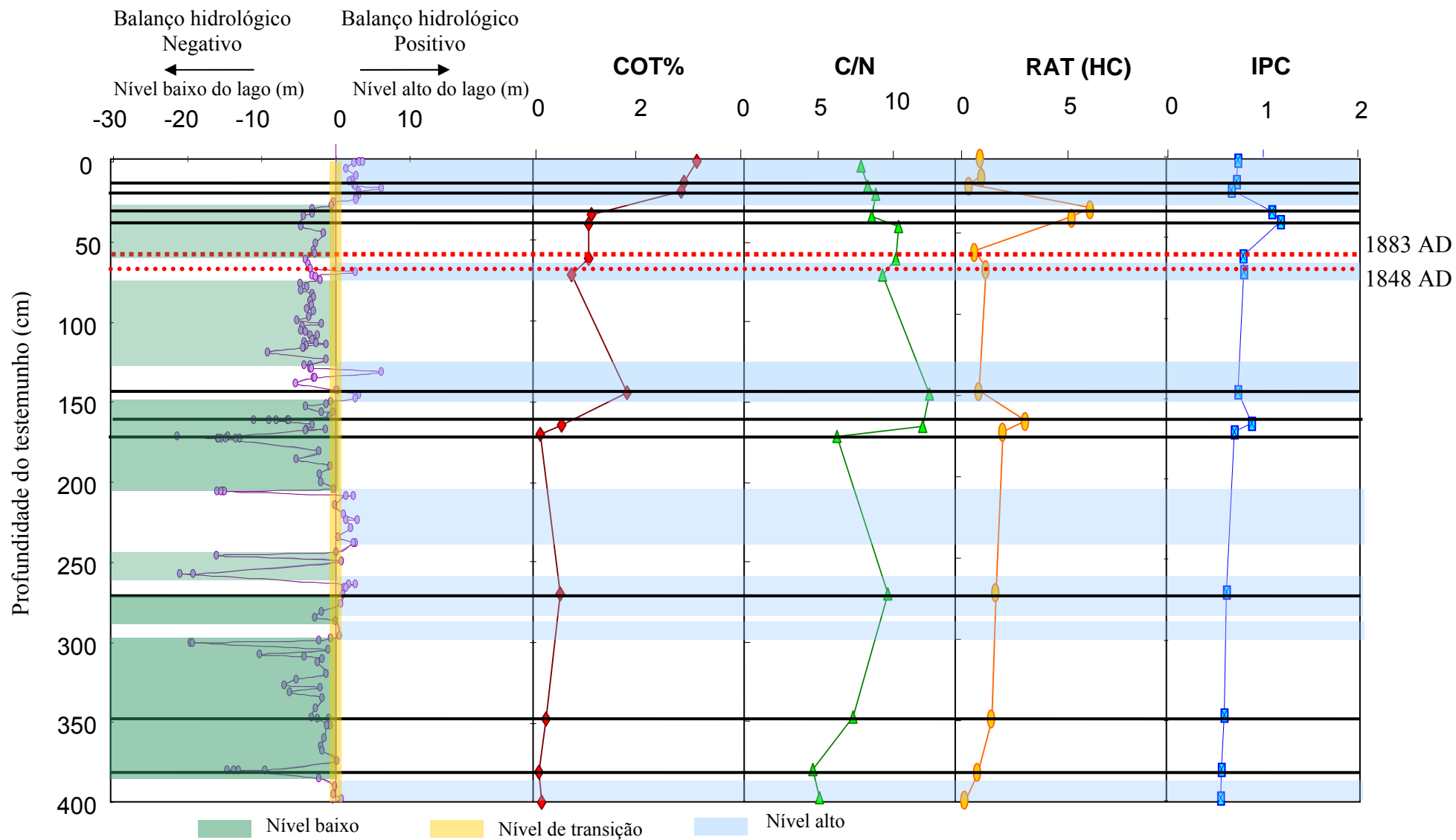


Figura 23. Perfil de distribuição COT%, C/N, RAT e IPC ao longo do testemunho do sedimento do Lago Mar Chiquita.

5.1.1 Análise de $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos individuais

Primeiramente verificamos se os hidrocarbonetos cíclicos e/ou ramificados interferiram na análise de $\delta^{13}\text{C}$. Utilizou-se o procedimento do aduto de uréia para a amostra TMC-00-I-71 cm, analisamos a amostra livre de interferentes e a amostra com interferentes. Verificamos que não há interferência na análise, não utilizando o aduto de uréia nas demais amostras.

A natureza da matéria orgânica no sedimento do Lago Mar Chiquita foi obtida pela análise de $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos individuais (Tabela 5). *n*-Alcanos de origem aquática (C_{15} , C_{16} , C_{19}) mostraram valores na faixa entre -24,9 e -34,1 ‰, em todo o perfil, enquanto que *n*-alcanos originados de plantas vasculares (C_{27} , C_{29} , C_{31}) apresentavam valores entre -23,6 e -30,3 ‰.

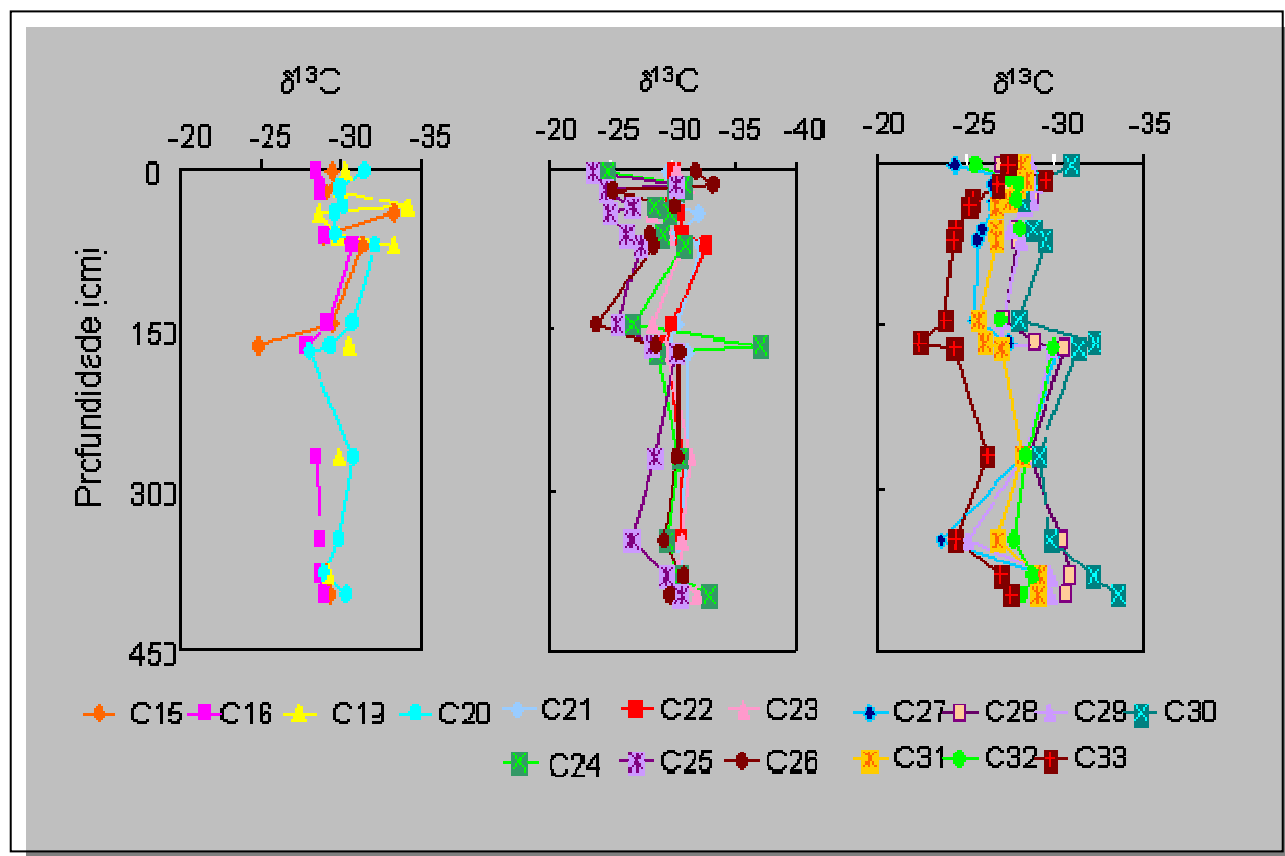


Figura 24. Perfil de distribuição de $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos individuais ao longo do testemunho.

Verificou-se o padrão "zigue - zague" no conteúdo de ^{13}C dos *n*-alcanos, isto é, os carbonos ímpares são mais enriquecidos em ^{13}C do que os carbonos pares (Figura 25), ocorrendo principalmente nas amostras de maiores profundidades, como 347, 380 e 398 cm e apenas em *n*-alcanos de cadeia longa (C_{25} - C_{33}). Enquanto que em *n*-alcanos $\text{C}_{15}/\text{C}_{16}$ e C_{21} - C_{23} nenhuma variação significativa (menor 1%) foi observada. Essa diferença na composição isotópica específica de *n*-alcanos ímpar/par revela origens diferentes e só ocorre em níveis baixos das águas do Lago. Com relação ao período de nível alto das águas do Lago, não foi observada uma diferença significativa no conteúdo de ^{13}C dos *n*-alcanos, como 145 e 270 cm.

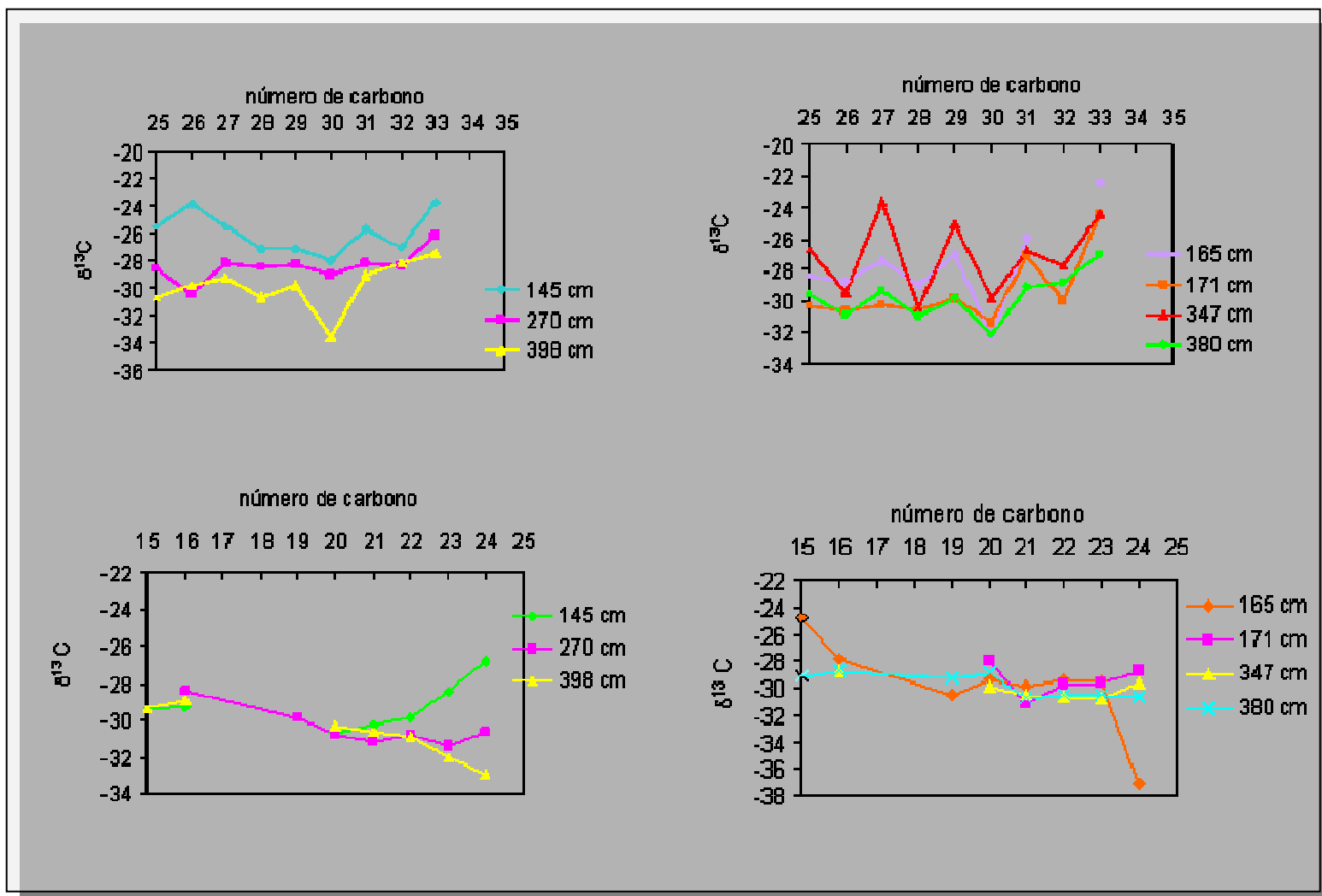


Figura 25. Perfil de distribuição da composição isotópica individual de *n*-alcanos versus número de carbonos.

