

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS (GEOQUÍMICA)
DOUTORADO EM GEOQUÍMICA AMBIENTAL**

RENATA OLIVEIRA ZOCATELLI

**RECONSTRUÇÃO PALEOAMBIENTAL HOLOCÊNICA ATRAVÉS DE
REGISTROS DE MARCADORES ORGÂNICOS NA REGIÃO AMAZÔNICA E
NORDESTE DO BRASIL**

**Niterói
2009**

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

RENATA OLIVEIRA ZOCATELLI

**RECONSTRUÇÃO PALEOAMBIENTAL HOLOCÊNICA ATRAVÉS DE
REGISTROS DE MARCADORES ORGÂNICOS NA REGIÃO AMAZÔNICA E
NORDESTE DO BRASIL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Geociências da Universidade Federal Fluminense,
como requisito final para obtenção do Grau de
Doutor em Geociências.

Área de Concentração: Geoquímica.

Orientador: PROF. DR. BRUNO TURCQ

Co-Orientador: PROF. DR. MARCELO BERNARDES

**Niterói
2009**

RENATA OLIVEIRA ZOCATELLI

**“RECONSTRUÇÃO PALEOAMBIENTAL HOLOCÊNICA ATRAVÉS DE
REGISTROS DE MARCADORES ORGÂNICOS NA REGIÃO AMAZÔNICA E
NORDESTE DO BRASIL”.**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Geociências da Universidade Federal Fluminense,
como requisito final para obtenção do Grau de
Doutor em Geociências.
Área de Concentração: Geoquímica.

Aprovada em 28 de abril de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. BRUNO TURCQ – Orientador

Prof. Dr. MARCELO CORRÊA BERNARDES – Co-Orientador

Prof. Dr. MOHAMMED BOUSSAFIR - Université d'Orléans, França

PROF. DR. JEAN PIERRE OMETTO - INPE

PROF. DR. ABDELFETTAH SIFEDDINE – UFF / IRD-França

PROF. DR. RENATO CAMPHELLO CORDEIRO – UFF

Niterói, 2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr Bruno Turcq por todo o apoio e incentivo durante não só estes quatro anos de tese, mas também durante toda minha formação no grupo de Paleoclima da Universidade Federal Fluminense desde os tempos de Iniciação Científica.

Da mesma forma agradeço ao professor Abdelfettah Sifeddine, por todas as horas de discussões sobre a interpretação dos dados apresentados nesta tese.

Ao Prof. Dr Marcelo Bernardes co-orientador deste trabalho, agradeço a confiança e por sempre acreditar no meu trabalho. A Prof^a. Dra Patrícia Turcq pelo incentivo e pelos bons conselhos.

Agradeço a Meiber Nunes, incansável na busca pela implementação da bolsa de doutorado sanduíche.

Ao Prof. Dr. Mohammed Boussafir por me acolher, pelo empenho, ajuda e por tornar possível o meu estágio de Doutorado Sanduíche na Universidade de Orléans e no Institut de Science de la Terre d'Orléans - Centre National de Recherche Scientifique (ISTO-CNRS), França, locais de excelência, alta infra-estrutura e profissionais excepcionais.

Agradeço especialmente ao pesquisador Dr. Jérémy Jacob (ISTO-CNRS) fundamental na identificação e quantificação dos compostos orgânicos em espectrometria de massa e pelas correções deste manuscrito. Agradeço a sua gentileza, as conversas amistosas e o interesse por meu trabalho.

A todos os outros membros da equipe do laboratório de geoquímica da matéria orgânica ISTO-CNRS: Jean-Robert Disnar, Fátima Lagooun-Defarge, Marielle Hatton e Nathalie Lottier pela simpatia, gentileza e por serem sempre solícitos

Aos mais que amigos; a família “Franco-Sulamericana” que fiz durante os meus 9 meses na França: Adriana Reatto, Audrey Gallaud, Danielly Godiva, Gerardo Soto, Irene Camacho, Márcio Gurgel, Marlène Lavrieux e Sébastien Gogo. Estes vão sempre estar no meu coração!

As companheiras de campo Prof^a. Dra Ana Luiza Spadano, Dra Brandina Amorim e a Doutoranda Renata Lima da Costa pelos momentos inesquecíveis. Agradeço também ao Prof. Dr. Doriedson Ferreira Gomes, ao Prof. Dr. Renato Campello e Alexandre pela força durante a coleta dos testemunhos na Lagoa do Boqueirão.

Agradeço também a Prof^a. Dra Vera Huszar do Departamento de Ecologia Aquática da UFRJ e ao Prof. Dr. Renato Carreira do Departamento de Oceanografia da UERJ pela pronta

ajuda com os formulários CAPES de bolsa PDEE. A Michelle Morata pelas dicas e pelo incentivo que facilitaram minha vida na França.

Agradeço as amigas e vizinhas Daniela Claver, Ilene Matanó, Patrícia Roeser e Karina Garcia por todos os momentos que passamos juntas e por sempre estarem por perto (mesmo estando longe) em todos os momentos. Agradeço ao colega Douglas Villela de Oliveira Lessa pelas dicas e bibliografias enviadas nos últimos meses.

A todos os meus contemporâneos Nilva Brandini, Elisamara Sabadini, Rodrigo Portilho, Renato Aragão, Marcelo Amorim, Tatiana Mello, entre outros por todos os momentos de descontração e os churras no “little square”.

Aos meus pais Augusto e Maria Eliza Zocatelli por tudo. A todos da minha família: minha querida irmã Marta, ao meu cunhado gente boa Eduardo Mira, vovó Elisa, minhas tias Maria Lúcia e Marília e meu primo Luiz Eduardo por tumultuarem o meio de campo, mas estarem sempre presentes, para o que der e vier.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e IRD-França (Institut de Rechèrche pour le Développement) pelo suporte financeiro. Agradeço a CAPES pelo patrocínio da bolsa PDEE para o estágio sanduíche.

**“...In every life
We have some troubles
But when you worry
You make it double
Don’t worry, be happy...”
Bobby McFerrin**

RESUMO

Esta tese está inserida em dois projetos de cooperação entre o CNPq e o IRD-França. O projeto “Climpast” que visa adquirir mais dados de alta resolução em ambientes continentais durante o Holoceno e o projeto “Biogeoquímica dos lagos de Várzea da Bacia Amazônica”. Foi utilizada a geoquímica orgânica como principal ferramenta na reconstrução da evolução ambiental e climática lacustre em dois ambientes distintos: Várzea do Lago Grande Curuai e Lagoa do Boqueirão, localizados na região Amazônica e Nordeste do Brasil, respectivamente. Foram coletados dois testemunhos, sedimentos superficiais e amostra da vegetação do entorno do lago nas áreas estudadas. Para a caracterização da MO foram utilizados marcadores globais (C, N, S, Rock-Eval, palinofácies e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e marcadores orgânicos como lignina, n-alcanos e triterpenos pentacíclicos. Os triterpenos pentacíclicos e seus produtos de degradação foram identificados e quantificados para avaliar os processos de diagênese ocorridos durante o transporte e deposição da matéria orgânica. Alguns triterpenos pentacíclicos se destacaram como traçadores específicos: des-A-lupano como marcador de desenvolvimento de cinturão de macrófitas ou de vegetação alagada e os PTMEs como marcador de gramíneas. Na várzea do Lago Grande Curuai a análise da composição da matéria orgânica indica a presença de uma vegetação de floresta inundada 5700 a 5100 anos cal AP. O período seguinte, após 5100 anos cal AP foi marcado pelo aumento do nível do lago, caracterizando a existência de um clima mais úmido. A partir de 5000 a várzea passa a apresentar diminuição progressiva do nível do lago. O retorno das condições atuais, mais úmidas é observado a partir de 700 anos cal AP. Na Lagoa do Boqueirão o início da sedimentação lacustre ocorreu há 7100 anos cal AP. Até 4400 anos cal AP o lago apresentou progressivo aumento do nível de suas águas. No período seguinte de 4400 a 3600 anos cal AP foi observado o estabelecimento de macrófitas sugerindo um menor nível da lagoa. Entre 3200 a 2430 anos cal AP a variabilidade dos parâmetros analisados indica a subida do nível da lagoa, porém de forma não constante, com eventos úmidos e secos se alternando. O período entre 2340 e 1850 anos cal AP foi marcado pelo aumento de des-A-lupano e PTMEs sugerindo a diminuição do nível da lagoa e desenvolvimento de comunidades de ecossistema marginal como cinturão de *Eleocharis* devido a presença de um clima mais seco. Entre 1850 a 1450 anos cal AP foi observado mais um evento de subida do nível da lagoa. Entre 1450 a 850 anos cal AP foi observada a volta dos marcadores que indicam desenvolvimento de vegetação marginal. O desenvolvimento da vegetação marginal se deu de forma progressiva, porém extremamente bem marcada indicando progressivo aumento das condições secas na região. O período seguinte, de 850 a 400 anos cal AP foi marcado pela volta de condições mais úmidas a partir de 650 anos cal AP.

Palavras-chave: Paleoambiente, Geoquímica Orgânica, Triterpenos Pentacíclicos, Rock-Eval.

ABSTRACT

This thesis is inserted in two cooperation projects between the CNPq and the IRD-France. The project "Climpast" which targets to achieve more high resolution data in continental environments during the Holocene and the project "Biogeoquímica dos lagos de Várzea da Bacia Amazônica". The organic geochemistry was used as the main tool in the reconstruction of the environmental and climatic lacustrine evolution in two distinct environments: Várzea do Lago Grande Curuai and Lake Boqueirão, located in the Amazon and Northeast region of Brazil, respectively. Two cores were collected, superficial sediments and samples of the vegetation around the lake in the studied areas. For the characterization of the organic matter (OM) were utilized global markers (C, N, S, Rock-Eval, palinology and $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) and biomarkers as lignin, n-alkanes and pentacyclic triterpenes. The pentacyclic triterpenes and its degradation products were identified and quantified to evaluate the diagenesis processes occurred during the transportation and deposition of the organic matter. Some pentacyclic triterpenes stood out as the specific tracers: des-A-lupane as the marker of the macrophytes belt development or flooded vegetation and the PTMEs as the marker of grasslands. In the Várzea do Lago Grande Curuai the analysis of the organic matter composition indicates the presence of flooded forest vegetation 5700 to 5100 years cal BP. The following period, after 5100 years BP, was marked by the increase of the lake level, characterizing the existence of a more wetter. From 5000 years cal BP on, the floodplain starts to show progressive decrease of the lake level. The return of the current conditions, more wet, is observed beginning 700 years cal BP. In Lake Boqueirão the beginning of lacustrine sedimentation occurred 7100 years cal BP ago. Until 4400 years BP, the lake showed progressive increase of its waters level. In the following period from 4400 to 3600 years cal BP it was observed the establishment of the macrophytes suggesting a smaller level of the lake. Between 3200 and 2430 years cal BP the variability of the analysed parameters indicates the increase of the lake level in inconstant way, with alternation of wet and dry events. The period between 2340 and 1850 years cal BP was marked by the increase of des-A-lupane and PTMEs suggesting the decrease of the lake level and the development of marginal ecosystems communities as *Eleocharis* belt due to a drier climate. Between 1850 and 1450 years cal BP was observed the increase of the lake level. Between 1450 and 850 years BP was observed the return of the markers that indicate the development of the marginal vegetation, which happened in a progressive but extremely marked way indicating progressive increase of the dry conditions in the region. The next period, from 850 to 400 years cal BP was market by the return of wetter conditions since 650 years cal BP.

Keywords: Paleoenvironment, Organic Geochemistry, Pentacyclic Triterpenes, Rock-Eval.