Tabela 5. Dados da análise isotópica dos *n*-alcanos individuais em sedimentos do Lago Mar Chiquita.

Prof. (cm)	<i>n</i> -Alcanos																
	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃
2	-29,5	-28,4	-30,3	-31,4	-29,7	-30,2	-30,3	-24,8	-23,6	-31,9	-24,4	-27,1	-28,6	-30,9	-28,1	-25,5	-27,4
15	-29,7	-28,7	-29,9	-29,9	-30,4	-31,0	-31,1	-30,9	-30,3	-33,3	-27,8	-28,4	-28,7	-29,3	-28,3	-27,5	-29,5
20	-29,0	-28,7	-30,1	-29,9	-30,4	-30,6	-30,2	-30,2	-24,6	-25,2	-26,4	-27,6	-28,9	-27,8	-27,8	-27,9	-26,8
34	nd	nd	-34,1	-30,1	-30,3	-29,9	-28,5	-28,6	-26,8	-30,2	-26,5	-28,8	-28,7	-28,1	-27,4	-27,9	-25,3
40	-33,3	nd	-28,6	-29,6	-32,1	-30,5	-28,2	-29,9	-24,9	nd	-26,5	nd	-28,3	nd	-26,7	nd	-25,1
61	-28,9	-28,9	-29,8	-29,7	-30,4	-30,7	-29,7	-29,2	-26,3	-28,2	-25,9	-27,8	-27,5	-28,8	-26,7	-28,0	-24,4
71	-31,3	-30,8	-33,3	-32,1	-32,4	-32,8	-30,9	-30,9	-27,4	-28,4	-25,6	-27,9	-28,1	-29,5	-26,7	nd	-24,3
145,5	-29,5	-29,3	nd	-30,7	-30,3	-29,9	-28,4	-26,8	-25,5	-23,8	-25,5	-27,2	-27,1	-28,0	-25,6	-27,0	-23,8
165	-24,8	-27,9	-30,5	-29,3	-29,8	-29,4	-29,5	-27,1	-28,4	-28,7	-27,4	-28,9	-27,0	-32,2	-25,9	nd	-22,4
171	nd	nd	nd	-28,0	-31,2	-29,8	-29,6	-28,7	-30,3	-30,6	-30,3	-30,6	-29,8	-31,3	-27,1	-29,9	-24,4
270	nd	-28,4	-29,9	-30,8	-31,1	-30,8	-31,4	-30,6	-28,6	-30,4	-28,2	-28,5	-28,3	-29,1	-28,2	-28,4	-26,2
347	nd	-28,8	nd	-29,9	-30,5	-30,7	-30,7	-29,6	-26,7	-29,4	-23,6	-30,4	-25,1	-29,8	-26,8	-27,7	-24,5
380	-29,1	-28,7	-29,2	-28,9	-30,8	-30,5	-30,5	-30,6	-29,6	-30,9	-29,3	-30,9	-29,8	-32,2	-29,1	-28,8	-26,9
398	-29,4	-28,9	nd	-30,4	-30,7	-30,9	-32,0	-32,9	-30,7	-29,9	-29,3	-30,7	-29,6	-33,6	-29,0	-28,2	-27,5

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *n*-alcanos individuais na faixa de C_{15} - C_{33} variam entre -22,4 a -34,1 ‰ (Tabela 5), sugerindo uma composição isotópica de carbono observada principalmente em plantas C3 e algas lacustres, embora esses valores possam também sugerir uma mistura de plantas C3 e C4. Conforme relatado por Reati e colaboradores (1997), em período de seca, plantas C4, como *Atriplex* e outros são dominantes na área do Lago Mar Chiquita.

Valores distintos de $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C3 e C4 podem ser usados junto com valores C/N, para ajudar a identificar a maior fonte de matéria orgânica do sedimento lacustre. Portanto, usando esta relação em sedimentos do Lago Mar Chiquita, podemos sugerir que a principal fonte de matéria orgânica é alga lacustre (Figura 26).

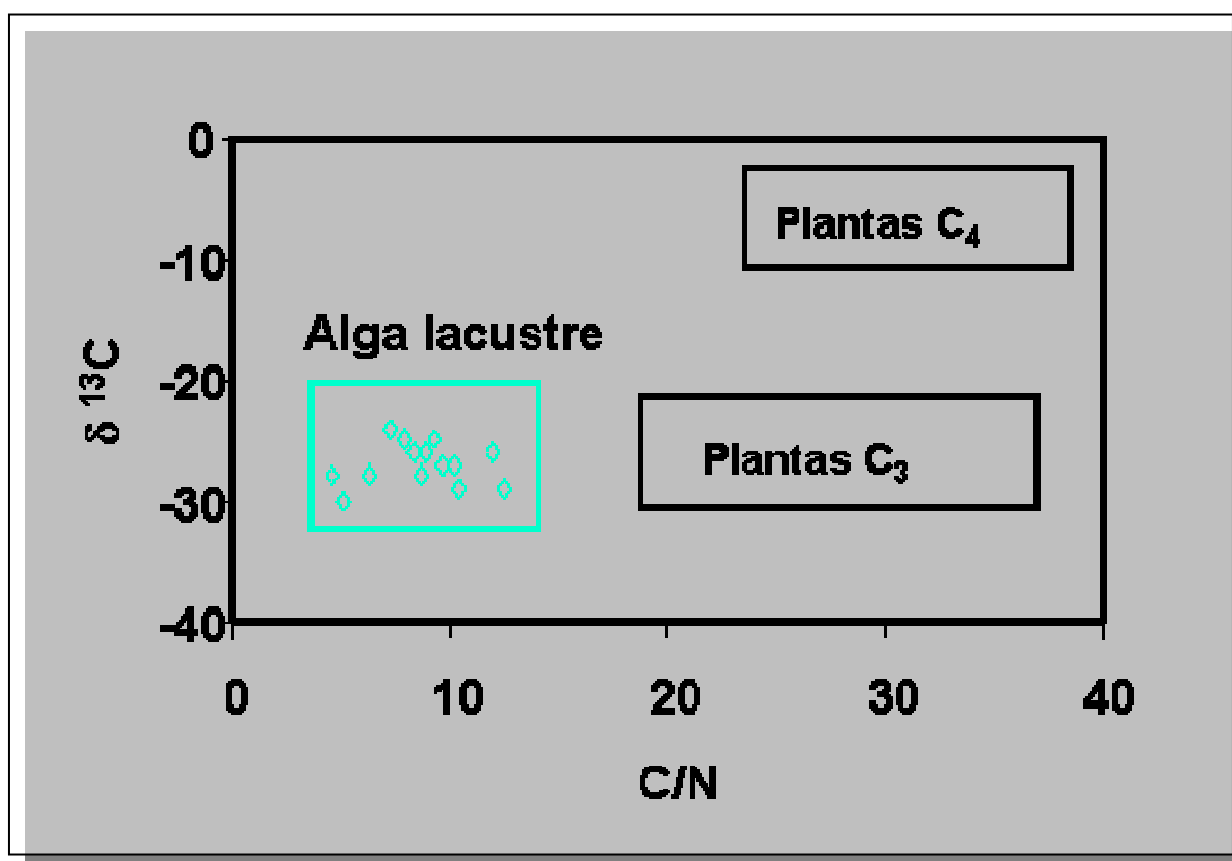


Figura 26. Gráfico relação C/N versus $\delta^{13}\text{C}$ do Lago Mar Chiquita.

5.2 Hopanos

Os bio-hopanóides constituem um grupo de moléculas orgânicas complexas, constituintes essenciais da membrana celular de algumas bactérias. Os seus derivados diagenéticos, os geohopanóides, estão largamente representados na litosfera e constituem importantes marcadores paleoambientais das condições reinantes quando da deposição dos sedimentos. Como tal, a presença e caracterização desses compostos podem vir a constituir uma ferramenta importante no estudo das alterações recentes, bem como nas seqüências sedimentares antigas, da relação ambiente/clima (INNES *et al.*, 1998). Sua presença em sedimentos marinhos e lacustres é comumente atribuída a bactérias.

Nos sedimentos estudados, as maiores concentrações de hopanóides foram encontradas junto à fração superficial do sedimento (15 – 165 cm). No Lago Mar Chiquita foram identificados alguns hopanos, tais como, 17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopano, 17 β (H), 21 β (H)-30-Norhopano, 17 α (H), 21 β (H)-30-Norhopano e 17 α (H), 21 β (H)-Hopano nos dois testemunhos estudados. Alguns hopenos também foram detectados em algumas amostras, sendo o composto Hop-22(29)-eno em 4 amostras e o Hop-17(21)-eno em duas amostras. Pode-se verificar que a maior contribuição ao longo do testemunho em estudo foi o Trisnorhopano, seguido do H₃₀ e H₂₉. Eles formam 50%, 12,8% e 11%, respectivamente, do total dos hopanóides; e com relação aos Hopenos, o mais abundante foi o Hop-22(29)-eno, com 11,4% do total dos hopanóides (Figura 27).

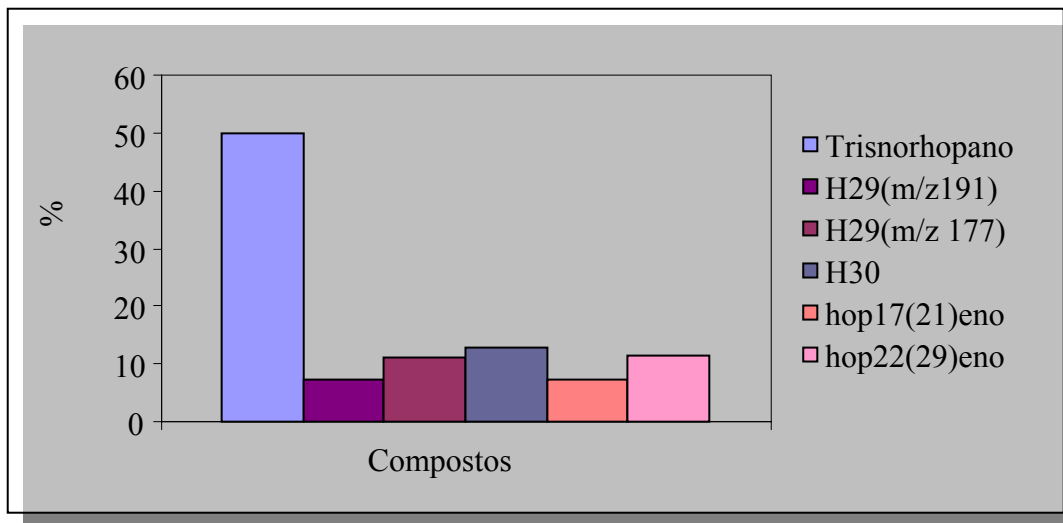


Figura 27. Percentual de distribuição dos hopanóides.

A maior fonte de hopenos, especialmente o diplopteno, isto é hop-22(29)-eno, em ambiente sedimentar são bactérias. Vários hopenos são inter-relacionados como produto diagenético do diplopteno, o qual é convertido em hop-21(22)-eno, e hop-17(21)-eno. O diplopteno é encontrado primariamente em organismos vivos e amostras de ambientes recentes e seus produtos diagenéticos são encontrados em vários sedimentos recentes (PHILP, 1985).

A presença do hop-17(21)-eno, combinado com a diminuição do diplopteno nas amostras (TMC-02-I-(15 e 145,5 cm), sugere que este último esteja sofrendo isomerização a geohopanóides mais estáveis em sedimentos do Lago Mar Chiquita.

Os cromatogramas de massas do íon m/z 191 mostra as abundâncias relativas dos hopanos e hopenos nas amostras TMC-00-I-71 cm e TMC-02-I-15 cm (Figura 28).

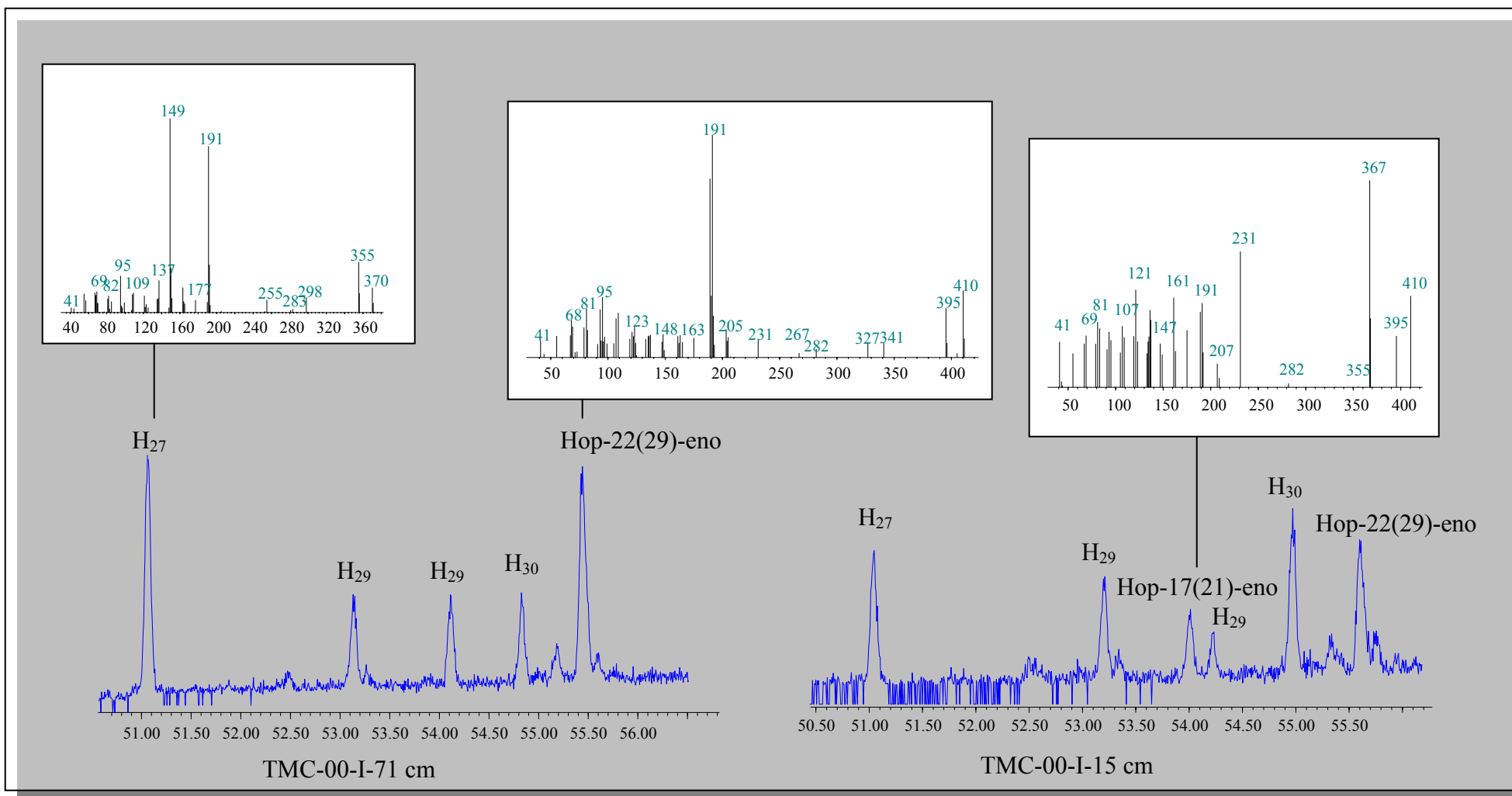


Figura 28. Cromatograma de massas do ion m/z 191 das amostras do Lago Mar Chiquita.

O perfil de distribuição dos hopanóides pode ser observado na figura 29, onde verificamos que a contribuição diminui ao longo do testemunho. Com exceção da amostra TMC-00-I-71 cm, onde há um aumento na concentração do 17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopano e nos outros hopanóides.

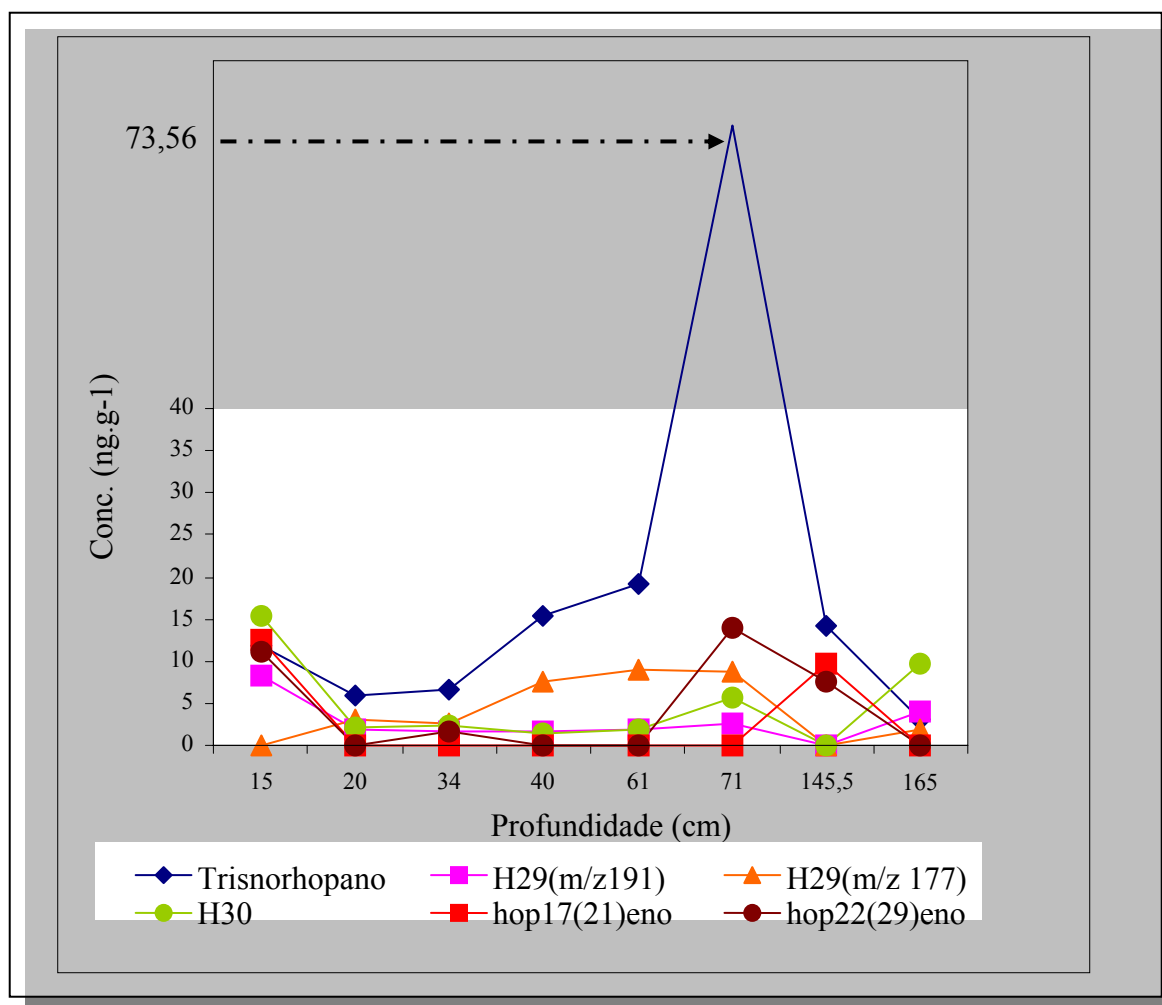


Figura 29. Perfil de distribuição da concentração do hopanóides versus profundidade.

CIOCCALE em 1989, em função de dados históricos, reconhece esse período datado no ano de 1848, como sendo um período de níveis baixos, déficit de água e temperaturas baixas, o qual corresponderia à fase final da Little Ice Age (LIA), flutuação climática caracterizada por um rápido esfriamento global (VILLALBA *et al.*, 1998). Essas diferenças

na abundância são um reflexo das flutuações sazonais que ocorrem com a produtividade primária e, por conseguinte, com as concentrações dos hopanóides na coluna d'água, associada a uma variação sazonal da taxa de sedimentação e ciclos de degradação.

5.3 Esteróis

Outro grupo de biomarcadores bastante utilizado são os esteróis (Figura 30), que podem ser originários principalmente de plantas terrestres ou aquáticas (VOLKAMN, 1986; PEARSON *et al.*, 2007). Eles podem ser provenientes de três fontes:

- 1) fitoplâncton, presente na coluna aquática;
- 2) transformações secundárias de produtos provenientes dos restos dos fitoplânctons;
- 3) síntese de novos esteróis pela comunidade bêntica (os bentos são organismos que vivem na interface sedimento - água).

No Lago Mar Chiquita, tanto indicadores esteroidais de material de provável origem autóctone como alóctone foram observados nos dois testemunhos (Tabela 6).

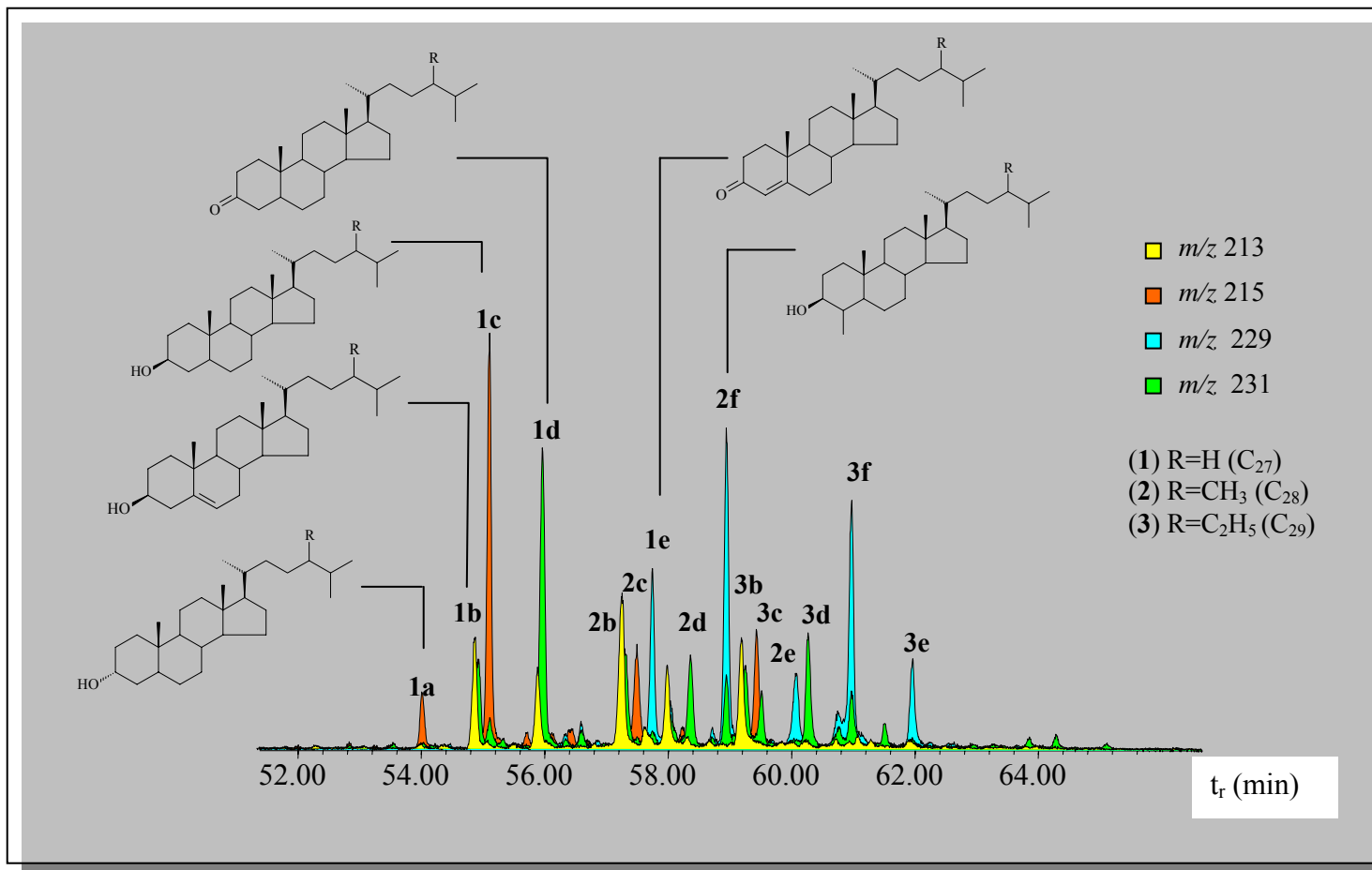


Figura 30. Sobreposição do cromatograma de massas m/z 213, 215, 229 e 231 da amostra TMC-00-I-71 cm do Lago Mar Chiquita.

Tabela 6. Esteróis identificados na fração polar da amostra TMC-00-II-71 cm e outras amostras.