RÉSUMÉ

Cette thèse fait partie de deux projets de coopération entre le CNPq et de l'IRD-France. Le projet « Climpast » vise à acquérir des données supplémentaires de haute résolution en milieu continental au cours de l'Holocène et le projet “Biogeoquímica dos lagos de Várzea da Bacia Amazônica”.. La géochimie organique a été utilisée comme outil principal pour la reconstruction de l'environnement lacustre et des changements climatiques dans deux environnements différents : Várzea do Lago Grande Curuai e Lagoa do Boqueirão, localisées dans la région Amazonienne et dans Nord-est du Brésil, respectivement. Deux carottes ont été prélevées, ainsi que des sédiments de surface et des végétaux autour des lacs. Pour la caractérisation de la matière organique ont été utilisés des biomarqueurs globaux (C, N, S, Rock-Eval, palinofacies e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) et biomarqueurs moléculaires comme les produits dérivés de la lignine, les n-alcanes et les triterpènes pentacycliques. Les triterpènes pentacycliques et ses produits de dégradation ont été identifiés pour évaluer et quantifier les processus de diagenèse survenant pendant le transport et les dépôts de matière organique. Certains ont été mis en évidence comme étant des marqueurs de l'évolution des macrophytes ou la végétation inondées (Des-A-Lupane), et d'autres comme étant des marqueurs des graminées (PTME). Dans la Vasea du Lago Grande Curuai l'analyse de la composition de la matière organique indique la présence de végétation d'une forêt inondée entre 5700 et 5100 ans cal AP. La période suivante, 5100 ans cal AP a été marquée par l'augmentation du niveau du lac, caractérisant l'existence d'un climat plus humide. A partir de 5000 on observe une réduction progressive du niveau du lac. Un retour à des conditions plus humides est observé à partir de 700 ans cal AP. Dans le Lac Boqueirão, le début de la sédimentation lacustre a lieu 7100 ans cal AP. Jusqu'à 4400 ans cal AP, le niveau de l'eau du lac a progressivement augmenter. Dans la période suivante, de 4400 à 3600 ans cal AP, on observe l'apparition de macrophytes suggérant une diminution du niveau du lac. Entre 3200 à 2430 ans cal AP, la variabilité des paramètres analysés indique une augmentation du niveau du lac. Aussi, les événements ne sont pas constant, mais alternent entre périodes seches et humides. La période entre 2340 et 1850 ans cal AP a été marquée par l'augmentation des des-A-lupane et des PTMEs suggérant une diminution du niveau du lac et le développement des communautés au bord du lac comme *Eleocharis sp.* en raison d'un climat plus sec. La période de 1850 à 1450 ans cal AP est marquée par une augmentation du niveau du lac. Entre 1450 à 850 ans cal AP on observe le retour des marqueurs indiquant le développement de la végétation marginale. Ce développement s'est réalisé progressivement, mais avec l'augmentation des conditions de sécheresse dans la région est bien marquée. La période suivante, de 850 à 400 ans cal AP a été marquée par le retour de conditions plus humides à partir de 650 ans cal AP.

Mot-clés: Paleoclimat, Géochimie Organique, Triterpène Pentacycliques, Rock-Eval.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Padrões de circulação atmosférica e de anomalias de TSM no atlântico Tropical Norte e Sul, durante anos secos e chuvosos no Nordeste. Em amarelo, bóias de projeto PIRATA	26
FIGURA 2: Representação didática dos impactos El Niño (Fonte: CPTEC).....	26
FIGURA 3: Diagrama de Van Kreveleen.....	28
FIGURA 4: Estrutura química dos fenóis vanilil, siringil, cinamil e p-hidroxi, derivados da oxidação com CuO da lignina.	31
FIGURA 5: Relação das razões S/V versus C/V e dos principais grupos de plantas vasculares. Adaptado de HEDGES et al., 1988.	32
FIGURA 6: Algumas estruturas de base dos triterpenos pentacíclicos	33
FIGURA 7: Exemplos de numeração dos carbonos para as moléculas oleanano e hopano.	34
FIGURA 8: Exemplos de supressão e alongamento na série de hopanos.	34
FIGURA 9: Molécula lupano e a supressão do ciclo A, formando o des-a-lupano.....	35
FIGURA 10: Formação do oleanane proveniente de triperpenos pentacíclicos derivados de vegetais superiores.	35
Adaptado de KILLOPS & KILLOPS, 2003.	35
FIGURA 11: Transformação progressiva do β -amyrin em compostos triterpenos pentacíclicos aromáticos, adaptado de JACOB, 2003.	36
FIGURA 12: Cromatograma iônico total e cromatograma parcial de massa para os íons m/z (57+71+85) da fração F1 da amostra do testemunho BOQC0701 de 4,2cm mostrando o padrão de distribuição dos alcanos saturados. Padrão squaleno representado pelo pico tR=30,60 min.	38
FIGURA 13: Espectro de massa dos picos de alcanos saturados mostrando maior abundância percentual dos fragmentos de massa 57, 71 e 85.....	38
FIGURA 14: Cromatograma parcial m/z (241+273+393+425) fração dos PTMES da amostra do testemunho BOQC0701 de 4,2cm mostrando o padrão de distribuição, a estrutura do fern-9(11)-em 3a-ol ME.	40
FIGURA 15: Cromatograma iônico total e cromatograma parcial de massa para os íons m/z (149+163+287) da fração F1 do testemunho BOQC0701 de 4,2 cm mostrando o padrão de distribuição dos des-a-triterpenos.	42
FIGURA 16: Espectro de massa do des-a-lupano, pico tR= 27,12 mostrando abundância característica dos fragmentos de massa 149+163+287.	42
FIGURA 17: Cromatograma iônico total e cromatograma parcial de massa para os íons m/z (149+163+287) da fração F1 do testemunho BOQC0701 de 4,2 cm mostrando o padrão de distribuição triterpenos pentacíclicos aromáticos.	43
FIGURA 18: Espectro de massa do dinor-lupa-1,3,5(10)-triene, pico tR= 36,77 mostrando abundância característica dos fragmentos de massa 149+163+287.....	44
FIGURA 19: Cromatograma iônico total e cromatograma parcial de massa para os íons m/z 191 da fração F1 da amostra BOQC0701 4,2 cm mostrando o padrão de distribuição dos hopanos.....	45
FIGURA 20: Cromatograma parcial m/z 191 da fração dos alcanos cíclicos da amostra BOQC0701 de 4,2cm mostrando o padrão de distribuição dos hopanos e a estrutura e clivagem dos hopanos.....	45
FIGURA 21: Padrão de trabalho de 25 compostos da lignina.....	50
FIGURA 22: Conjunto de partículas identificadas em palinofácies para os testemunhos TA14, LB0201 e BOQC07013.7 ROCK-EVAL.....	52
FIGURA 23: Desenho esquemático Rock-Eval 6	54
FIGURA 24: Cromatograma FID (a) e íons específicos (m/z = 57+71+85) do padrão squaleno (b).....	59
FIGURA 25: Localização da Várzea do Lago Grande Curuai (fonte- http://www.moore.org/program_areas/environment/initiatives/amazon-andes/initiative_amazonandes.asp).....	62
FIGURA 26: Hidrograma monomodal do Rio Amazonas. Variação interanual da vazão do Rio Amazonas a partir das medições realizadas pela ANA (Agência Nacional das Águas) na cidade de Óbidos, durante os anos de 1970 a 1994.	65
FIGURA 27: Hidrograma monomodal da várzea do Lago Grande Curuai. Vazão interanual da vazão durante os anos 1980 e 2002, figura retirada de Kosuth, 2001. Relatório projeto Hibam.	65
FIGURA 28: Várzea do lago Grande Curuai durante período de cheia.	66
FIGURA 30: Batimetria da Várzea do lago Grande Curuai em período de cheia. Retirada de Barbosa et al., 2005	67
FIGURA 31: Mapa de favorabilidade à ocorrência de macrófitas no período de cheias na Várzea do Curuai. Retirada de Arraut et al., 2005.....	68
FIGURA 32: <i>Paspalum fasciculatum</i>	70

FIGURA 33: <i>Echinochloa polystachya</i>	71
FIGURA 34: <i>Eichornia crassipes</i>	71
FIGURA 35: <i>Paspalum repens</i>	71
FIGURA 36: <i>Salvinia auriculata</i>	72
FIGURA 37: <i>Pistia stratiotes</i>	72
FIGURA 38: Diagrama de dispersão dos valores de C/N versus $\delta^{13}\text{C}$	73
FIGURA 39: Razão cinamil/vanilil (C/V), razão siringil/vanilil (S/V) e índice de degradação ácido/aldeído do grupo vanilil nos vegetais coletados no entorno do Lago Santa Nina.	74
FIGURA 40: Localização dos testemunhos TA11 e TA14.	75
FIGURA 41: Descrição litológica TA11. Adaptado de MOREIRA-TURCQ et al., 2004.	76
FIGURA 42: Densidade aparente e teor em água do testemunho TA11.....	76
FIGURA 43: Análises elementares de carbono orgânico total (TOC), nitrogênio orgânico (Norg), razão C/N, composição isotópica de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) do testemunho TA11.....	79
FIGURA 44: Gráfico razão S/V versus C/V para o testemunho TA11. Adaptado de Hedges et al., 1989.	81
FIGURA 45: Total lignina (λ), grupos de fenóis da lignina, siringil (S), vanilil (V) e cinamil (C), expressos em mg/100mg de CO, razões entre os grupos siringil/vanilil (S/V), cinamil/vanilil (C/V) e índices de degradação: ácido/aldeído do grupo cinamil -(Ad/Al)v e grupos phidroxi/vanili+siringil P/(V+S) , no testemunho TA11.	83
FIGURA 46: Densidade e teor em água do testemunho TA14.....	85
FIGURA 47: Variação dos níveis de grey level, densidade e carbono orgânico total do perfil TA14.....	87
FIGURA 48: Análises elementares de carbono orgânico total (TOC), nitrogênio orgânico (Norg), razão C/N, composição isotópica de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) do testemunho TA14.	90
FIGURA 49: Perfis de TOC, TPickS2, IO E IH no testemunho TA14.....	92
FIGURA 50: Perfis de TOC (%), CPirol., CRes e CMinc (%) no testemunho TA14.....	93
FIGURA 51: Evolução das proporções relativas em função da profundidade dos parâmetros de suposta origem autóctone e alóctone no testemunho TA14.....	96
FIGURA 52: Distribuição dos n-alcenos nas amostras extraídas do testemunho TA14.....	100
FIGURA 53: Distribuição dos n-alcenos nas amostras extraídas do testemunho TA14.	101
FIGURA 54: Distribuição em função da profundidade da concentração de n-Alcanos, o tamanho médio da cadeia (ACL), índice preferencial de carbono (CPI), razão Paq e razão (C27+C29)/C31 dos n-Alcanos do testemunho TA14.	102
FIGURA 55: Estrutura dos des-A-lupanos observados e quantificados no testemunho TA14 de acordo com a numeração apresentada na Tabela 12.	104
FIGURA 56: Correlação entre os valores de PTME e bauer-7-em-3b-ol ME para o testemunho TA14.	110
FIGURA 57: Perfil do Total dos Hopanos em $\mu\text{g/g}$ de sedimento e os homólogos C27, C29, C30 e C31 no testemunho TA14.	113
Figura 58: Correlação entre os valores da razão C/N e os isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) divididos em quatro grupos, em função das fases pré estabelecidas do testemunho TA14.....	117
Figura 59: Diagrama de Van Krevelen e a distribuição dos fragmentos de MO observados para 3615 anos cal AP em gráfico pizza.	118
Figura 60: Distribuição em função da idade cal AP de TOC (%), razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$ (‰), total de hopanos e as formas $\beta\beta$ e $\alpha\beta$ do Hopano C31 em $\mu\text{g/g}$, Total de PTMEs em $\mu\text{g/g}$ e o índice preferencial de carbono - CPI.121	
FIGURA 61: Área de estudo – Lagoa do Boqueirão, adaptada de MELO et al., 2006.	122
FIGURA 62: Zona de Convergência Inter Tropical (ZCIT) e feições da monção Sulamericana no verão: Zona de Convergência do Atlantico Sul (ZCAS) e jato de baixo nível da América do Sul (sallj).	123
Modificado de Noguez-paegle et al., submetido.....	123
FIGURA 63: Evolução da temperatura em anos de El Niño. (Estudo de quantificação da oferta hídrica da lagoa do Boqueirão, 2001).....	125
FIGURA 64: Distribuição das classes de uso dos solos na bacia do rio Boqueirão (SERHID, 2001).....	126
FIGURA 65: Classificação dos solos - bacia do rio Boqueirão (SERHID, 2001).....	128
FIGURA 66: Guagiru - <i>Chysobalanus icaco l.</i>	129
FIGURA 67: Araçá - <i>Psidium araçá raddi.</i>	129
FIGURA 68: Manimbú - <i>Cyperus esculentus L</i>	130
FIGURA 69: Taboa - <i>Typha domingensis Pers.</i>	130
FIGURA 70: Nymphaea – <i>Nymphaea sp.</i>	130
FIGURA 71: Foto Eleocharis – <i>Juncus L.</i>	131
FIGURA 72: Representação da vegetação de entorno da lagoa do Boqueirão. Em vermelho, BOQC0701 e em amarelo LB0201.	131
FIGURA 73: Distribuição em percentual relativo dos n-alcenos dominantes encontrados nos vegetais de entorno da lagoa do Boqueirão.	133
FIGURA 74: Transects coletados na lagoa do Boqueirão – coleta de junho de 2007.....	135