<i>Numero</i>	<i>MW</i>	<i>m/z (1)</i>	<i>m/z</i>	<i>Compostos</i>
<i>1a</i>	388	215		<i>Coprostanol</i>
<i>1b</i>	386	213		<i>3β-colesterol</i>
<i>1c</i>	388	215		<i>3β-colestanol</i>
<i>1d</i>	386	231		<i>Colestan-3-ona</i>
<i>1e</i>	384	229	124	<i>Colest-4-en-3-ona</i>
<i>2b</i>	400	213		<i>24-metil-colesterol</i>
<i>2c</i>	402	215	233	<i>24-metil-colestanol</i>
<i>2d</i>	400	231		<i>24-metil-colestan-3-ona</i>
<i>2e</i>	398	229	124	<i>24-metil-colest-4-en-3-ona</i>
<i>2f</i>	416	229	179	<i>4-metil-colestanol</i>
<i>3b</i>	414	213		<i>24-etil-colesterol</i>
<i>3c</i>	416	215	233	<i>24-etil-colestanol</i>
<i>3d</i>	414	231		<i>24-etil-colestan-3-ona</i>
<i>3e</i>	412	229	124	<i>24-etil-colest-4-en-3-ona</i>
<i>3f</i>	430	229	179	<i>4,24-dimetil-colestanol</i>

(1) primeiro íon diagnóstico; (2) segundo íon diagnóstico

Nos sedimentos estudados as maiores concentrações de esteróis foram encontradas no sedimento superficial. Pode-se verificar que a maior contribuição ao longo do testemunho em estudo foi do esterol C₂₇, seguido do C₂₈ e C₂₉ (Figura 31). Eles formam 48%, 22% e 21%, respectivamente, dos esteróis totais.

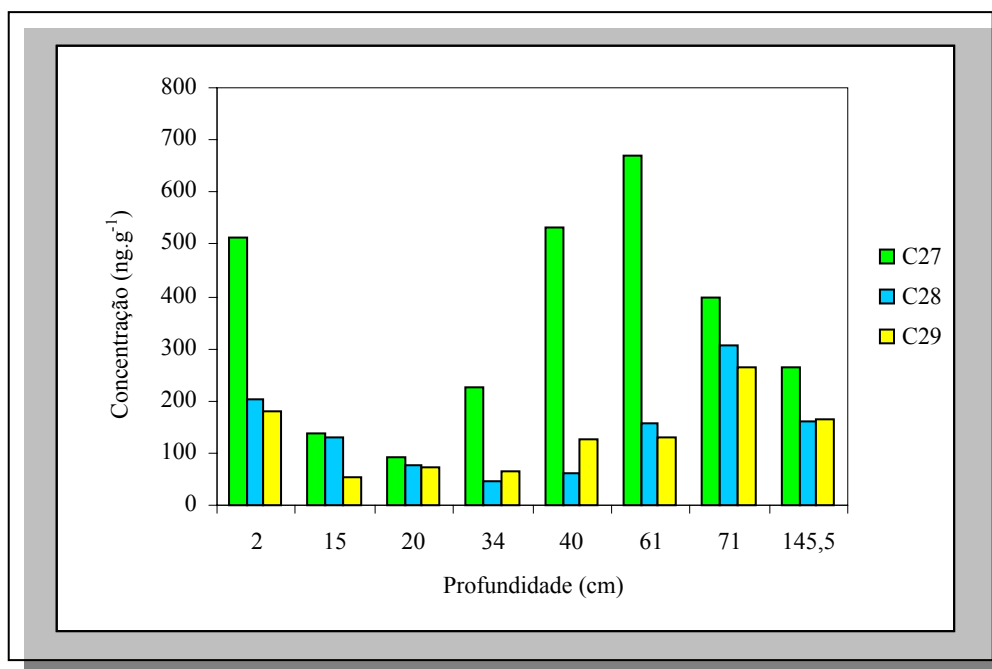


Figura 31. Distribuição dos esteróis ao longo do Testemunho de sedimento do Lago Mar Chiquita.

A concentração de compostos polares totais variou na faixa de 0,30 a 589,70 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. O perfil de distribuição dos compostos polares pode ser observado na figura 32, onde verificamos que a contribuição diminui ao longo do testemunho.

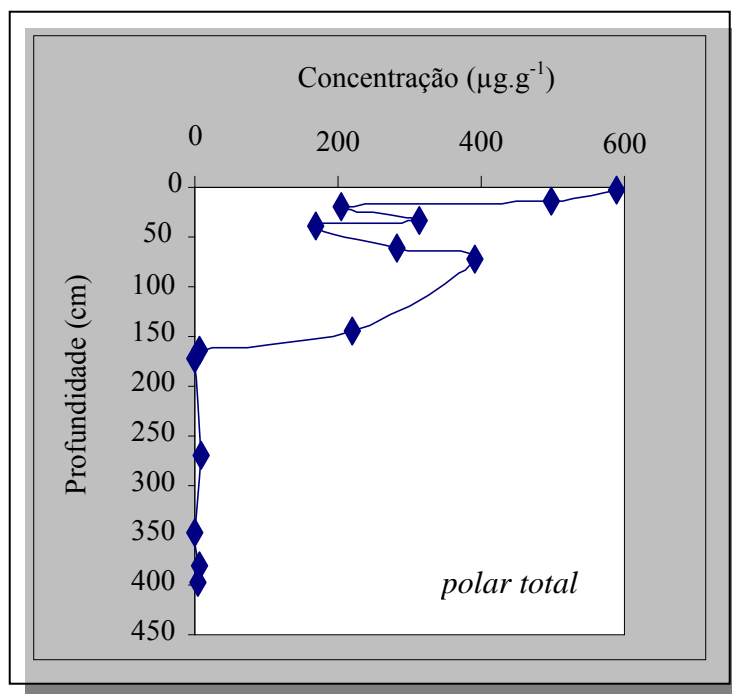


Figura 32. Gráfico concentração versus profundidade dos compostos polares totais.

Vale, porém, ressaltar que a forma reduzida do esterol (C_{27} , C_{28} e C_{29}), isto é, o $5\alpha(H)$ -colestano- 3β -ol, 24α -metil-colestano- 3β -ol e 24α -etil-colestano- $5-3\beta$ -ol foram os mais abundantes nas amostras de sedimentos tanto no nível baixo das águas quanto no nível alto das águas do Lago (Figura 32). A presença de concentrações altas de estanois demonstra claramente extensa degradação e retrabalhamento da distribuição dos esteróis. Entretanto, se examinarmos a relação estanol com o seu esterol há uma forte dependência sobre o número de carbonos. De uma maneira geral, os esteróis C_{27} são facilmente reduzidos, os C_{28} têm resistência intermediária a redução e os C_{29} são bastante resistentes à redução. Essa situação pode ser atribuída a uma especificidade relevante das enzimas microbianas à estrutura da cadeia lateral (RONTANI & VOLKAMN, 2005).

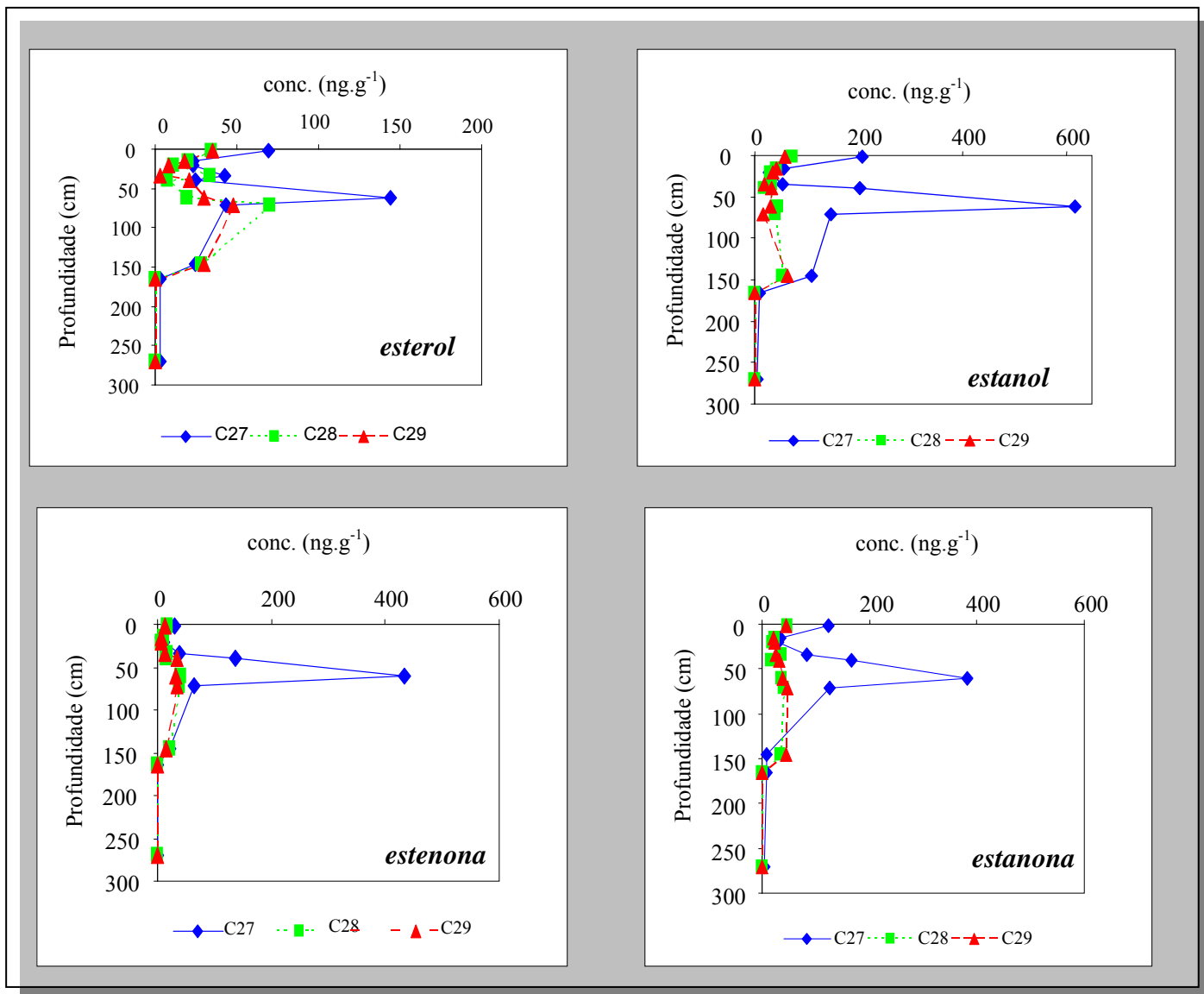


Figura 32. Perfil dos esteróis e seus produtos diagenéticos ao longo do testemunho.

Alguns estânois vêm de um input direto de microalgas (VOLKMAN, 1986; PEARSON *et al.*, 2007) e podem ser encontrados em pequenas quantidades em fitoplâncton e zooplâncton. Além disso, podem ser produzidos *in situ*, por exemplo, a partir de esteróis por meio de bactérias que estejam associadas aos fitodetritos através da redução direta da ligação dupla ou via formação de cetonas esteroidais intermediárias. Esse processo faz

parte da chamada diagênese, que ocorre com a matéria orgânica recentemente incorporada ao ambiente sedimentar (RONTANI & VOLKMAN, 2005).

A razão alta esterol/estanol (> 1) indica preservação do esterol, no entanto no Lago Mar Chiquita, devido a alta concentração de estanois essa relação apresenta valores abaixo de 1, indicando assim redução dos esteróis (processo diagenético). Com exceção da amostra TMC-00-I-61 cm, onde há um aumento na concentração do esterol (colesterol), apresentando assim um valor maior que 1 na relação esterol/estanol (Figura 33). Essa mudança na concentração dos esteróis pode ser devida a uma mudança ecológica na comunidade fitoplanctônica que ocorreram durante o período representado pela amostra (61 cm). Este período está datado no ano de 1883, o qual é reconhecido por CIOCCALE em 1989, em função de dados históricos, como sendo período de níveis baixos, déficit de água e temperaturas baixas, o qual corresponderia à fase final da *Little Ice Age (LIA)*, flutuação climática caracterizada por um rápido esfriamento global (VILLALBA *et al.*, 1998).

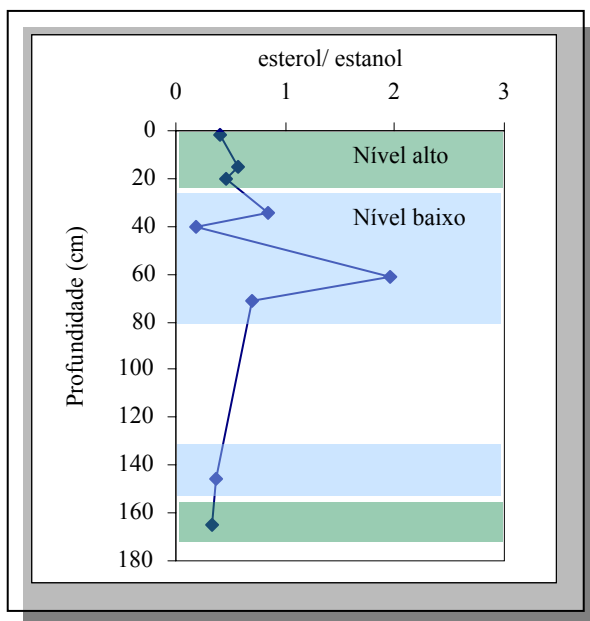


Figura 33. Relação esterol/ estanol versus profundidade.