FIGURA 75: Transect 4 - localização dos pontos de coleta e do testemunho BOQC0701.....	136
FIGURA 76: Sísmicas realizadas na lagoa do Boqueirão e perfil 21 e localização do testemunho LB0201.....	137
FIGURA 77: Foto do testemunho BOQC0701 e observações feitas durante fiação.....	138
FIGURA 78: Densidade aparente e teor em água do testemunho BOQC0701	139
FIGURA 79: Análises elementares de carbono orgânico total, nitrogênio orgânico, razão C/N e enxofre no testemunho BOQC0701.....	142
FIGURA 80: Perfis de TOC, TPickS2, IO e IH no testemunho BOQC0701	144
FIGURA 81: Perfis de TOC, CPirol., CRes e CMinc (%) no testemunho BOQC0701	145
FIGURA 82: Diagrama de Van Kevelen – IH (mg HC/g TOC) versus IO (mg CO ₂ / g TOC)	146
FIGURA 83: Diagrama de dispersão dos valores de S2 versus TOC.....	146
FIGURA 84: Evolução das proporções relativas em função da profundidade dos fragmentos de suposta origem autóctone e alóctone no testemunho BOQC0701.....	150
FIGURA 85: Distribuição em função da profundidade da concentração de n-Alcanos, o tamanho médio da cadeia (ACL), índice preferencial de carbono (CPI), razão Paq e razão (C27+C29)/C31 dos n-Alcanos to testemunho BOQC0701.....	154
FIGURA 86: Exemplos da distribuição de n-alcanos em algumas camadas ao longo do testemunho BOQC0701.....	155
FIGURA 87: Perfil de abundância relativa dos lipídeos selecionados como biomarcadores do material macrofítico, terrestre e de proveniência bacteriana/microbiana proposto por FICKEN et al., 2000.	156
FIGURA 88: Estrutura dos des-A-lupanos quantificados no testemunho BOQC0701, estruturas numeradas como apresentado Tabela 41.	157
Figura 89: Distribuição em função da profundidade da concentração dos des-A-triterpenos, em µg/g de sedimento para o testemunho BOQC0701.	160
FIGURA 90: Distribuição relativa dos valores médios dos des-A-triterpenos para as fases do testemunho BOQC0701.....	161
FIGURA 91: Correlação entre os valores de PTME parcial e crusaline para o testemunho BOQC0701	166
FIGURA 92: Distribuição em função da profundidade da concentração dos PTMEs, em µg/g de sedimento para o testemunho BOQC0701.....	167
FIGURA 93: Cromatograma iônico total e espectro de massa do íon m/z 191 para a amostra a 4,2 cm de profundidade – BOQC0701.....	168
FIGURA 94: Distribuição em função da profundidade da concentração do total dos Hopanos, em µg/g de sedimento para o testemunho BOQC0701.	171
FIGURA 95: Distribuição em função da profundidade da concentração do total de triterpenos aromáticos, em µg/g de sedimento para o testemunho BOQC0701.	174
FIGURA 96: Análises elementares de carbono orgânico total, razão C/N, composição isotópica de carbono e nitrogênio do testemunho LB0201.	176
FIGURA 97: Perfis de TOC, TPickS2, IO e IH no testemunho LB0201	178
FIGURA 98: Perfis de TOC, Cpirol., CRes e CMinc (%) no testemunho LB0201	178
FIGURA 99: Diagrama de Van Kevelen – IH (mg HC/g TOC) versus IO (mg CO ₂ /g TOC).....	179
FIGURA 100: Diagrama de dispersão dos valores de S2 versus TOC.....	179
FIGURA 101: Evolução das proporções relativas em função da profundidade dos parâmetros de suposta origem autóctone e alóctone no testemunho LB0201.....	182
FIGURA 102: Gráfico razão S/V versus C/V para o testemunho TA11. Adaptado de Hedges et al., 1989.	184
FIGURA 103: Total de lignina (λ), grupos de fenóis da lignina, siringil (S), vanilil (V) e cinamil (C), razões entre os grupos siringil/vanilil (S/V), cinamil/vanilil (C/V) expressos em mg/100mg CO, no testemunho LB0201.....	186
FIGURA 104: Distribuição de lipídeos de origem macrofítica e terrestre (ppm).	189
FIGURA 105: Distribuição dos n-alcanos nas amostras extraídas de testemunho LB0201.....	190
FIGURA 106: Estrutura dos des-A-lupanos observados e quantificados no testemunho BOQC0701 de acordo com a numeração apresentada na Tabela 55.....	192
FIGURA 107: Distribuição da concentração relativa de des-A-triterpenos para as amostras analisadas testemunho LB0201.	193
Figura 108: Distribuição em função da profundidade da concentração dos des-A-triterpenos, em µg/g de sedimento para o testemunho LB0201	193
FIGURA 109: Distribuição em função da profundidade da concentração dos PTME, em µg/g de sedimento para o testemunho LB0201	197
FIGURA 110: Distribuição em função da profundidade da concentração dos Hopanos, em µg/g de sedimento para o testemunho LB0201.....	200
FIGURA 111: Valores de IO (mg CO ₂ /g TOC) e TOC (%) no transect 4, local de coleta do testemunho BOQC0701.....	203

FIGURA 112: Valores de IO (mg CO ² /g TOC) e IH (mg HC/g TOC) no transect 4, local de coleta do testemunho BOQC0701.....	203
FIGURA 113: Diagrama de Van Krevelen e a distribuição dos fragmentos de MO observados para os anos de 1999, 2002 e 2007 em gráficos pizza.....	204
FIGURA 114: Distribuição em função da idade dos valores de TOC (%), da concentração Total de Aromáticos (AROS) e do percentual dos aromáticos de rota de degradação do β-Amyrin (RD β-Amyrin%) no topo do testemunho BOQC0701.....	205
FIGURA 115: Distribuição em função da idade dos valores de PTMEs total, Arundoine, PTMEs parcial, Crusgaline e Bauerenol-ME no topo do testemunho BOQC0701.....	206
<i>Legenda: PTME = triterpenos pentacíclicos metil éter; PTME parcial = total de PTME - Arundoine</i>	206
FIGURA 116: Espectro iônico total (1), o espectro de massa dos íons específicos m/z = 241, 273, 393 (2) e o espectro da arundoine (3) na amostra de sedimento localizada a 17,5 cm; o espectro de massa do padrão sintético de arundoine (4) e o espectro de massa da molécula de arundoine (5) presente na amostra da gramínea <i>Zoysia japonica</i>	207
FIGURA 117: Diagrama de Van Krevelen e a distribuição dos fragmentos de MO observados na unidade basal e no topo do testemunho em gráficos pizza.....	208
FIGURA 118: Distribuição em função da idade cal AP de TOC (%), isótopo de nitrogênio, razões S/V e C/V da lignina, índice preferencial de carbono, tamanho médio de cadeia (ACL), razão entre vegetação arbustiva e gramíneas, percentual relativo de compostos formados pela rota de degradação β-Amyrin e o composto des-A-arbor-9(11) em percentual relativo no testemunho LB0201.....	210
FIGURA 119: Diagrama de Van Krevelen e a distribuição dos fragmentos de MO observados em gráficos pizza.....	211
FIGURA 120: Distribuição em função da idade cal AP de TOC (%), Total de Hopanos e PTMEs em µg/g, e os totais relativos de des-A-lupano, des-A-arbor-9(11)-eno para o testemunho BOQC0701.....	214
FIGURA 121: Distribuição em função da idade cal AP dos n-Alcanos de origem macrofítica, terrestre, bacteriana e fitoplactônica em percentual relativo determinados por Ficken et al., 2000 para o testemunho BOQC0701.....	215
FIGURA 122: Curva da concentração de Titânio (Ti%, em preto) na bacia de Cariaco (HAUG et al., 2001) e da variação dos valores de Índice de Oxigênio (IO – mg CO ₂ /g TOC, em vermelho) na Lagoa do Boqueirão (testemunho BOQC0701).....	219
FIGURA 123: Sítios 1) Haug et al., 2001; 2) Bush et al., 1992; 3) Bush e Colinvaux, 1988, 4) Behling et al., 2001; 5) Behling e Costa, 2000; 6) Irion et al, 2006; 7 e 8) interpretações propostas por este trabalho; 9) Cordeiro et al., 2008; 10) Behling et Hooghiemestra, 2000; 11 e 12) Mayle et al., 2000; 13) Baker et al., 2001. 7	
CONCLUSÃO	221

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PREFIXOS DE SUPRESSÃO OU ADIÇÃO DE GRUPAMENTOS METILA EM TRITERPENOS PENTACÍCLICOS	34
TABELA 2: RAMPA DE TEMPERATURA UTILIZADA NO CROMATÓGRAFO À GÁS PARA LEITURA DOS FENÓIS DA LIGNINA.....	49
TABELA 3: DESCRIÇÃO DOS PADRÕES DE RECUPERAÇÃO E CONCENTRAÇÃO E SEUS PRINCIPAIS GRUPOS	50
TABELA 4: MARCHA AUTOMÁTICA DE SEPARAÇÃO PROGRAMADA (5 FRAÇÕES).....	57
TABELA 6: PARÂMETROS E NÚMERO DE AMOSTRAS ANALISADAS.....	60
TABELA 7: PARÂMETROS ELEMENTARES E ISOTÓPICOS PARA AS AMOSTRAS DE VEGETAIS COLETADOS NO ENTORNO DO LAGO SANTA NINHA.....	73
TABELA 8: PARÂMETROS DA LIGNINA – VEGETAIS, LAGO SANTA NINHA	74
TABELA 9: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS ELEMENTARES E ISOTÓPICOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA11	77
TABELA 10: AMOSTRAS QUE FORAM REALIZADAS EXTRAÇÃO DA LIGNINA TA11.....	80
TABELA 11: CONCENTRAÇÕES DOS 11 FENÓIS DA LIGNINA, TOTAL POR GRUPOS (V, S E C), TOTAL DE FENÓIS ORIUNDOS DA LIGNINA (Δ), RAZÕES ENTRE OS GRUPOS E ÍNDICES DE DEGRADAÇÃO NO TESTEMUNHO TA11. SIMBOLOS E ABREVIATURAS CONFORME DESCRITOS EM MÉTODOS.....	82
TABELA 12: DESCRIÇÃO LITOLÓGICA E OBSERVAÇÕES FEITAS DURANTE ABERTURA DO TESTEMUNHO TA14.....	84
TABELA 13: IDADES ^{14}C E CALIBRADAS DO TESTEMUNHO TA14. ADAPTADA DE MOREIRA, 2008	86
TABELA 14: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS ELEMENTARES E ISOTÓPICOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14	88
TABELA 15: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE ROCK-EVAL EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701.....	91
TABELA 16: DESCRIÇÃO BÁSICA DOS FRAGMENTOS OBSERVADOS E QUANTIFICADOS, SIGLAS E SUPOSTA ORIGEM.	94
TABELA 17: PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS ESTUDADAS EM PALINOFÁCIES TA14.....	94
TABELA 18: DESCRIÇÃO DE PALINOFÁCIES NAS AMOSTRAS ANALISADAS NO TESTEMUNHO TA14.....	95
TABELA 19: EXTRATOS LIPIDICOS DO TESTEMUNHO TA14.....	97
TABELA 20: DESCRIÇÃO DE N-ALCANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14.....	98
TABELA 21: LISTA DOS DES-A-TRITERPENOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, DADOS DE MASSA ESPECTRAL, IDENTIFICAÇÃO E REFERÊNCIAS.	103
TABELA 22: VALORES DE DES-A-TRITERPENOS EM $\mu\text{g/g}$ PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS DO TESTEMUNHO TA14.....	105
TABELA 23: LISTA DOS PTMES APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSA MOLECULAR E DADOS DE MASSA ESPECTRAL	107
TABELA 24: DESCRIÇÃO DE PTMES EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14.....	109
TABELA 25: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE HOPANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14	111
TABELA 26: DESCRIÇÃO DE HOPANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14.....	112
TABELA 27: LISTA DOS TRITERPENOS AROMÁTICOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, QUANTIFICADOS NO TESTEMUNHO TA14.....	114
TABELA 28: DESCRIÇÃO DOS TRITERPENOS AROMÁTICOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14	115
TABELA 29: ANÁLISES ELEMENTARES REALIZADAS PARA AS AMOSTRAS DE VEGETAIS COLETADOS NO ENTORNO DA LAGOA DO BOQUEIRÃO.....	132
TABELA 30: TRANSECTS DE COLETA DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS NA LAGOA DO BOQUEIRÃO	134

TABELA 31: PONTOS DOS TRANSECTS COLETADOS NA LAGOA DO BOQUEIRÃO, ALTURA DA COLUNA D' ÁGUA E PARÂMETROS DE ROCK-EVAL	136
TABELA 32: IDADE RADIOCARBÔNICAS PARA AS MOSTRAS ANALISADAS DO TESTEMUNHO BOQC0701	140
TABELA 33: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE TOC EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	141
TABELA 34: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE C/N EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	141
TABELA 35: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE ROCK-EVAL EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	143
TABELA 36: DESCRIÇÃO BÁSICA DOS FRAGMENTOS OBSERVADOS E QUANTIFICADOS, SIGLAS E SUPOSTA ORIGEM PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	147
TABELA 37: PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS ESTUDADAS EM PALINOFÁCIES BOQC0701	147
TABELA 38: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE PALINOFÁCIES EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	148
TABELA 39: EXTRATOS LIPÍDICOS DO TESTEMUNHO BOQC0701 EM CM	151
TABELA 40: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE N-ALCANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	153
TABELA 41: LISTA DOS DES-A-TRITERPENOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, DADOS DE MASSA ESPECTRAL, IDENTIFICAÇÃO E REFERÊNCIAS	157
TABELA 42: CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DOS DES-A-TRITERPENOS NO TESTEMUNHO BOQC0701	161
TABELA 43: LISTA DOS PTMES APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSA MOLECULAR E DADOS DE MASSA ESPECTRAL	163
TABELA 44: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE PTMES EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	165
TABELA 45: LISTA DOS HOPANOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSAS E FÓRMULAS MOLECULARES E MASSAS ESPECTRAIS	169
TABELA 46: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE HOPANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	169
TABELA 47: LISTA DOS TRITERPENOS AROMÁTICOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, QUANTIFICADOS NO TESTEMUNHO BOQC0701	172
TABELA 48: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE HOPANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701	174
TABELA 49: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS ELEMENTARES E ISOTÓPICOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO LB0201	175
TABELA 50: DESCRIÇÃO BÁSICA DOS FRAGMENTOS OBSERVADOS E QUANTIFICADOS, SIGLAS E SUPOSTA DO MATERIAL ORGÂNICO	180
TABELA 51: PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS ESTUDADAS EM PALINOFÁCIES LB0201	180
TABELA 52: DESCRIÇÃO DE PALINOFÁCIES PARA O TESTEMUNHO LB0201	181
TABELA 53: CONCENTRAÇÕES DOS 11 FENÓIS DA LIGNINA, TOTAL POR GRUPOS (V, S e C) E O TOTAL DE FENÓIS ORIUNDOS DA LIGNINA (λ) NO TESTEMUNHO LB0201. SIMBOLOS E ABREVIATURAS CONFORME DESCRITOS EM MÉTODOS.	185
TABELA 54: EXTRATOS LIPÍDICOS DO TESTEMUNHO LB0201	187
TABELA 55: PARÂMETROS ELEMENTARES, ISOTÓPICOS, ABUNDÂNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE N-ALCANOS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO LB0201	187
TABELA 56: LISTA DOS DES-A-TRITERPENOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, DADOS DE MASSA ESPECTRAL, IDENTIFICAÇÃO E REFERÊNCIAS.	191
TABELA 57: LISTA DOS PTMES APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSA MOLECULAR E DADOS DE MASSA ESPECTRAL.	195
TABELA 58: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE PTMES EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO LB0201	196
TABELA 59: LISTA DOS HOPANOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSAS E FÓRMULAS MOLECULARES E MASSAS ESPECTRAIS	198

TABELA 60: DESCRIÇÃO DE HOPANOS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO LB0201.....	199
TABELA 61: LISTA DOS TRITERPENOS AROMÁTICOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, QUANTIFICADOS NO TESTEMUNHO LB0201	201
TABELA 62: DESCRIÇÃO TRITERPENOS AROMÁTICOS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE - TESTEMUNHO LB0201.....	202

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACL – average carbon length
(Ad/Al)_v – Indicador diagenético dado pela razão ácido-aldeído em relação ao grupo de fenóis da vanilina
AP – Antes do Presente
Área eV_{amostra} – área da etil vanilina encontrada na amostra
Área X_{amostra} – área do pico de uma amostra qualquer
Área X_{padrão} – área do pico de um padrão concentração qualquer
Bd – ácido benzóico
3,5Bd – ácido 3,5 dihidroxi benzóico
4,4 Bn – 4,4' dihidroxibenzofenona
Bl – benzaldeído
Bn - benzofenona
BSTFA – N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
C – grupo cinamil
Cd – ácido p-cumárico (ácido cinâmico)
CG – Cromatógrafo a gás
GCMS – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa
CHdx – ácido ciclohexacarboxílico
CMinc – carbono mineral
C/N – razão carbono *versus* nitrogênio
Cnd – ácido trans-cinâmico
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CPI – carbon preference index
CPirol – carbono pirolisado
CRes – carbono residual
C/V – razão cinamil vanilil
C11DA – ácido 1,11-undecanodicarboxílico
C16DA – ácido hexadecano - 1,16-dióico (ácido thápsico)
C23MA – ácido tricosanóico
C28MA – ácido octacosanóico (ácido montânico)
12C18MA – ácido 12-hidroxi octadecanóico (ácido 12-hidroxiesteárico)
¹²C - isótopo estável de carbono de massa igual a 12
¹³C – isótopo estável de carbono de massa igual a 13
¹⁴C – isótopo radioativo de carbono
CuO – Óxido de Cobre (óxido cúprico)
ENSO – El Niño South Oscillation
eVl – etil vanilina (3-etoxi,4-hidroxibenzaldeído)
Fe(NH₄)₂(SO₄)₂*6H₂O – sulfato amino ferroso hexa hidratado
FID – Detector de Ionização de Chama (Flame Ionization Detector)
Fd – ácido trans-4-hidroxi, 3-metoxi cinâmico (ácido trans felúrico)
HC – Hidrocarbonetos
H/C – Razão hidrogênio *versus* carbono
IH – índice de hidrogênio
IO – índice de oxigênio
IRD – Institut de Recherche pour le Développement
LIA – Little Ice age (pequena idade do gelo)
m eV_{padrão} - massa em mg do padrão injetado de etil vanilina na amostra
m X_{amostra} - massa em mg de uma amostra qualquer
m X_{padrão} – massa em mg de um padrão de concentração qualquer
mBd – ácido m-hidroxibenzóico (ácido 3-hidroxibenzóico)
M.O. – Matéria Orgânica
MWP – Medieval Warm Period
m/z – razão carga *versus* massa
N₂ – gás nitrogênio
NaOH – hidróxido de sódio
Na₂SO₄ – Sulfato de sódio
NBS - National Bureau of Standards
NEMRH – Núcleo Estadual de Meteorologia e Recursos Hídricos

O/H – Razão oxigênio *versus* hidrogênio
Paq – peat aqueous ratio
PBD – Pee Dee Belemnite
pBl – p-hidroxibenzaldeído (4-hidroxibenzaldeído)
pBn – p-hidroxiacetofenona
PTME - Triterpenos Pentacíclicos Metil Éter
Py – piridina
S – grupo siringil
Sd – ácido siringico (ácido 4-hidroxi, 3,5 dimetoxi benzóico)
Sl – siringaldeído (4-hidroxi, 3,5 dimetoxi benzaldeído)
Sn – acetosiringona (3,5 dimetoxi 4-hidroxi benzofenona)
SOI – índice de insolação sul
S/V – razão siringil vanilil
TAR – terrigenous aquatic ratio
TpickS2 – temperatura no pico S2
tR – tempo de retenção
TSM – temperatura da superfície do mar
t_{1/2} – meia vida
UGM - Último Glacial Máximo (LGM – Last Glacial Maximun)
uma – unidade de massa atômica
V – grupo vanilil
Vd – ácido vanílico (ácido 4-hidroxi, 3-metoxi benzóico)
Vl – vanilina (4-hidroxi, 3-metoxi benzaldeído)
Vn – acetovanilona (4-hidroxi, 3-metoxi acetofenona)
YD – Younger Dryas
wC16MA – ácido 16-hidroxihexadecanóico (ácido jumpérico)
ZCAS – zona de convergência do atlântico sul
ZCIT – Zona de Convergência Intertropical
δ¹³C – composição isotópica do carbono
δ¹⁵N – Composição isotópica do nitrogênio
λ– Total de fenóis oriundos da lignina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS.....	22
1.2	HIPÓTESES.....	22
2	BASE TEÓRICA.....	24
2.1	CLIMA – VARIABILIDADE CLIMÁTICA TROPICAL	24
2.2	MARCADORES GEOQUÍMICOS	27
2.2.1	Biomarcadores moleculares.....	29
2.2.1.1	Os Fenóis oriundos da Lignina.....	30
2.2.1.2	Geolipídeos.....	32
2.2.1.3	n- Alcanos	36
2.2.1.4	Terpenos Pentacíclicos	39
3	METODOLOGIA	46
3.1	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO (C, N E S)	46
3.2	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ($\delta^{13}\text{C}$ E $\delta^{15}\text{N}$).....	46
3.3	MEDIDAS DO RADIOCARBONO (^{14}C).....	47
3.4	MEDIDAS DE ^{210}Pb	48
3.5	DETERMINAÇÃO DOS FENÓIS ORIUNDOS DA LIGNINA	48
3.6	PETROGRAFIA DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	51
3.7	ROCK-EVAL.....	53
3.8	ANÁLISE DE LIPÍDEOS	56
3.8.1	Separação automática – RapidTrace (5 frações)	57
3.8.2	Separação manual (8 frações).....	57
3.8.3	Identificação e quantificação de lipídeos.	59
3.9	SÍNTESE METODOLÓGICA	60
4	VÁRZEA DO LAGO GRANDE CURUAI	61
4.1	ÁREA DE ESTUDO	61
4.1.1	Clima	63
4.1.2	Hidrografia e Vegetação	64
4.1.3	Geomorfologia e Geologia.....	68
4.1.4	Solos.....	69
4.2	RESULTADOS – VÁRZEA DO LAGO GRANDE CURUAI	70
4.2.1	Amostragem da vegetação	70
4.2.1.1	Composição Elementar e Isotópica	72
4.2.1.2	Composição Molecular - Lignina	73
4.2.2	Testemunhos	74
4.2.2.1	TA11	75
4.2.2.2	TA14	84
4.3	DISCUSSÃO - VÁRZEA DO LAGO GRANDE CURUAI.....	115
4.3.1	Sedimentação recente.....	115
4.3.2	Sedimentação pretérita	116
4.3.2.1	5700 a 5100 anos cal AP (270 a 200 cm).....	116
4.3.2.2	5100 a 5000 anos cal AP (200 a 160 cm).....	117
4.3.2.3	5000 a 4000 anos cal AP (160 a 123 cm).....	118
4.3.2.4	4000 a 2300 anos cal AP (123 a 34 cm).....	119
4.3.2.5	2300 a 700 anos cal AP (hiato – 34 cm).....	119
4.3.2.6	700 anos cal AP aos dias atuais (33 a 0 cm).....	120
5	LAGOA DO BOQUEIRÃO.....	122
5.1	ÁREA DE ESTUDO	122
5.2	CLIMA	123
5.3	VEGETAÇÃO	125
5.4	GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA	127
5.5	SOLOS	128
5.6	RESULTADOS - LAGOA DO BOQUEIRÃO, TOUROS, RN	128
5.6.1	Vegetação amostrada	128
5.6.1.1	Composição Elementar – C, N, S.....	131
5.6.1.2	Composição Molecular.....	132
5.6.2	Sedimentos superficiais.....	133