Foram identificadas também cetonas esteroidais, tais como, Colest-4-en-3-ona, Colestan-3-ona, 24 α -metil-colest-4-en-3-ona, 24 α -metil-colestan-3-ona, 24 α -etil-colest-4-en-3-ona e 24 α -etil-colestan-3-ona. Elas são formadas a partir de transformações nos esteróis sedimentares. Estudos de encubação e comparação da distribuição do número de carbonos, sugerem fortemente que as estan-3-onas são formadas a partir da transformação microbiana do esterol a estanol em sedimentos (RONTANI & VOLKMAN, 2005). Dinoflagelados podem ser uma fonte adicional, mas essas microalgas não são suficientemente abundantes.

De uma maneira geral, a seqüência diagenética é



onde a estenona é um intermediário.

Outros esteróis encontrados nos sedimentos do Lago Mar Chiquita foram o coprostanol, 4-metil-colestan-3 β -ol e 4,24-dimetil-colestan-3 β -ol.

O coprostanol (5 β (H)-colestan-3 β -ol) é um esterol amplamente utilizado, já desde os anos 60, como marcador molecular para avaliar e monitorar a poluição por efluentes domésticos em ambientes aquáticos. Trata-se de um esterol de origem fecal, formado pela hidrogenação (redução) bacteriana do colesterol no intestino de animais superiores. (CARREIRA *et al.*, 2001).

Apesar de ser considerado como um marcador molecular específico e apresentar boa resistência aos processos iniciais de diagênese, especialmente em ambientes anóxicos, alguns autores apontam limitações ao uso do coprostanol, devido à:

- (i) falta de um critério quantitativo que associe determinado nível de coprostanol à presença de contaminação fecal;
- (ii) possível produção *in situ* de coprostanol em sedimentos anóxicos, o que representaria uma fonte independente do composto.

Ele foi identificado somente em 5 amostras de sedimentos são elas TMC-00-I (61 e 71 cm) e TMC-02-I (2, 34 e 145,5 cm).

A maioria dos esteróis sintetizados por dinoflagelados são 4-metil-esteróis, com predomínio do dinosterol. Uma vez que nenhum outro organismo, exceto algumas bactérias, é conhecido por biosintetizar o 4-metilesterol, pode-se concluir que ele ou seus derivados, quando encontrados em sedimentos indicam a presença de dinoflagelados.

No Lago Mar Chiquita esses esteróis foram identificados nas amostras TMC-02-I (2, 15, 20, 40, 145,5 cm) e TMC-00-I (61 e 71 cm), sendo mais abundantes na amostra 71 cm (Figura 34).

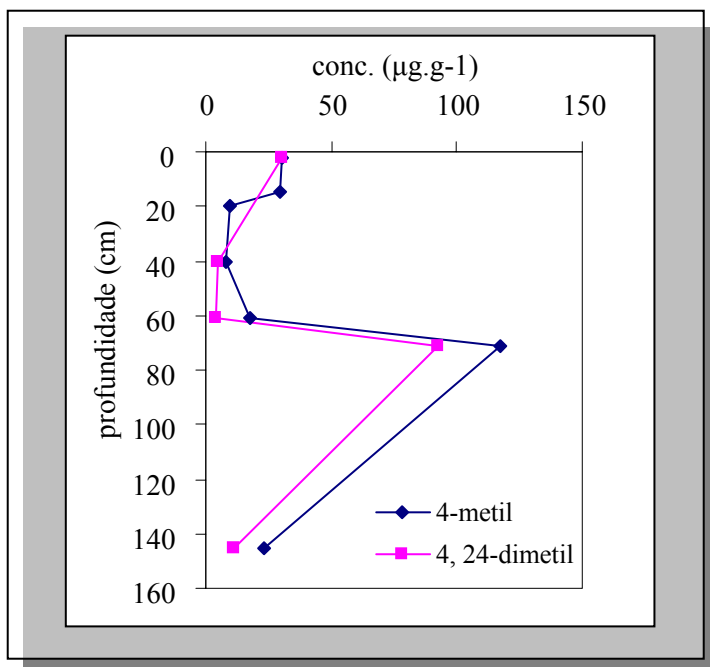


Figura 34. Concentração dos esteróis 4-metilcolestanol e 4,24-dimetilcolestanol versus profundidade.

Entretanto, REATI *et al.* (1997) descrevem a presença de cianobactérias em condições de hipersalinidade, o que corrobora que esses esteróis podem ter sido sintetizados por estas, uma vez que temos uma alta concentração de hopanóides nesse mesmo período.

5.4 Considerações finais

Na maioria das amostras (70%) os resultados mostram uma correlação entre mudança hidrológica (i.e., nível baixo e alto das águas), e de composição da matéria orgânica sedimentar. Pode-se observar que a maior concentração de *n*-alcanos corresponde a níveis elevados das águas do Lago, quando a produtividade primária é máxima (amostras 2, 15, 20, 398 cm). Inversamente, alguns valores mais baixos são encontrados nos sedimentos acumulados durante níveis baixos das águas do Lago, salinidade elevada e uma baixa abundância dos organismos vivos, quando a matéria orgânica sedimentar é principalmente terrestre (amostras 34, 40, 165, 347, 380 cm). Embora o material transportado pelos rios apresente uma diminuição durante o balanço hidrológico negativo, o depósito eólico tornou-se um importante mecanismo para o transporte de material alóctone no Lago.

As maiores concentrações de esteróis foram encontradas junto à fração superficial do sedimento, a partir de 2 a 145,5 cm (169,66-589,70 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), com uma redução drástica a partir da profundidade 165 a 398 cm (0,30-8,95 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), enquanto que a concentração de hidrocarbonetos totais variou entre 8,76 e 48,78 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, com nenhuma mudança drástica. A parte superior do testemunho (2-20 cm), correspondente ao último e atual registro do período de alta, mostrou alta produtividade (compostos polares e hidrocarbonetos totais), principalmente de algas e bactérias, a qual é reduzida a partir da profundidade 34-40 cm, quando valores inferiores de concentrações e alteração da contribuição de matéria orgânica foram evidenciados. Esta redução é devida a este intervalo de 34-40 cm ser o registro de extensa seca que afetou a Argentina Central durante as décadas de 1950 a 1960. Comparativamente, a maior produtividade foi observada no intervalo entre 61-145,5 cm, embora apenas a amostra 145,5 cm corresponde ao registro de nível alto das águas do Lago.

Datação por ^{210}Pb idade cronológica de 1883 AD e 1848 AD das amostras de sedimentos 61 e 71, respectivamente, indicam que estes sedimentos foram acumulados durante o balanço hidrológico negativo no final do Little Ice Age (LIA) (PIOVANO *et al.* , 2002). Nenhuma datação foi realizada na amostra 145,5 cm.

Baixos valores COT%, concentração de hidrocarbonetos totais e concentração de compostos polares foram relatadas nas amostras 165-398 cm, os quais abrangem o período do Último Máximo Glacial, *Late Glacial Maximum* (LGM), até Holoceno superior (PIOVANO *et al.*, 2005). Apesar do modelo cronológico baseado na técnica de datação por C14 ainda estar sendo construído, pode-se supor que a amostra 171 cm representa o Holoceno Médio, fase seca, ao passo que a amostra 270 cm pode ser relacionada a fase úmida, que vem após o balanço hídrico negativo durante o LGM (amostras 347 e 380 cm). A idade da amostra 398 cm registrada como nível alto das águas do Lago é desconhecida.

Os valores $\delta^{13}\text{C}$ individuais de *n* - alcanos na faixa de 15-33 carbonos variam entre -22,4 a -34,1 ‰, sugerindo uma composição isotópica de carbono observada em plantas C3 e algas lacustres. No entanto, um misto de entrada de plantas C3 e C4 é também sugerido principalmente durante a fase seca. A razão C/N oscila entre 4,6 e 12,5, com uma média de 8,2, indicando, juntamente com $\delta^{13}\text{C}$, organismos aquáticos como a principal fonte de MO. Assim, os valores C/N sugerem que a principal fonte MO no Lago Mar Chiquita é de algas.

Tabela 7. Compostos identificados nos sedimentos do Lago Mar Chiquita.

Compostos	Fonte provável	Biota do Lago	Fonte provável (literatura)
<i>n</i> -C ₁₅ e <i>n</i> -C ₁₆	Algas	Cianofíceas, clorofíceas	Algas
<i>n</i> -C ₂₁	Macrófitas, algas e bactérias	<i>Ruppia cirrosa</i> , Cianofíceas, clorofíceas	Macrófitas submersas e flutuantes; algas azuis e verdes; atividade bacteriana
<i>n</i> -C ₃₁	Plantas vasculares, macrófitas emergentes	<i>Juncus acutus</i> , <i>Atriplex</i> , <i>Salicornia ambigua</i>	Macrófitas emergentes, tais como <i>Juncus</i> , <i>Typha</i> e <i>Phragmites</i> ; Plantas vasculares
Hopanóides	Bactérias e cianobactérias	Presença de sulfobactérias redutoras, cianobactérias	Bactérias e cianobactérias
Coprostanol	Atividade microbiana	Presença de sulfobactérias redutoras	Contribuição fecal e redução microbiana
Colest-5-en-3β-ol	Zooplâncton, cianobactérias	<i>Artemia salina</i> , <i>crustáceos calanoides</i> , <i>lyngbya</i> , <i>chroococcus</i>	Fitoplâncton e zooplâncton
5α(H)-colestan-3β-ol 24 α -metil- colestan-3β-ol 24 α -etil-colestan-5-3β-ol	Atividade microbiana, diagêneses	Presença de sulfobactérias redutoras	Atividade microbiana, microalgas, fitoplâncton, zooplâncton e cianobactérias
Colestan-3-ona Colest-4-en-3ona 24 α -metil-colestan-3-ona	Atividade microbiana, diagêneses	Presença de sulfobactérias redutoras	Atividade microbiana, Dinoflagelados, fitoplâncton

24 α -metil-colest-4-en-3-ona 24 α -etil-colestan-3-ona 24 α -etil-colest-4-en-3-ona			
24 α -metil-colest-5-en-3 β -ol	Plantas vasculares, clorofíceas	Algas verdes	Plantas vasculares, microalgas, algumas diatomáceas e dinoflagelados
24 α -etil-colest-5-en-3 β -ol	Plantas vasculares, Algas, cianobactérias	Presença do gênero <i>Sciprus</i> , <i>Vaucheria</i> <i>sp.</i> (Xanthophyceae), <i>Lyngbya</i>	Diatomáceas, algas, cianobacterias e plantas vasculares
4-metil- colestan-3 β -ol 4,24-dimetil-colestanol	Dinoflagelados, cianobactérias	<i>Gyrosigma</i> , <i>Lyngbya</i> , <i>Oscillatoria sp.</i>	Dinoflagelados, diatomáceas, haptoficea, bactérias

Capítulo 6: Conclusão

Através deste estudo conseguimos identificar três classes de biomarcadores nos sedimentos do Lago Mar Chiquita, isto é, *n*-alcanos, hopanóides e esteróides. As maiores concentrações desses biomarcadores foram encontradas junto à fração superficial do sedimento.

n-Alcanos, hopanos e esteróides mostraram uma contribuição mista: plantas vasculares, microrganismo e algas, embora os valores C/N (variando entre 4,6 a 12,5) indicam que os organismos aquáticos são a principal fonte, mas há também contribuição de plantas vasculares.

A análise $\delta^{13}\text{C}$ de *n*-alcanos individuais sugeriu uma composição isotópica de carbono observada principalmente em plantas C3 e algas lacustres, embora estes valores possam também sugerir uma mistura de plantas C3 e C4. Entretanto, quando correlacionamos $\delta^{13}\text{C}$ com C/N a principal fonte de matéria orgânica é alga lacustre. Além disso, podemos verificar que os carbonos ímpares são mais enriquecidos em ^{13}C do que os carbonos pares, ocorrendo principalmente nas amostras de maior profundidades, como 347, 380 e 398 cm e apenas em *n*-alcanos de cadeia longa (C_{25} - C_{33}). Esta diferença na composição isotópica específica de *n*-alcanos ímpar/par revela diferentes origens e só ocorre em níveis baixos das águas do Lago.

Algumas amostras mostraram uma correlação entre mudança hidrológica e a composição da matéria orgânica sedimentar, isto é, alto nível do Lago e alta produtividade, baixo nível do Lago e baixa produtividade. Entretanto não podemos correlacionar os biomarcadores com as mudanças paleoclimáticas e paleoambientais.