5.6.3	Testemunhos	137
5.6.3.1	Testemunho BOQC0701	138
5.6.3.2	LB0201	175
5.7	DISCUSSÃO - LAGOA DO BOQUEIRÃO, TOUROS, RN	202
5.7.1	Sedimentação atual.....	202
5.7.1.1	Sedimentação Superficial	202
5.7.1.2	Sedimentação Recente.....	204
5.7.2	Sedimentação pretérita	207
5.7.2.1	7100 a 3.000 anos cal AP	207
5.7.2.2	3.000 a 400 anos cal AP	211
6	INTERPRETAÇÕES PALEOCLIMÁTICAS - CONCLUSÃO.....	216
7	REFERÊNCIAS	225

1 INTRODUÇÃO

O clima é o resultado de interações complexas entre atmosfera, hidrosfera, superfícies continentais e biosfera. Suas variações resultam das forçantes de origem exterior e interior do meio planetário que ocorrem em diferentes escalas de tempo. As forçantes exteriores podem ser causadas por flutuações na radiação solar ou por variações nos parâmetros da órbita terrestre em torno do sol (ciclos de Milankovitch - excentricidade, obliquidade e precessão). As forçantes internas são variações nos componentes do sistema climático, podendo ser naturais e/ou antrópicas, como por exemplo, erupções vulcânicas, mudanças na cobertura de gelo, aumentos na concentração de CO₂ e desmatamento.

Estudos paleoclimáticos são de grande importância para melhor compreensão dos mecanismos de funcionamento do clima e para o avanço de modelos climáticos. Atualmente são utilizados modelos climáticos acoplados, isto é, capazes de trabalhar com parâmetros oceânicos, atmosféricos e continentais. Atualmente, grandes ciclos climáticos são conhecidos devido aos estudos pioneiros em testemunhos de gelo (JOUSEL et al, 1987; GROOTES et al., 1993; THOMPSON et al., 1998, SELTZER et al., 2000) e sedimentos marinhos (VIMEUX et al., 1999; HUANG et al., 2001). Porém, dentro dos parâmetros continentais ainda há necessidade de trabalhos que produzam dados em escalas regionais e locais para melhor funcionamento destes modelos.

Detalhar os estudos em ambientes continentais e produzir dados em escala regional, principalmente em áreas tropicais, tem sido um esforço realizado por diversos grupos de pesquisa, no intuito de compreender a variabilidade climática Holocênica.

A reconstrução paleoclimática depende fortemente da escolha da zona geográfica estudada (trópicos ou zonas temperadas), do sítio onde são coletados os registros (sedimentos lacustres, sedimentos oceânicos, geleiras, espeleotemas, anéis de árvores, corais, etc) e da natureza dos traçadores ambientais que permitem a recuperação de respostas físicas, químicas e biológicas do sistema frente às mudanças. O grau de resolução destas reconstituições depende não somente do registro, mas também do tipo de marcador utilizado e a sua capacidade de acompanhar a velocidade das respostas ambientais face às alterações de ordem climática e/ou antrópica.

Os sedimentos lacustres são arquivos capazes de registrar através de sua acumulação mudanças ambientais ocorrentes no próprio lago, bem como eventos ocorridos em sua bacia de drenagem (Meyers, 2003). Desta forma podem funcionar como registradores de mudanças

ambientais no meio continental a nível regional ou local, dependendo da área de sua bacia de drenagem. Em função da taxa de acumulação de sedimentos, as modificações litológicas podem revelar de acordo com a espessura e o conteúdo orgânico, a duração e a natureza das condições físico-químicas do meio e da bacia de drenagem onde o lago em questão está localizado.

Mudanças climáticas Holocênicas podem ser reconstituídas com a ajuda de marcadores biológicos, sedimentológicos e/ou geoquímicos. Esses marcadores refletem o impacto das mudanças climáticas sobre os ambientes e, portanto, podem ser utilizados como ferramenta no estudo da vulnerabilidade dos sistemas naturais. Dentre os diversos marcadores, as moléculas orgânicas são ainda pouco exploradas e tradicionalmente utilizadas na área de geologia do petróleo, pois utilizam métodos que inicialmente requeriam bastante tempo analítico. Porém, recentes progressos no desenvolvimento instrumental, permitem hoje realizar estudos de alta definição em testemunhos sedimentares.

Esta tese se insere em dois projetos de cooperação entre o CNPq e IRD-França. O projeto “Climpast” que visa adquirir mais dados de alta resolução em ambientes continentais e estender os períodos de tempo considerados nos modelos climáticos do Holoceno recente ao futuro e o projeto “Biogeoquímica dos lagos de Várzea da Bacia amazônica”.

1.1 OBJETIVOS

- Estudar a evolução do clima registrado no Holoceno, mais particularmente no Holoceno médio e superior, assim como seus impactos e flutuações dentro dos ecossistemas lacustres situados na região Norte e Nordeste do Brasil.
- Melhor entender a variabilidade climática observada nas duas regiões estudadas e tentar estabelecer um paralelo entre elas, na tentativa de identificar a existência de sincronia ou de oposição de registros climáticos.

1.2 HIPÓTESES

A composição orgânica juntamente com aspectos geológicos, geomorfológicos e sedimentológicos podem fornecer informações para o entendimento dos processos que controlam a sedimentação nos sítios estudados e contribuirá para o esclarecimento da

variabilidade climática no Holoceno na região central da Amazônia e na região Nordeste do Brasil.

Para o avanço do conhecimento da variabilidade climática na América do sul é importante trabalhar com ferramentas capazes de reconstruir a paleovegetação. Até o momento, a ferramenta amplamente utilizada é a palinologia. O desenvolvimento e domínio de técnicas de geoquímica orgânica molecular, na caracterização de marcadores de vegetais superiores vêm para agregar informações à palinologia, permitindo a identificação e estimativa da importância de organismos-fonte presentes na bacia de drenagem.

A composição dos fenóis oriundos da lignina varia diferentemente em resposta a mudanças climáticas e são utilizados como potenciais biomarcadores. A partir das razões e correlações entre os compostos da lignina é possível relacionar a zona de ocorrência de comunidades macrofíticas e com isso as oscilações do nível da lagoa em resposta a mudanças paleoambientais.

A composição dos triterpenos pentacíclicos como biomarcadores de vegetais superiores e seus derivados diagenéticos podem permitir o entendimento da evolução de um contexto físico-químico e de processos de sedimentação capazes de favorecer a deposição de cada tipo de moléculas diferentes.

2 BASE TEÓRICA

Este capítulo apresenta conceitos e ferramentas diversas onde a climatologia, a geoguímica e métodos analíticos em química orgânica se entrelaçam.

2.1 CLIMA – VARIABILIDADE CLIMÁTICA TROPICAL

Existem áreas de extrema importância nos estudos climáticos, na circulação atmosférica global, responsáveis pelas principais áreas de convecção: o Pacífico Tropical Oeste, a África Tropical e a América do Sul Tropical. São áreas que recebem forte incidência solar e esta energia transfere dos oceanos para a atmosfera enorme quantidade de água que, devido à baixa pressão alcançam altitudes elevadas e através dos ventos alíseos deslocam a umidade para dentro do continente. A convecção da América do Sul Tropical é parcialmente regulada pela zona de convergência intertropical (ZCIT) que influencia as chuvas no Norte e Nordeste do continente sul Americano.

O oceano Atlântico Tropical tem grande importância principalmente sobre o Brasil, onde as regiões mais significativamente influenciadas pelas circulações atmosféricas e oceânicas do Atlântico Tropical são: o centro e o leste da Amazônia (MARENGO, 1992; MARENGO e HASTENRATH, 1993; NOBRE e SHUKLA, 1996; MARENGO, et al. 1998) e a região do Nordeste do Brasil (HASTENRATH e HELLER, 1977; HASTENRATH, 1984; HASTENRATH e GREISCHAR, 1993; NOBRE e SHUKLA, 1996; GIANNINI et al 2004). O padrão espacial predominante do ciclo anual e da variabilidade interanual das Temperaturas de Superfície do Mar (TSM) e ventos à superfície sobre o Atlântico apresentam uma estrutura norte-sul mais pronunciada do que a estrutura leste-oeste. A estrutura norte-sul das anomalias de TSM observadas no Atlântico é conhecida como o dipolo do Atlântico Tropical (HASTENRATH e HELLER, 1977; NOBRE e SHUKLA 1996).

No passado as variações climáticas de grande amplitude, como o Younger Dryas (YD) e a Último Máximo Glacial (UGM) perturbaram a circulação oceânica. Registros climáticos mostram uma relação estreita existente entre as variações climáticas e a circulação oceânica. Os oceanos Atlântico Tropical e Pacífico têm um papel fundamental na variabilidade do tempo e do clima em regiões a leste dos Andes. Há evidências observacionais e teóricas além de resultados de modelos de circulação geral da atmosfera de que as condições oceânicas e atmosféricas no atlântico e pacífico influenciam fortemente na variabilidade interanual do

clima sobre as Américas (HASTENRATH, 1984; NOBRE e SHUKLA, 1996) e também na vazão do Rio Amazonas devido a variações de precipitação (MARENGO, 2006).

A combinação das circulações atmosféricas anômalas induzidas pelas distribuições espaciais de TSM sobre os oceanos Pacífico Equatorial e Atlântico Tropical afetam o posicionamento latitudinal da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) sobre o Atlântico, influenciando a distribuição da pluviometria sobre a bacia do Atlântico e Norte da América do Sul. Apesar da variabilidade interanual das TSM e ventos sobre o Atlântico Tropical serem significativamente menores do que aquela observada sobre o Pacífico Equatorial, essa variabilidade exerce profunda influência na variabilidade climática sobre a América do Sul, em nível global (ACEITUNO 1988), sobre a região Nordeste do Brasil (HASTENRATH, 1984; NOBRE e SHUKLA, 1996; UVO et al., 1998; XAVIER, 2001), Amazônia (MARENGO, 1993; MARENGO e HASTENRATH 1993; MARENGO et al., 1998, 2006; UVO et al. 1998; MARENGO 2004).

A Figura 1 mostra um modelo conceitual deste dipolo. Este padrão dipolo no Atlântico Tropical propicia a ocorrência de gradientes meridionais de anomalias de TSM, os quais afetam diretamente a posição latitudinal da ZCIT, modulando a distribuição sazonal de precipitação pluviométrica sobre o Atlântico Equatorial, na parte norte do Nordeste do Brasil, até a parte central da Amazônia (MARENGO e HASTENRATH 1993, NOBRE e SHUKLA, 1996, UVO et al. 1998, e MARENGO, 2004).

O Dipolo do Atlântico é uma mudança anômala na temperatura da água do mar no Oceano Atlântico Tropical. Esse fenômeno muda a circulação meridional da atmosfera e inibe ou aumenta a formação de nuvens sobre o Nordeste do Brasil e alguns países da África, diminuindo ou aumentando a precipitação (MARENGO, 2006). Quando as águas do Atlântico Tropical Norte estão mais quentes e as águas do Atlântico Equatorial e Tropical Sul estão mais frias, existem movimentos descendentes anômalos sobre o Nordeste do Brasil e alguns países da África Ocidental, inibindo a formação de nuvens e diminuindo a precipitação, podendo causar secas. Por outro lado, quando as águas do Atlântico Tropical Norte estão mais frias e as águas do Atlântico Tropical Sul estão mais quentes, existem movimentos ascendentes anômalos sobre o Nordeste do Brasil e países da África Ocidental, acelerando a formação de nuvens e aumentando a precipitação e provocando enchentes, em muitas ocasiões.

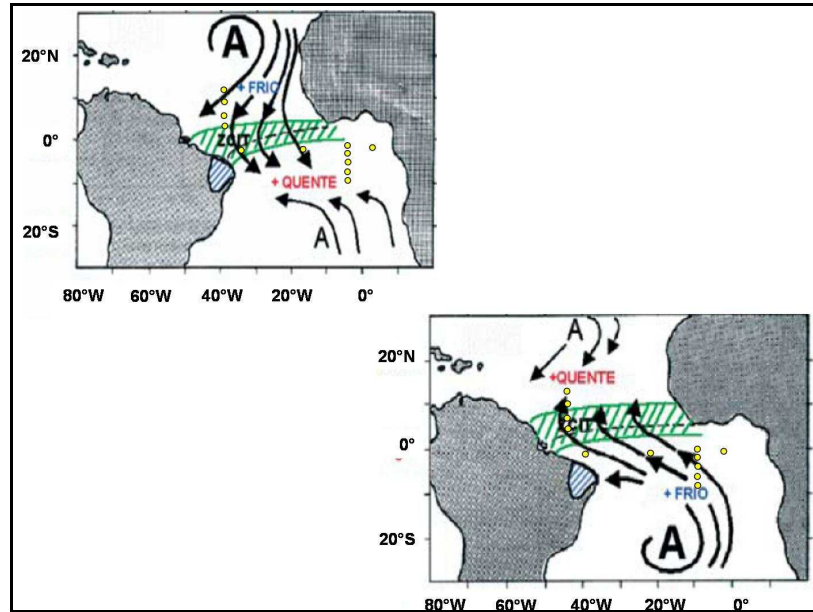


FIGURA 1: Padrões de circulação atmosférica e de anomalias de TSM no atlântico Tropical Norte e Sul, durante anos secos e chuvosos no Nordeste. Em amarelo, bóias de projeto PIRATA

Os fenômenos El Niño e La Niña sobre o Pacífico Equatorial e o gradiente meridional de anomalias de TSM (Temperatura da Superfície do Mar) sobre o Atlântico Tropical modulam conjuntamente uma grande parte da variabilidade interanual do clima sobre a América do Sul (MARENGO, 2006).

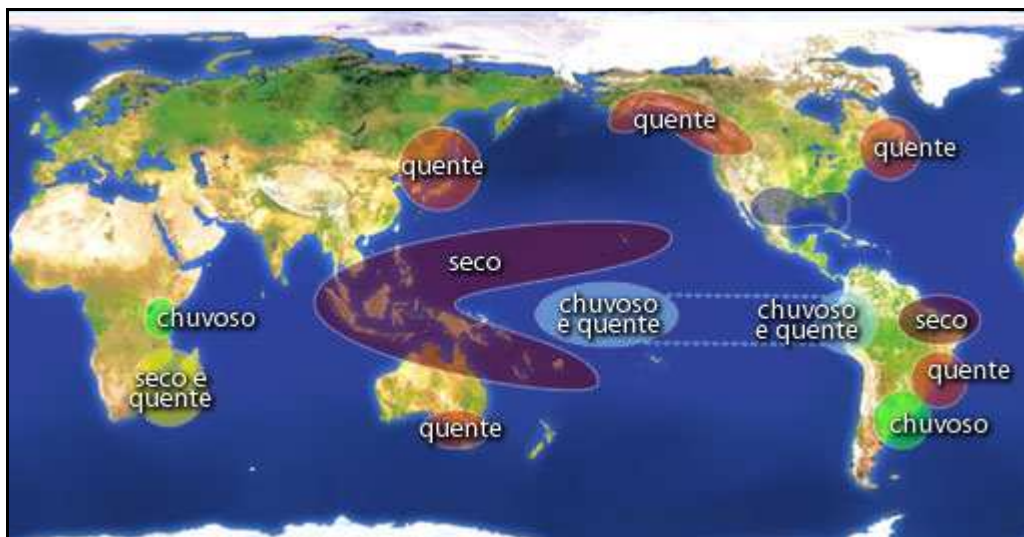


FIGURA 2: Representação didática dos impactos El Niño (Fonte: CPTEC).

El Niño caracteriza-se pelo aquecimento das águas superficiais do oceano Pacífico Tropical Central e do Leste. A interação entre o comportamento de anomalias de TSM no Pacífico Tropical e as mudanças na circulação atmosférica decorrente deste aquecimento constitui o fenômeno de interação oceano-atmosfera conhecidos como ENOS (El Niño Oscilação Sul). O aquecimento das águas superficiais no Pacífico Central interfere no regime

de ventos sobre toda a região equatorial do Pacífico. As nuvens que normalmente produzem chuvas abundantes na parte oeste do oceano Pacífico, nas vizinhanças da Indonésia, deslocam-se para leste, para o Pacífico Central e, posteriormente, para a costa oeste da América do Sul, trazendo as chuvas.

No Brasil, as regiões que apresentam sinais consistentes de El Niño são o Nordeste e Amazônia (tendência para secas) e o Sul do Brasil (mais chuvas). As outras regiões não apresentam um sinal claro de impactos na chuva, porém durante o El Niño todo o país tende a apresentar temperaturas atmosféricas mais elevadas, seja no verão ou no inverno.

O fenômeno El Niño pode ser caracterizado como cíclico, mas não possui um período estritamente regular, reaparecendo no intervalo de dois a sete anos. Na Amazônia, o El Niño determina anos com vazões de rios menores que o normal, enquanto que La Niña determina vazões maiores que o normal (DETTINGER et al., 2000). Estes eventos são mais sentidos no norte e centro da região, e apenas durante eventos muito intensos.

O fenômeno La Nina é o aquecimento anormal do Pacífico Oeste e resfriamento das águas superficiais na parte central do Pacífico, eventualmente atingindo a costa do Peru. Durante os episódios de La Niña, os ventos alísios no Pacífico são mais intensos que a média climatológica. O Índice de Oscilação Sul (SOI) apresenta valores positivos, o que indica a intensificação da pressão no Pacífico Central e Oriental, em relação à pressão no Pacífico Ocidental. Geralmente, as anomalias climáticas associadas ao fenômeno La Niña são inversas àquelas observadas no El Niño.

2.2 MARCADORES GEOQUÍMICOS

As análises de composição elementar são capazes de quantificar os valores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre. A presença ou ausência da lignina nas plantas-fonte de matéria orgânica para os lagos influencia a razão C/N dos sedimentos. Plantas vasculares, possuidoras de lignina, possuem a razão C/N superior a 20 enquanto plantas não vasculares e bactérias, apresentam razão C:N menor que 10. Razões C/N com valores entre 10 e 20 sugerem a presença de uma mistura de plantas vasculares e não vasculares ou de degradação biológica. Entretanto, a composição elementar sofre alterações ao longo dos processos de transporte e pós-sedimentares (processos diagenéticos recentes), o que pode dificultar sua aplicação na determinação das origens (MEYERS, 1994). A pirólise de Rock-Eval fornece uma variedade de informações sobre a quantidade e qualidade dos elementos do

material depositado tornando possível a classificação da MO em três grupos distintos de acordo com Baudin et al, 2007 (Figura 3):

- MO Tipo I – Alta razão H/C (atômico) ($\geq 1,5$) e baixo O/C ($\leq 0,1$). É uma fração rica em lipídeos, especialmente de cadeias alifáticas, derivada de algas e bactérias. Este tipo de querogênio é derivado principalmente da matéria orgânica algal lacustre numa proporção que varia de 10 a 70% de lipídeos.
- MO Tipo II – Tipo mais comum com valores intermediários para as razões H/C (atômico) ($\sim 1,25$) e O/C ($< 2,0$). Pode ser formado por uma mistura do material planctônico com restos de vegetais superiores. A MO do tipo II contém maior número de anéis aromáticos e naftênicos.
- MO Tipo III – Baixa razão H/C ($< 1,0$) e alta razão O/H ($< 0,3$). É rico em compostos aromáticos e pobre em compostos alifáticos. O tipo III é formado principalmente de restos de vegetais vasculares compostos basicamente por celulose e lignina, extremamente deficientes em hidrogênio.

A matéria orgânica derivada de plantas superiores com alta concentração de lignina e carboidratos possui razão H/C entre 1.0 a 1,5. Estes compostos são de natureza predominantemente aromática, isto é, possuem menos hidrogênio em sua fórmula molecular devido à presença de ligações duplas e de anéis de carbono. A MO derivada principalmente de plâncton marinho com grandes frações de proteína e lipídeo alcança razão H/C em torno de 1.7 a 1.9 e é de natureza mais alifática (TISSOT E WELTE, 1984).

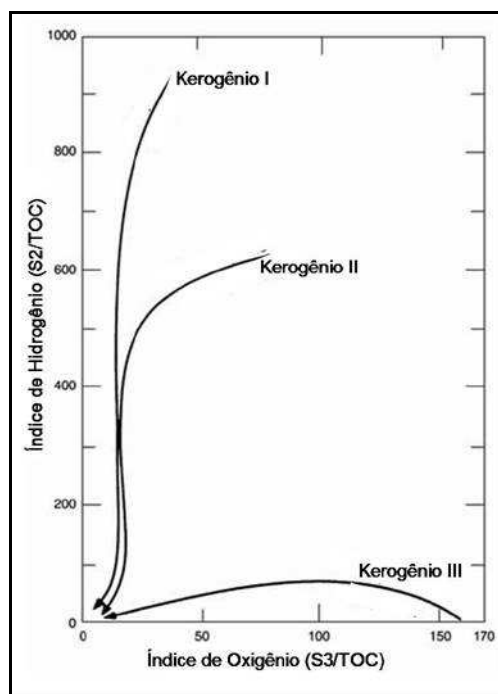


FIGURA 3: Diagrama de Van Krevelen.

Informações sobre a origem da matéria orgânica também podem ser observadas através do reconhecimento microscópico do material orgânico particulado remanescente no sedimento. Isto é possível, em lâminas de palinofácies, após os ataques de ácido clorídrico e fluorídrico na amostra para destruir a matéria orgânica mais lábil, solúvel em ácidos e bases também como os possíveis carbonatos e a fração mineral respectivamente (DURAND e NICAISE, 1980).

Marcadores sedimentológicos orgânicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N) são muito sensíveis às mudanças das condições físico-químicas e biológicas da bacia de drenagem, fornecendo importantes informações sobre a vegetação fontes, as mudanças no aporte de nutrientes, bem como de processos biogeoquímicos durante a evolução do ecossistema (SCHELSKE e HODELL, 1991; MEYERS, 1997; HEREZEG et al., 2001). Assim, variações nos conteúdos de carbono e nitrogênio e seus respectivos isótopos na matéria orgânica de sedimentos podem ser provocados por três processos principais: (1) mudanças no balanço relativo de aporte autóctone/alóctone, ou seja, do material produzido internamente no lago e aquele produzido na bacia de drenagem e transportado para o lago e (2) mudanças no processamento/ciclagem da matéria orgânica no sistema (HEREZEG et al., op. cit.) e (3) mudanças na fonte produtora da matéria orgânica.

Plantas de metabolismo C3 discriminam o isótopo mais pesado (^{13}C) em favor do isótopo mais leve (^{12}C) durante a fotossíntese. Assim, plantas C3 tendem a ficar isotopicamente mais leves em relação à atmosfera. Este fracionamento é relativamente constante para as plantas de um mesmo ciclo fotossintético sendo também influenciada pela resistência estomática, que depende do tempo que os estômatos ficam fechados durante a fotossíntese, isso ocorre em condições climáticas secas quando a planta fecha os estômatos para não perder água. A maioria das plantas incorpora carbono utilizando o ciclo C3 Calvin-Benson produzindo então um sinal isotópico em torno de -28‰. A este grupo pertencem a vegetação arbórea e arbustiva.

2.2.1 Biomarcadores moleculares

Biomarcadores moleculares são compostos orgânicos presentes na geosfera, cuja estruturas podem ser indubitavelmente relacionadas aos constituintes de organismos atuais e pretéritos. Deve ser mínima durante a deposição e soterramento do material orgânico dentro do registro sedimentar, qualquer eventual alteração no esqueleto carbônico das moléculas.

Assim, relações precisas precursor/produto têm sido estabelecidas para muitas classes de biomarcadores (PHILP, 1985). O uso de biomarcadores como elementos de diagnose e interpretação sedimentar se apóia na premissa de que seu esqueleto orgânico pode ser reconhecido mesmo após ter sido submetido aos processos brandos – ou mesmo intensa, no caso de estudo de rochas petrolíferas - de diagênese. Dessa forma a distribuição de biomarcadores pode ser usada para inferir a origem da MO sedimentar, fornecendo base para as interpretações dos paleoambientes.