Capítulo 7: Referências

ALLEN, P. A., COLLINSON, J. D., 1986. Lakes. In: Reading, H.G. (ed), *Sedimentary Environments and Facies*. Oxford, Blackwell, pp 63-94.

AZEVEDO, D. A., 2003. A preliminary investigation of the polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14, 97-106.

BRADLEY, R. S., 1999. *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*, 2nd edn. International Geophysics Series 68. Academic Press, San Diego, 610 pp.

BRAY, E. E., EVANS, E. D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.

BOURBONNIERE, R. A., TELFORD, S. L., ZIOLKOWSKI, L. A., LEE, J., EVANS, M. S., MEYERS, P. A., 1997. Biogeochemical marker profiles in cores of dated sediments from Large North American Lakes, American Chemical Society Symposium series 671, Chapter 9, 133-150.

BOULOUBASSI, I., 1990. *Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sediments du milieu cotier: cas du delta du Rhône*. Tese de doutorado, Université Paris, France, pp 344.

BOUTTON, T.W., 1991. Stable carbon isotopes ratios of natural materials. II. Atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environmental. In: Coleman, D.C.; Fry, B. (Ed.). *Carbon isotopes techniques*. New York: Academic Press, pp155-171.

BOUTTON, T.W., 1996a. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: Boutton, T.W.; Yamasaki, S.I. (Eds.). *Mass spectrometry of soils*. New York: Marcel Dekker, pp 47-82.

BOUTTON, T.W., 1996b. Characterization of natural ^{15}N abundance of soils. In: Boutton, T.W.; Yamasaki, S.I. (Eds.). *Mass spectrometry of soils*. New York: Marcel Dekker, pp 205-208.

BOUTTON, T.W., AARCHER, S.R., MIDWOOD, A.J., ZITZER, S.F., BOL, R., 1998. $\delta^{13}\text{C}$ values of soil organic matter and their use in documenting vegetation change in a subtropical savanna ecosystem. *Geoderma*, 82, 1-3, 5-41.

CARREIRA, R. S., WAGENER, A. L. R., FILEMAN, T., READMAN, J. W., (2001) Distribuição de coprostanol ($5\beta(\text{H})$ -colestano- 3β -ol) em sedimentos superficiais da baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. *Química Nova*, 24, 37-42.

CARROL, A. R., BOHACS, K. M., 1999. Stratigraphic classification of ancient lakes: balancing tectonic and climatic controls. *Geology*, 27, 2, 99-102.

CIOCCALE M., 1989. Climatic fluctuation in the Central region of Argentina in the last 1000 years. *Quaternary International.*, 62, 35-47.

CRAIG, H. 1957. The geochemistry of stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3, 53-92.

CRANWELL, P. A., 1973. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3, 287-296.

CRANWELL, P. A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25-37.

CRANWELL, P. A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments -II. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.

DUSSEL P., HERRERA R.G., 1999. Repercusiones socioeconómicas del cambio de curso del Río Salado en la segunda mitad del siglo XVIII. En: *Estudios sobre historia y ambiente en América*, Garcia Martinez B. y Gonzalez J.A. (eds.), El Colegio de México. Instituto Panamericano de Geografía e Historia, Ciudad de Mexico, México, pp 137-149..

EGLINTON, G., CALVIN, M., 1967. Chemical Fossils. *Scientific American*, 261, pp 32-43.

ESTEVEZ, F.A., 1998. *Fundamentos de Limnología*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência. pp 316-373.

FICKEN, K. J., LI, B., SWAIN, D. L., EGLINTON, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/ floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745 -749.

FILLEY, T.R., FREEMAN, K.H., BIANCHI, T.S., BASKARAN, M., COLARUSSO, L.A., HATCHER, P.G. 2001. An isotopic biogeochemical assessment of shift in organic matter input to Holocene sediments from Mud lake, Florida. *Organic Geochemistry*, 32, 1153-1167.

FRANK, H., 1915. Contribución al conocimiento de las Salinas Grandes y la Mar Chiquita de la Provincia de Córdoba. *Revista del Centro de Estudio de Ingeniería* 3, 91-107.

JACOB, J., DISNAR, J-R., BOUSSAFIR, M., LEDRU, M.P., ALBUQUERQUE, A.L.S., SIFEDDINE, A., TURCQ, B., 2004. Onocerane attests to dry climatic events during the Quaternary in the tropics. *Organic Geochemistry*, 35, 289-297.

HAYES, J.M., 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology*, 113, 1-2, 111-125.

HEDGES, J.I., CLARK, W.A., COWIE, G.L., 1988. Organic matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay. *Limnology and Oceanography*, 33, 1116-1136.

HU, F.S., HEDGES, J.I., GORDON, E.S., BRUBAKER L.B., 1999. Lignin biomarker and pollen in post glacial sediments of an Alaskan lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 9, 1421-1430.

HOSTETTLER, F.D., PEREIRA, W.E., KEVENVOLDEN, A.K., GEEN, A., LUOMA, S.M., EULLER, C.C., ANIMA, R., 1999. A record of hydrocarbons input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry*, 64, 115-127.

INNES, H. E., BISHOP, A. N., HEAD, I. M., FARRIMOND, P., 1997. Preservation and diagenesis of hopanoids in Recent lacustrine sediments of Priest Pot, England. *Organic Geochemistry*, 26, 9/10, 565-576.

INNES, H. E., BISHOP, FOX, P., A. N., HEAD, I. M., FARRIMOND, P., 1998. Early diagenesis of bacteriohopanoids in Recent sediments of Lake Pollen, Norway. *Organic Geochemistry*, 29, 1285-1295.

JENG, W., HUH, C., 2006. A comparison of sedimentary aliphatic hydrocarbon distribution between the southern Okinawa Trough and nearby river with high sediment discharge. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 66, 217-224.

KATZ, B. J. 1990. Controls on distribution of lacustrine source rocks through time and space. In: Katz, B. J. (ed) Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs. American Association of Petroleum Geologists, Memoir n. 50, pp 61-76.

KATZ, B. J., 1995. Factors controlling the development of lacustrine petroleum source rock – an update. In: HUC, A. Y. (ed) Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks. American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology 40, pp. 61- 80.

KELTS, K., 1988. Environments of deposition of lacustrine source rocks: an introduction. In: Fleet, A.J.; Kelts, K.; Talbot, M.R. (eds) Lacustrine petroleum source rocks. Geological Society Special Publication, 40, pp 3-26.

LAMBIASE, J. J., 1990. A model for tectonic control of lacustrine stratigraphic sequences in continental rift basins. In: Katz, B. J. (ed) Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs. American Association of Petroleum Geologists, Memoir , 50, pp 265-276.

LALLIER-VERGES, E.; SIFEDDINE, A.; DE BEAULIEU, J.L.; REILLE, M.; TRIBOVILLARD, N.; BERTRAND, P.; THOUVENY, N.; DISNAR, J.R.; GUILLET, B. 1993. Sensibilité de la sédimentation organique aux variations climatiques de Tardi-Würm et de l'Holocène - le lac du Bouchet (Haute Loire, France). Bulletin de la Société Géologique de France, 164, 661-673,.

LUTI, R., BERTRÁN, M.A., GALERA, F.M., MÜLLER, N., BERZAL, M., NORES, M., HERRERA, M.A., BARRERA, J.C. 1979. VEGATACIÓN. IN: VÁZQUEZ, J.B., LÓPEZ ROBLES, A., SOSA, D.F., SILEZ, M.P. (Eds.) Geografía Física de la Provincia de Córdoba, pp297-368, Ed. Boldt, Buenos Aires.

MARTÍNEZ, D. E., 1991. Caracterización geoquímica de las aguas de la Laguna Mar Chiquita, Provincia de Córdoba. PhD Thesis, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 274 pp.

MELLO, M.R., 1988, Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins. Tese de Ph.D., Universidade de Bristol, pp 240.

MEYERS, P. A., ISHIWATARI, R., 1993a. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), Organic Geochemistry, Chapter 8. Plenum Press, New York, pp 185-209.

MEYERS, P. A., ISHIWATARI, R., 1993b. Lacustrine organic geochemistry- an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. Organic Geochemistry 28, 867-900.

MEYERS, P. A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. Chemical Geology 114, 289 – 302.

MEYERS, P. A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnology, and paleoclimatic processes. Organic Geochemistry 27, 213 – 250.

MEYERS, P. A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. Organic Geochemistry 34, 261 - 289.

O'LEARY, M.H., 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. Bioscience 38, 328-336.

ORTIZ, J.E., TORRES, T., DELGADO, A., JULIA, R., LUCINI, M., LLAMAS, F.J., REYES, E., SOLER, V., VALLE, M., 2004. The palaeoenvironmental and

palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada, Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies. *Organic Geochemistry*, 35, 11-12, 1243-1260.

OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1982. "Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes", *Trends in Biol Sciences*, 7, pp. 236-239.

PEARSON, E. J., FARRIMOND, P., JUGGINS, S., 2007. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: Relationships with source inputs and environmental factors. *Organic Geochemistry*, 38, 1169–1195.

PETERS, K. E., MOLDOWAN, J. M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M., 2005a. *Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, vol.1 . Cambridge University Press, Cambridge.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M., 2005b. *Biomarkers in Petroleum Systems and Earth History*, vol. 2. Cambridge University Press, Cambridge.

PHILP, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra*, Elsevier, New York.

PRIETO, M.R., Herrera, R.G., 2001. De sequías, hambrunas, plagas y "otras varias y continuas calamidades acaecidas en la jurisdicción de Córdoba" durante el siglo XVIII. *Cuadernos de Historia, Serie E. y Soc.*, N°4, Secc. Art., CIFYH, UNC, 4, 131-158.

PIOVANO, E. L., MOREIRA, S. D., ARIZTEGUI, D., 2002. Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (central Argentina): a sedimentary model for a highly variable saline lake. *Sedimentology* 49, 1371-1384.

PIOVANO, E. L., ARIZTEGUI, D., BERNASCONI, S. M., MCKENZIE, J. A., 2004a. Stable isotopic record of hydrological changes in subtropical Laguna Mar Chiquita (Argentina) over the last 230 years. *The Holocene* 14, 525 – 535.

PIOVANO, E. L., LARIZZATTI, F. E., FAVARO, D. I. T., OLIVEIRA, S. M. B., DAMATTO, S. R., MAZZILLI, B. P., ARIZTEGUI, D., 2004b. Geochemical response of a closed – lake basin to 20th century recurring droughts/ wet intervals in the subtropical Pampean Plains of South America. *Journal of Limnology* 63, 1 – 12.

PIOVANO, E.L, ARIZTEGUI, D., SYLVESTRE, F. BERNASCONI, S, HAJDAS I., 2005. Limnogeological reconstruction of climatic changes in the South American extratropics since the Last Glacial Maximum. XVI Congreso Geológico Argentino, Simposio del Cuaternario Actas, 6 pp.

PIOVANO, E., VILLALBA R., LEROY S., 2006. Holocene environmental catastrophes in South America: From the Lowlands to the Andes. *Quaternary International* 158, 1-3.

REATI, G. J., FLORIN, M., FERNANDEZ, G. J., MONTES, C., 1997. The Laguna Mar Chiquita (Cordoba, Argentina): a little known, secularly fluctuating, saline lake. *International Journal of Salt Lake Research* 5, 187 – 219.

RIELEY, G., COLLIER, R. J., JONES, D. M., EGLINTON, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U. K. – I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901 – 912.

RONTANI, J. F., VOLKMAN, J. K., 2005. Lipid characterization of coastal hypersaline cyanobacterial mats from the Camargue (France). *Organic Geochemistry* 36, 251 - 272.

SECKT, H., 1945. Estudios hidrobiológicos hechos en la Mar Chiquita. Boletim Academico Nacional Cientifico Cordoba 37, 279-809.

SIFEDDINE, A., 1991. La sédimentation en région tropicale humide (Carajas, Amazonie, Brésil): relation avec les modifications de l'environnement climatique au cours des 60000 dernières années., 119 f. These (Doctorat) - Museum National d'Histoire Naturelle, Institute de Paléontologie Humaine, Paris.

SIFEDDINE, A.; FROHLICH, F.; FOURNIER, M.; MARTIN, L.; SERVANT, M.; SOUBIES, F.; SUGUIO, K.; RIBEIRO, C.V., 1994a. La sédimentation lacustre indicateur de changements des paléoenvironnements au cours des 30.000 derniers années (Carajás, Amazonie, Brésil). Géosciences de surface/surface Géosciences, 1645-1652,.

SIFEDDINE, A.; BERTRAND, P.; FOURNIER, M.; MARTIN, L.; SERVANT, M.; SOUBIES, F.; SUGUIO, K.; TURCQ, B., 1994b. La sédimentation organique lacustre en milieu tropical humide (Carajas, Amazonie orientale, Brésil): relation avec les changements climatiques au cours des 60000 dernières années. Bulletin de la Société Géologique de France, Paris, 165, 6, 613-621.