Os biomarcadores moleculares são estudados a partir da investigação molecular da fração da matéria orgânica sedimentar solúvel em solventes orgânicos que compreende uma pequena porção da MO contida nos sedimentos (MELLO, 1988). A proporção de biomarcadores moleculares no sedimento é dependente da qualidade da MO sedimentada.

2.2.1.1 Os Fenóis oriundos da Lignina

Os fenóis oriundos da lignina têm sido utilizados como traçadores das fontes terrestres de matéria orgânica vegetal em sedimentos de ecossistemas lacustres (ISHIWATARI e UZAKI, 1987), estuarinos (READMAN et al., 1986), costeiros (HADDAD e MARTENS, 1987; HEDGES et al., 1988; GONI e HEDGES, 1992) e marinhos (PRAHL et al., 1994) por serem compostos de grande especificidade e estabilidade (MACKENZIE et al., 1982).

Quando degradada, a lignina é oxidada em moléculas aromáticas (monômeros) de baixo peso molecular, bifuncionais. Os principais produtos de degradação da lignina que se dividem em quatro grupos: vanilil (V), siringil (S), cinamil (C) e p-hidroxi (P) (Figura 4).

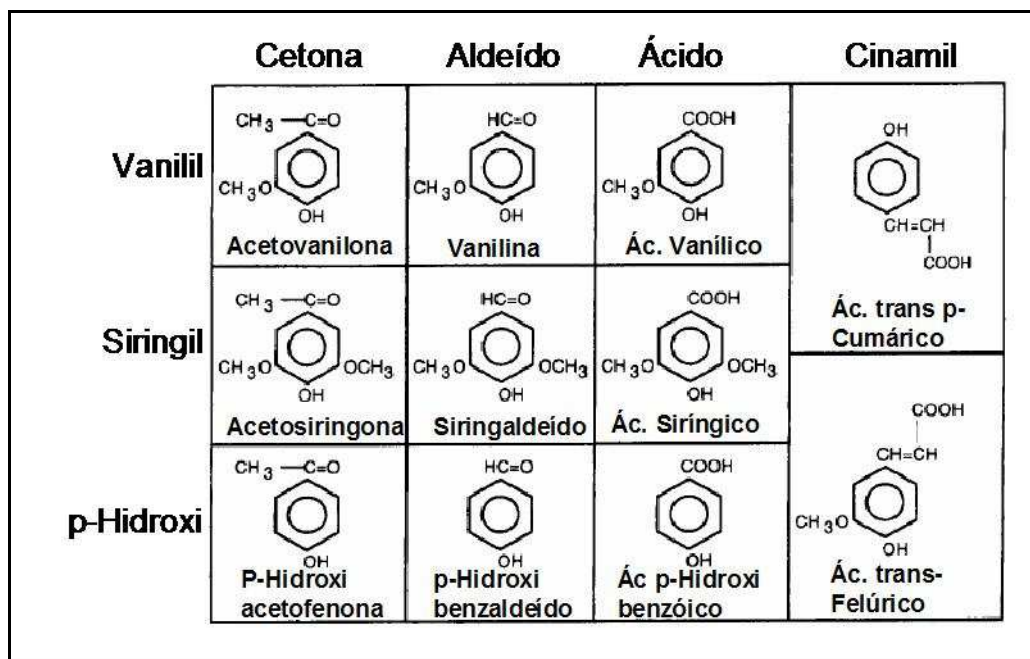


FIGURA 4: Estrutura química dos fenóis vanilil, siringil, cinamil e p-hidroxi, derivados da oxidação com CuO da lignina.
Adaptado de Orem et al., 1997

Os fenóis do grupo vanilil, siringil e p-Hidroxi estão presentes na forma ácida, aldeídica e cetônica. O grupo cinamil apresenta somente duas formas ácidas (ácido p-coumárico e o ácido felúrico).

Diferentes teores de lignina e diferentes formulações constitucionais baseados em suas unidades básicas (monômeros) foram observados em diferentes táxons de espécies arbóreas. Isto pode ser observado na Figura 4 que mostram os produtos principais da oxidação da lignina e sua distribuição em diferentes grupos de plantas.

Estes compostos fenólicos da macromolécula de lignina estão presentes em diferentes proporções nas diversas espécies vegetais, que podem ser identificados, quantificados e empregados como marcadores de fontes e processos biogeoquímicos atuantes na natureza. (HEDGES e MANN, 1979; GOÑI e HEDGES, 1992).

Os fenóis do grupo vanilil estão presentes nos tecidos de todos os tipos de plantas vasculares, e por isto, o grupo é utilizado como normalizador. Já os fenóis do grupo siringil podem ser observados em tecidos de plantas angiospermas lenhosas e os fenóis do grupo cinamil estão presentes em quantidades consideráveis somente em plantas angiospermas não lenhosas (GOÑI e HEDGES, 1992; HEDGES e MANN, 1979).

Através da relação entre as razões siringil *versus* vanilil (S/V) e cinamil *versus* vanilil (C/V), é possível separar a área do gráfico em regiões dos principais grupos de plantas (Figura 5). Na região de baixos valores da razão S/V e baixos da razão C/V podem ser observadas as

plantas gimnospermas. Na região de altos valores da razão S/V e baixos da razão C/V observam-se as angiospermas lenhosas. Na área maior pode-se observar as angiospermas não lenhosas que tem como característica altos valores de C/V.

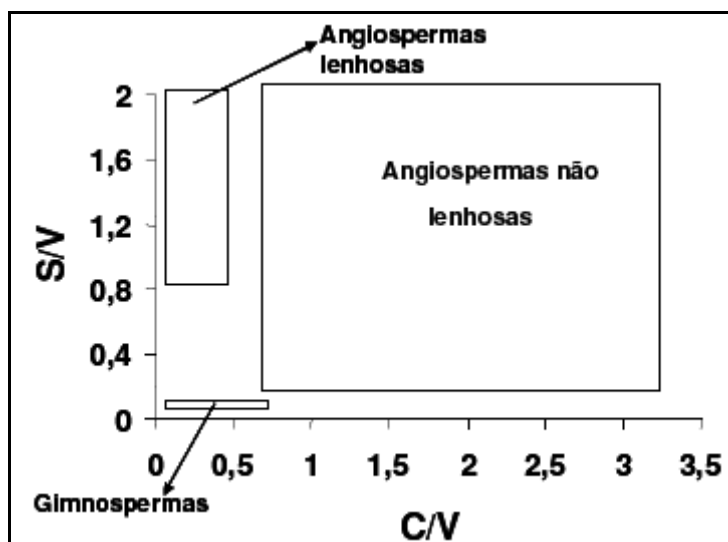


FIGURA 5: Relação das razões S/V versus C/V e dos principais grupos de plantas vasculares. Adaptado de HEDGES et al., 1988.

Duas razões do grau de degradação são frequentemente utilizadas para garantir confiabilidade à identificação das origens: Dittmar et al., (2001) propuseram a utilização da razão $P/(V+S)$ e Hedges et al., (2000) propuseram a razão entre as formas ácida e aldeídica do grupo Vanilil, $(Ad/Al)_v$ amplamente utilizada como indicadora do grau de degradação da lignina. Para esta razão valores superiores a 0,4 indicam degradação microbiana significativa.

2.2.1.2 Geolipídeos

Os geolipídeos são compostos extraídos de sedimentos aquáticos através de solventes orgânicos e refletem o material fonte de MO e o seu subsequente processo diagenético a que este material tenha sido submetido (CANWELL, 1984). Os lipídeos não são definidos por uma estrutura e composição em comum, mas por serem substâncias insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos como dito anteriormente.

Acredita-se que compostos que possuem esqueleto policíclico são mais estáveis e mais resistentes à quebra e a diagênese que os compostos alicíclicos (de cadeia aberta) (WAKEHAM e FARRINGTON, 1980). Devido à presença de fatores que podem afetar a preservação de lipídeos (transporte, oxigenação da coluna d'água, alta temperatura e pH) nas áreas de estudo onde este trabalho foi desenvolvido optou-se trabalhar com biomarcadores

clássicos como os hidrocarbonetos, mas também com biomarcadores policíclicos como os triterpenos pentacíclicos (hopanos, des-A-triterpenos, triterpenos pentacíclicos metil éster e triterpenos aromáticos).

No registro sedimentar, os triterpenos pentacíclicos são potenciais biomarcadores de vegetação oriunda da bacia de drenagem. Mais estáveis que outros tipos de moléculas como açúcares e aminoácidos, os triterpenos pentacíclicos resistem à diagênese podendo sofrer pequenas modificações sem comprometimento de seu esqueleto molecular.

Os triterpenos pentacíclicos são moléculas formadas por três unidades triterpênicas, formados por cinco ciclos de cinco ou de seis carbonos (Figura 6).

Este sub-capítulo foi inspirado na tese de Jérémy Jacob (2003) que apresenta de forma clara e didática as informações que são traduzidas e adaptadas a seguir:

A nomenclatura de base deste grupo foi formulada por Allard e Ourisson em 1957 (JACOB, 2003).

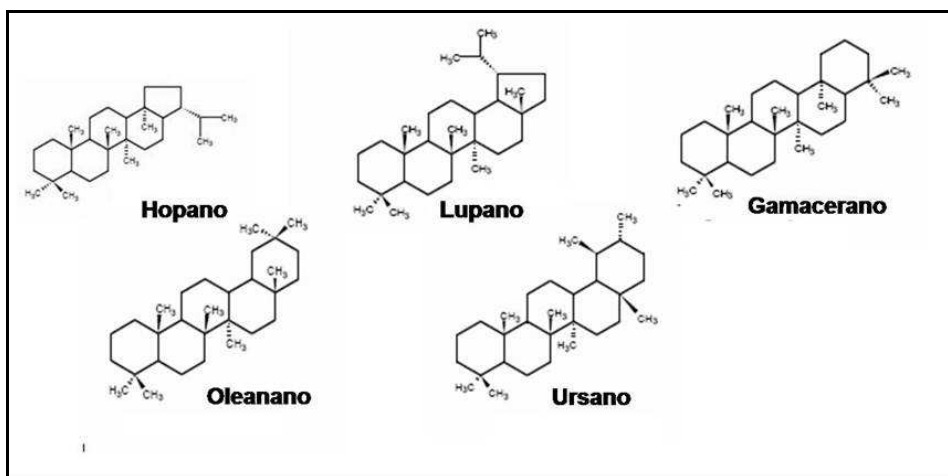


FIGURA 6: Algumas estruturas de base dos triterpenos pentacíclicos

Numeração e Número de grupamentos metila

A numeração dos triterpenos pentacíclicos começa do ciclo à esquerda em direção à direita. Caso o último ciclo (ciclo E) possua uma cadeia alquil, a numeração continua até o primeiro carbono do radical alquil como mostrado na Figura 7.

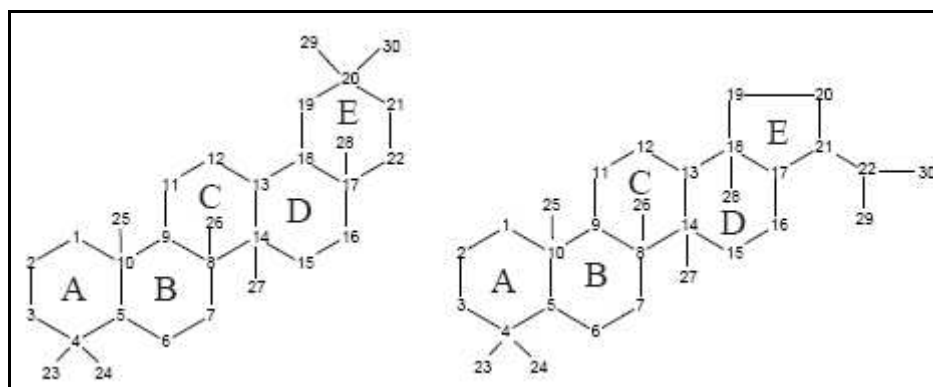


FIGURA 7: Exemplos de numeração dos carbonos para as moléculas oleanano e hopano.