SIFEDDINE, A.; BERTRAND, P.; LALLIER-VERGES, E.; PATIENCE, A.J., 1996. The relationship between lacustrine organic sedimentation and palaeoclimatic variations: lac du Bouchet (Massif Central, France). Quaternary Science Reviews, 15, 2-3, 203-211.

SIFEDDINE, A.; MARTIN, L.; TURCQ, B.; VOLKMER-RIBEIRO, C.; SOUBIES, F., CORDEIRO, R.C.; SUGUIO, K., 2001. Variations of the Amazonian rainforest environment: a sedimentological record covering 30,000 years. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 168, 3- 4, 221-235.

SIFEDDINE, A.; ALBUQUERQUE, A.L.S.; LEDRU, M.P.; TURCQ, B.; KNOPPERS, B.; MARTIN, L.; MELLO, W.Z.; PASSENAU, H.; DOMINGUEZ, J.M.L.; CORDEIRO,

R.C.; ABRÃO, J.J.; BITTENCOURT, A.C.S.P., 2003. A 21000 cal years paleoclimatic record from Caçó Lake, northern Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 189, 1-2, 25-34.

SIFEDDINE, A.; WIRRMANN, D.; ALBUQUERQUE, A.L.S.; TURCQ, B.; CORDEIRO, R.C.; GURGEL, M.H.C.; ABRÃO, J.J., 2004. Bulk composition of sedimentary organic matter used in palaeoenvironmental reconstructions: examples from the tropical belt of South America and Africa. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 214, 1-2, 41-53.

TAREQ, S.M.; TANAKA, N.; OHTA, K. (2004) Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. *Science of the Total Environment*, 324, 91-103.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2o ed. Berlin, Springer-Verlag.

VALERO-GARCÉS, B., DELGADO-HUERTAS, A., RATTO, A., NAVAS, A., EDWARDS, L., 2000. Paleohydrology of Andean saline lakes from sedimentological and isotopical records, Northwestern Argentina. *Journal of Paleolimnology* 24, 343-359.

VENKATESAN, M.I., KAPLAN, I.R., 1987. Lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Banzfield Strait. *Marine Chemistry*, 21, 347-375.

VILLALBA, R., GRAU, H.R., BONINSEGNA, J.A., JACOBY, G.C., RIPALTA A., 1998. Tree - ring evidence for long-term precipitation changes in subtropical South America. *International Journal of Climatology*, 18, 1463-1478.

VOLKMAN, J. K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-100.

VOLKMAN, J. K., 2005. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Organic Geochemistry* 36, 139 – 159.

WETZEL, R.G. 1983. *Limnology*. Philadelphia: Saunders College, 767 p.

ZEGOUAGH, Y., DERENNE, S., LARGEAU, C.; BARDOUX, G., MARIOTTI, A., 1998. Organic matter sources and early diagenetic alterations in Arctic surface sediments (Lena River Delta and Laptev Sea, Eastern Siberia). II. Molecular and isotopic studies of hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 28, 571-583.

ANEXO I

Accepted Manuscript

Quantitative evaluation of sedimentary organic matter from laguna mar chiquita, argentina

Luciana Stowinski Varandas da Silva, Eduardo L. Piovano, Débora de Almeida Azevedo, Francisco Radler de Aquino Neto

PII: S0146-6380(08)00005-3
DOI: [10.1016/j.orggeochem.2008.01.002](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.002)
Reference: OG 2107

To appear in: *Organic Geochemistry*

Received Date: 30 January 2007
Revised Date: 21 December 2007
Accepted Date: 4 January 2008

Please cite this article as: Varandas da Silva, L.S., Piovano, E.L., de Almeida Azevedo, D., de Aquino Neto, F.R., Quantitative evaluation of sedimentary organic matter from laguna mar chiquita, argentina, *Organic Geochemistry* (2008), doi: [10.1016/j.orggeochem.2008.01.002](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.002)



This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Quantitative evaluation of sedimentary organic matter from Laguna Mar Chiquita, Argentina

Luciana Stowinski Varandas da Silva ^a, Eduardo L. Piovano ^b, Débora de Almeida Azevedo ^{a*},
Francisco Radler de Aquino Neto ^a

^a *Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bl. A, S/603, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ, 21941-909, Brazil*

^b *Centro de Investigaciones Geoquímicas y de Procesos de Superficie (CIGeS), University of Córdoba, 5000 - Córdoba, Argentina*

Abstract

Laguna Mar Chiquita (Central Argentina) is a highly variable saline lake particularly suitable for palaeolimnological studies. The most recent (20th century) and past (several 1000s of years) regional hydrological balance variability in southeastern South America has produced dramatic lake level fluctuation, making Laguna Mar Chiquita a sensitive climatic indicator. These fluctuations in the hydrological cycle additionally control the chemistry and biology of the water column and a variety of sedimentary processes, which are distinctively recorded in the composition of the sedimentary organic matter (OM). Lipid extracts, after fractionation, were analysed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and gas chromatography/ flame ionisation detection (GC/FID). The *n*-alkanes range from *n*-C₁₅ to *n*-C₃₅, with total hydrocarbon concentration in the range 8.49 to 133 µg g⁻¹, and carbon preference index (CPI) values for *n*-C₁₅₋₃₅ between 0.55 and 1.19. C/N values are in the range 4.6 to 12.5, indicative of mainly algal, bacterial and non-vascular plant origins. The δ¹³C values of individual *n*-alkanes in the C₁₅₋₃₅ range vary between -22.4 and -34.1 ‰, suggesting a mixed OM input, i.e. C₃ and C₄ plants, and lacustrine algae. The presence of C₂₇, C₂₈ and C₂₉ sterols (C₂₇ dominant) and their diagenetic products reflects a major algal contribution. Evaluation of all the data together points to a mainly lacustrine algal input to the OM. Samples for which a high lake level occurred showed a clear predominance in water column production of OM. On the other hand, samples for which an increase in vascular plant (C₃ and C₄) input occurred are in accord with a low lake level. The data, combined with sedimentology, geochemical and isotopic information allow the development of a robust model for reconstructing past lake level fluctuation. Furthermore, the results are useful for interpreting similar saline lacustrine records on wider geographical and temporal scales.

Keywords: Laguna Mar Chiquita, Hypersaline lake, Biomarkers, Sediment, GC/MS, C/N ratios, Carbon isotopic composition.

*Corresponding author. Tel./fax: +55 21 22603967.

E-mail addresses: debora@iq.ufrj.br (D.A. Azevedo); radler@iq.ufrj.br (F.R. Aquino Neto).

ANEXO II
CROMATOGRAMA DE ÍONS TOTAIS

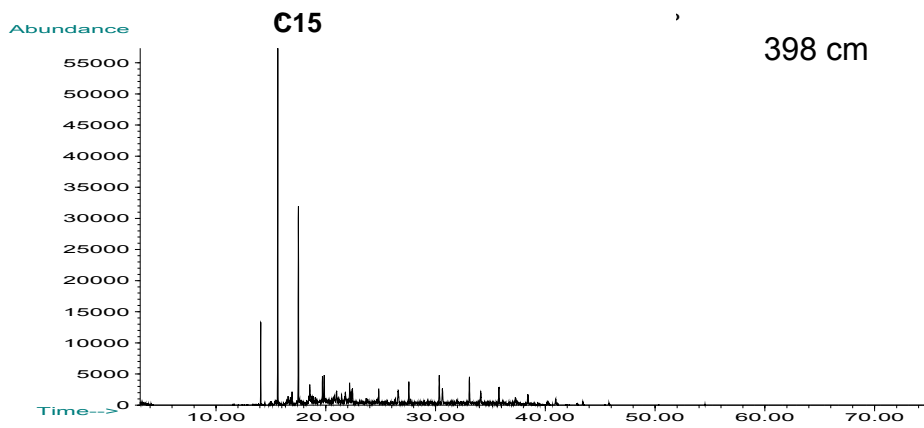


Figura II 1. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-398cm

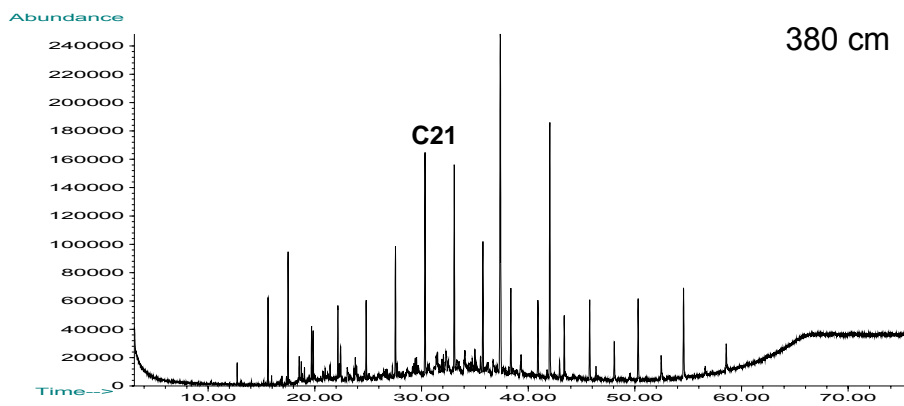


Figura II 2. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-380cm.

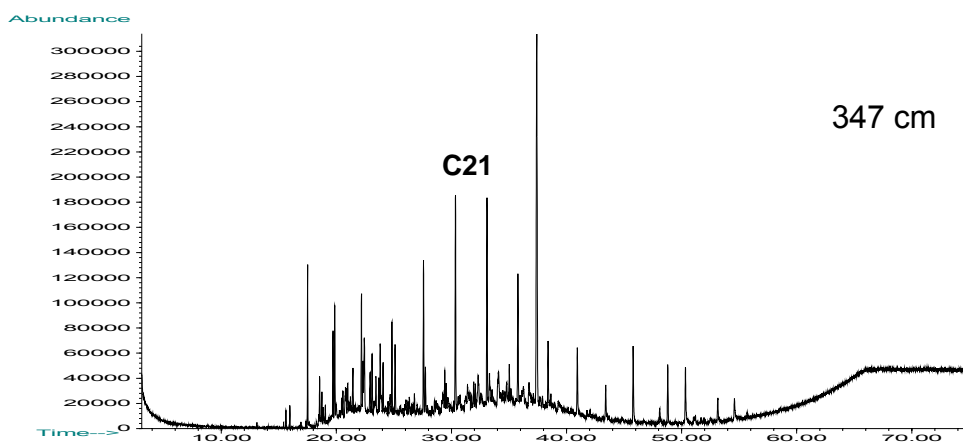


Figura II 3. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-347cm.

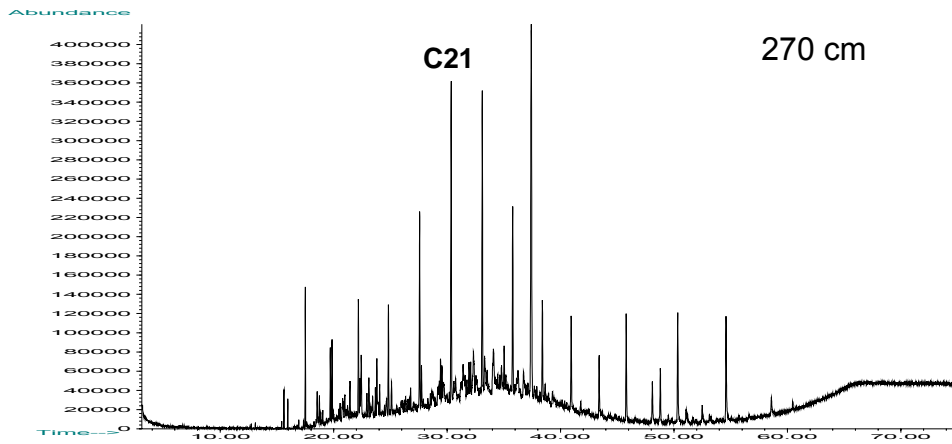


Figura II 4. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-270cm.

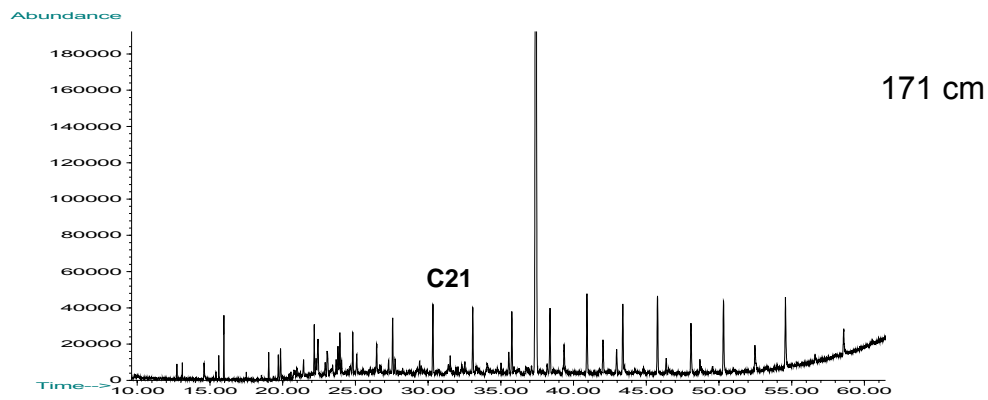


Figura II 5. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-171cm.

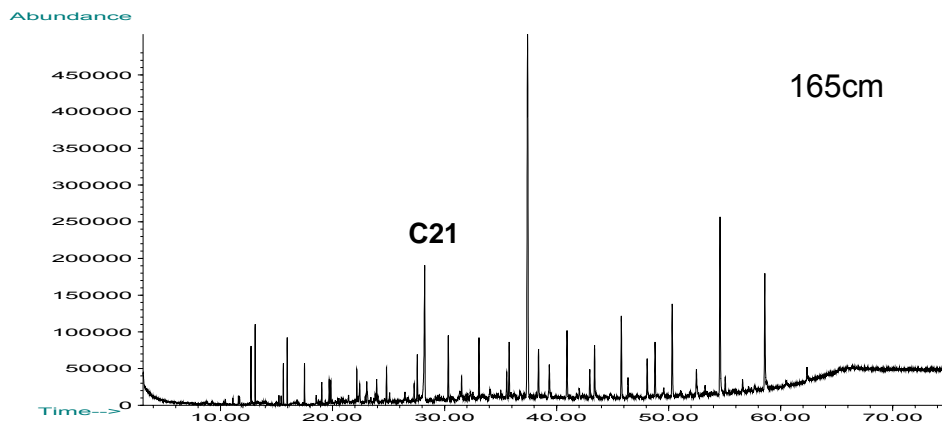


Figura II 6. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-165cm.

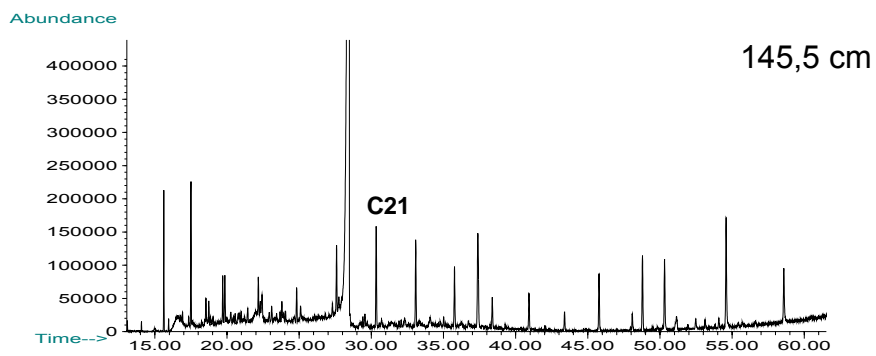


Figura II 7. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-145,5cm.

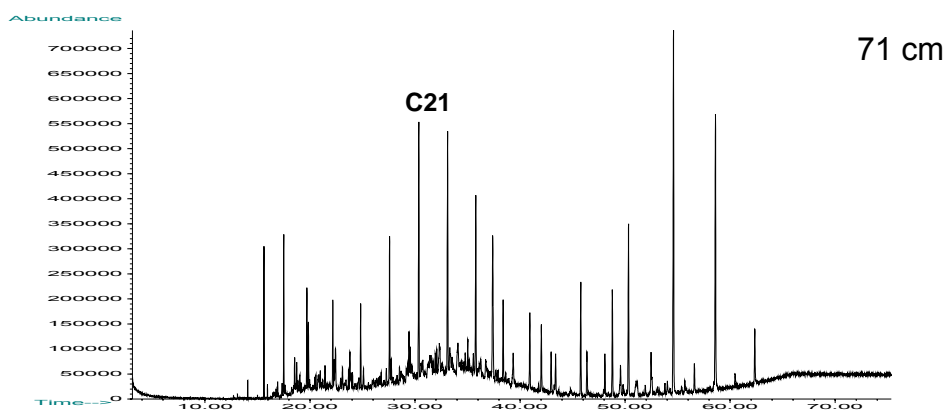


Figura II 8. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-00-I-71cm.

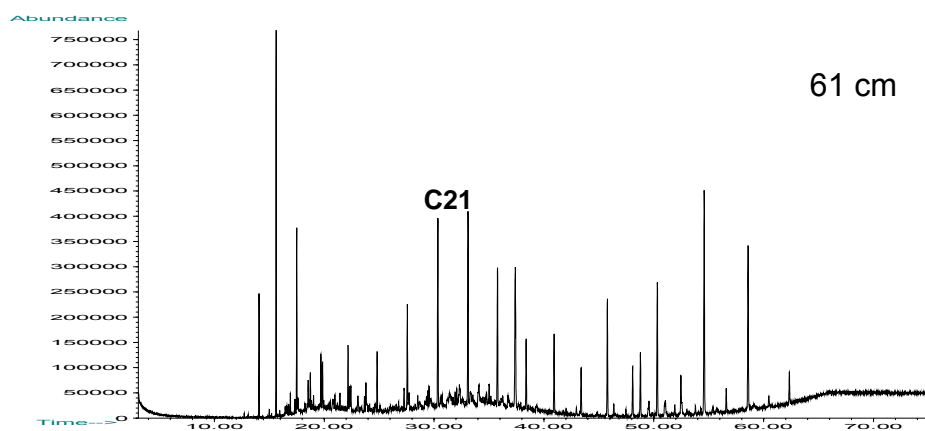


Figura II 9. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-00-I-61cm.

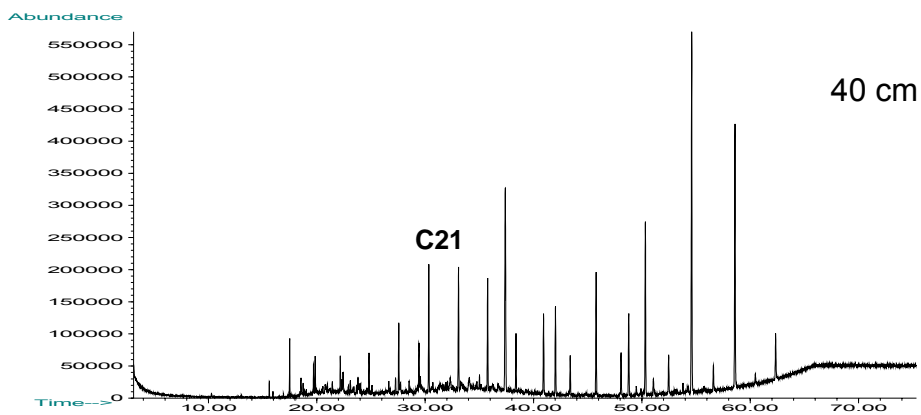


Figura II 10. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-40cm.

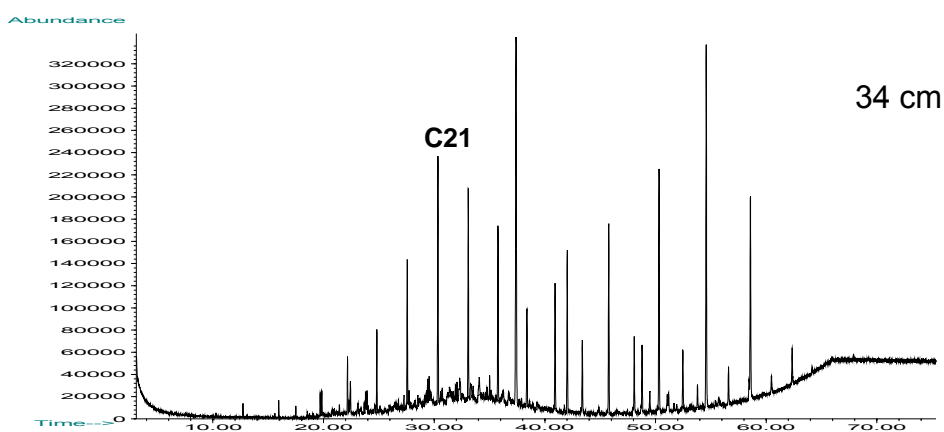


Figura II 11. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-34cm.

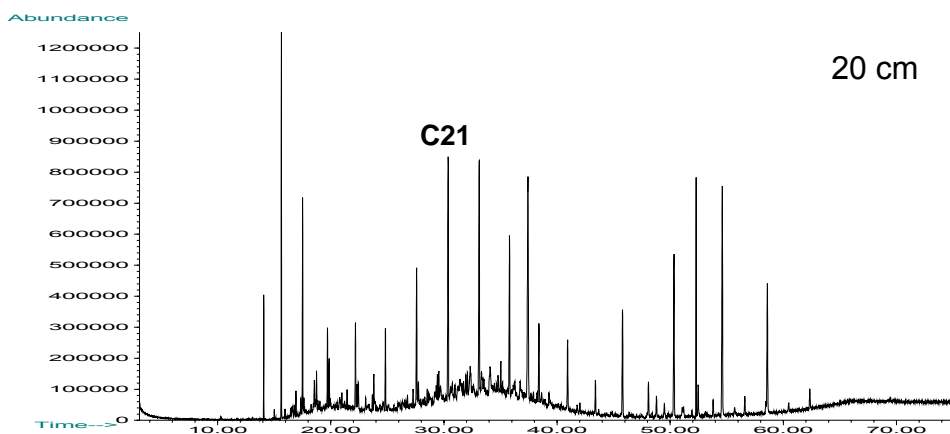


Figura II 12. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-20cm.

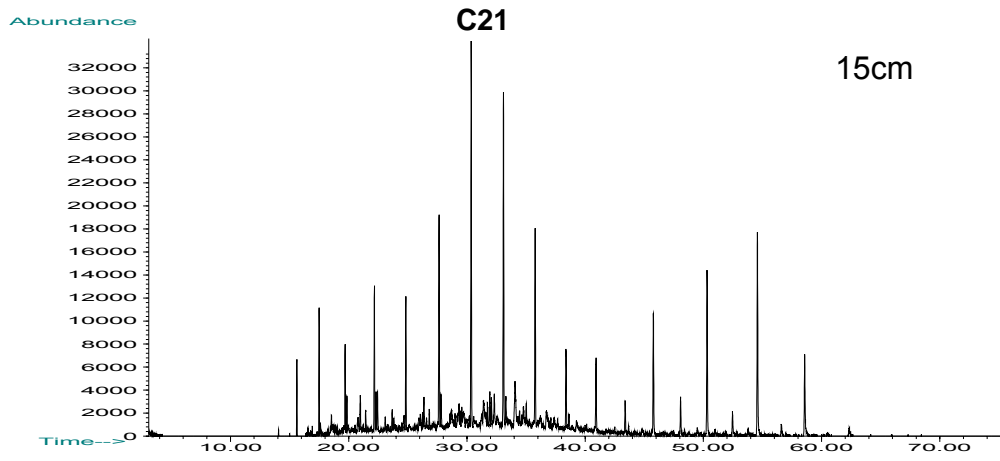


Figura II 13. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-15cm.

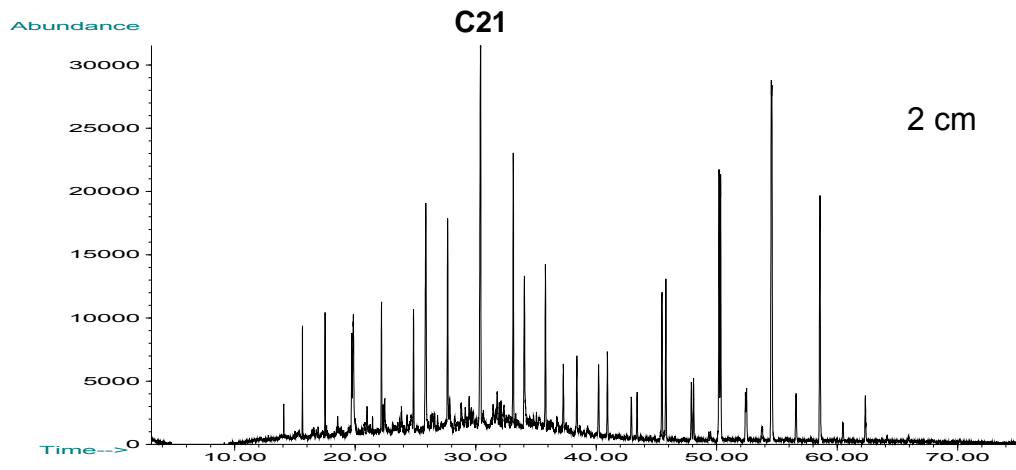


Figura II 14. Cromatograma de íons totais da amostra TMC-02-I-2cm.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)