Para um número correspondente de grupamentos metila adicionados ou subtraídos é anexado um prefixo e entre parênteses o número da posição em questão (Figura 8 e Tabela 1).

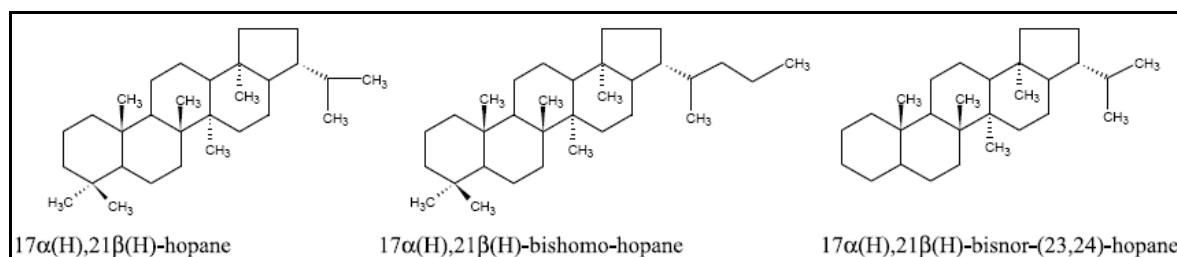


FIGURA 8: Exemplos de supressão e alongamento na série de hopanos.

TABELA 1: PREFIXOS DE SUPRESSÃO OU ADIÇÃO DE GRUPAMENTOS METILA EM TRITERPENOS PENTACÍCLICOS

Série demetilada	Série estendida
1 CH ₃ nor	1 CH ₃ homo
2 CH ₃ bisnor	2 CH ₃ bishomo
3 CH ₃ trisnor	3 CH ₃ trishomo
4 CH ₃ tetrakisnor	4 CH ₃ tetrakishomo

Fonte: Jacob, 2003.

Supressão de um ciclo

Pode haver a supressão do ciclo A ou E. A nomenclatura do novo produto dá-se pelo prefixo: des-(ciclo suprimido)-, como o exemplo dado na Figura 9.

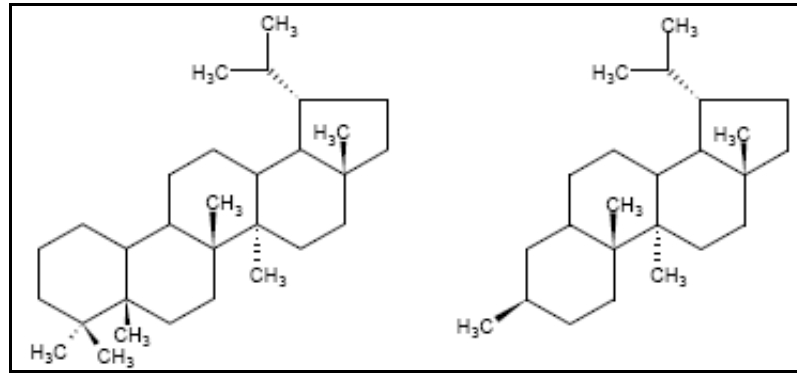


FIGURA 9: Molécula lupano e a supressão do ciclo A, formando o des-lupano.

Redução dos Triterpenóides e Rearranjamento

A desfuncionalização de um triterpenos pentacíclicos ocorre durante a diagênese recente e a redução ou aromatização depois (Figura 10). Foi observado que algumas bactérias são capazes de causar esta desfuncionalização em folhas de plantas (KILLOPS & FREWIN 1994).

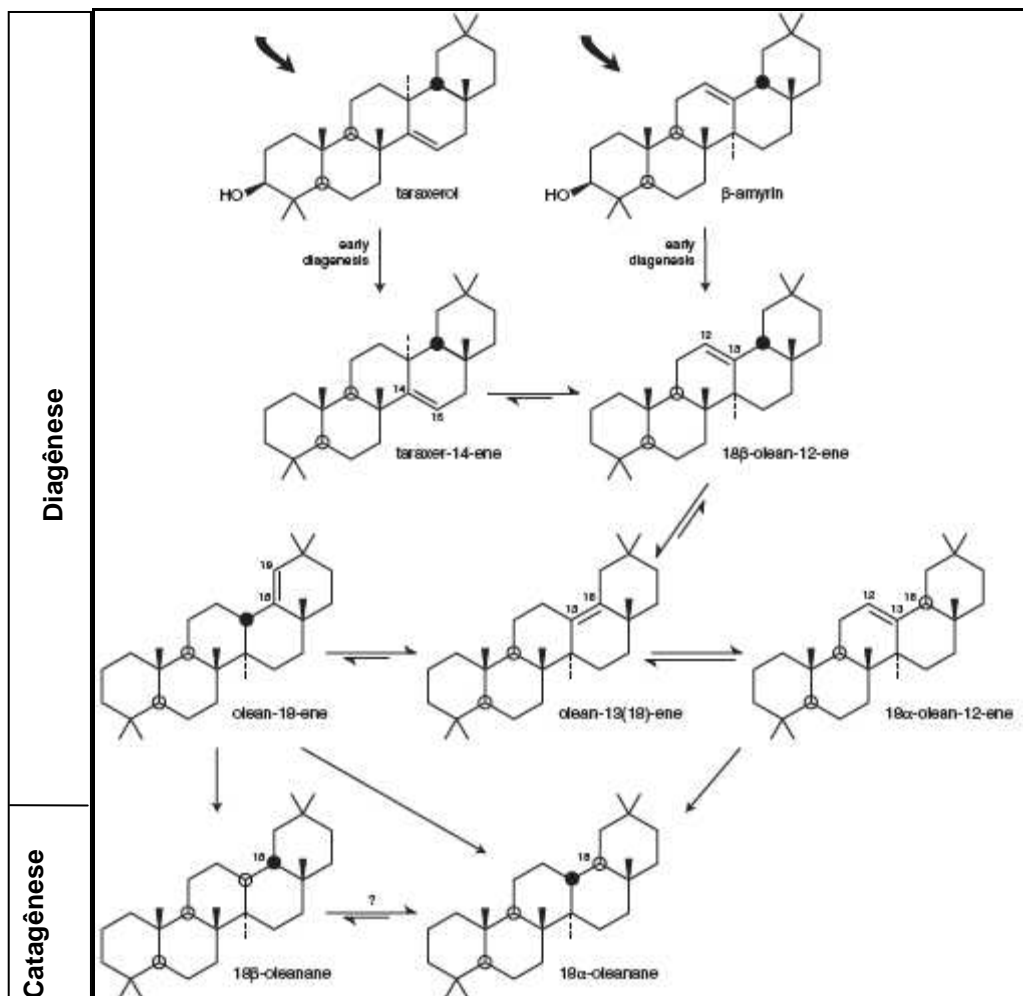


FIGURA 10: Formação do oleanane proveniente de triperpenos pentacíclicos derivados de vegetais superiores. Adaptado de KILLOPS & KILLOPS, 2003.

A hipótese de que a formação destes compostos pode ser efetuada através do controle bacteriano foi corroborada com moléculas marcadas isotópicamente (Corbert, 1980). Plantas superiores possuem triterpenos com ligações duplas (C=C) que migram no entorno do esqueleto pentacíclico. Por exemplo, os triterpenos formados do Taraxerol e β -amirin rapidamente se isomerizam em 18 β -olean-12-ene. Este triterpeno num segundo momento forma os compostos 18 β e 18 α oleanane. A forma 18 α oleanane se apresenta em maior proporção e por isso sugere um mecanismo bacteriano (JACOB, 2003).

Aromatização progressiva dos compostos tetracíclicos

Este modelo de aromatização conduz a uma série de compostos tetracíclicos. Devido à supressão do anel A seguida da aromatização dos ciclos B e C. A aromatização dos ciclos D e E vem posteriormente caracterizar maior grau de degradação (Figura 11).

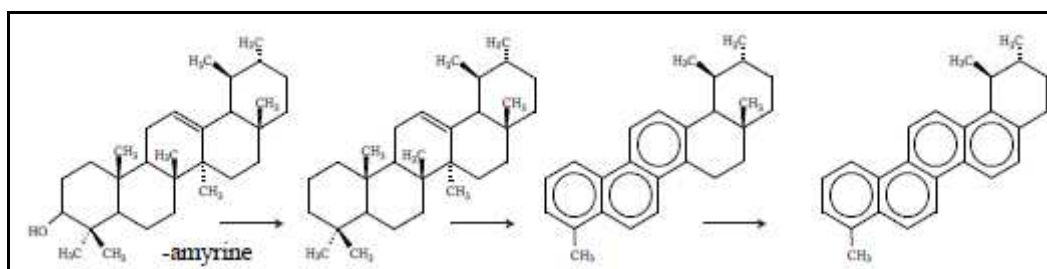


FIGURA 11: Transformação progressiva do β -amirina em compostos triterpenos pentacíclicos aromáticos, adaptado de JACOB, 2003.

2.2.1.3 n- Alcanos

Os lipídeos extraídos dos sedimentos podem vir diretamente de organismos fonte que os sintetizam, neste caso de biomoléculas ou geomoléculas idênticas, ou muito levemente modificadas depois da perda de um grupo funcional. Os lipídeos provenientes de vegetais superiores e de algas diferem principalmente no tamanho da cadeia carbônica de seus hidrocarbonetos.

n-Alcanos são hidrocarbonetos cuja cadeia é aberta e tem como característica uma sucessão de átomos de carbono, unidos por ligações simples sem ramificações. Os *n*-alcanos são usados como biomarcadores devido à sua abundância, a baixa susceptibilidade a degradação microbiana e facilidade de detecção por cromatografia gasosa (Figura 12 e 13). Sua distribuição abrange os componentes de baixo a alto peso molecular, eventualmente importante como parâmetro ambiental, uma vez que os *n*-alcanos podem fornecer indícios sobre sua origem biológica.

Plantas vasculares terrestres contêm larga proporção de *n*-alcanos C27, C29 e C31 derivado de ceras epicuticulares (MEYERS, 2003). As ceras são formadas por *n*-ácidos e *n*-

álcoois de cadeias de números pares de carbono. Durante leve degradação, sofrem descarboxilação (perda da funcionalização $-CO_2$ e $-CO$ respectivamente) formando n-alcenos preferencialmente de cadeias ímpares. A abundância destas ceras reflete a quantidade de matéria orgânica (MO) proveniente da bacia de drenagem trazida para o interior do lago. Em alagados, onde as gramíneas são dominantes o n-alceno C31 apresenta grande distribuição que os n-alcenos C27 e C29, mais abundantes em sedimentos onde as árvores são dominantes (MEYERS, 2003).

A composição de muitas algas e bactérias fotossintéticas é dominada pelo n-alceno C17 (CRANWELL et al., 1984) e a abundância de seus compostos refletem a paleoprodutividade lacustre. A produção de MO em alguns lagos é dominada por macrófitas submersas e de folhas flutuantes. A distribuição das plantas não emergentes frequentemente maximiza os n-alcenos C21, C23, C25. Macrófitas emergentes de folhas flutuantes tem dominante distribuição de n-alcenos de cadeias longas, típicas de plantas terrestres (CRANWELL et al., 1984 e FICKEN et al., 2000).

Como os n-alcenos são abundantes em uma ampla gama de organismos, razões entre seus homólogos são comumente utilizadas.

Bray e Evans em 1961 propuseram o carbon preference index (CPI) que é amplamente utilizada em ambientes lacustres, marinhos e estuarinos. O baixo valor de CPI é uma medida do estágio de degradação da MO (KNIES, 2005). Contudo a MO terrígena fresca tem valores de CPI que variam de 3 a 10 (HOLLERBACH, 1985), o índice do material mais degradado (fóssil) varia próximo a 1,0, dependendo do seu estágio de degradação.

$$CPI = 2 (C23+C25+C27+C29+C31) / (C22+C24+C26+C28+C30+C24+C26+C28+C30+C32)$$

A razão TAR (terrigenous/ aquatic ratio) proposta por Silliman et al., 1996 utiliza a razão entre os n-alcenos C27, C29, C31 e C15, C17 e C19 para determinar a razão entre o material terrígeno do material aquático. O princípio deste proxy é que nC27, nC29 e nC31 são os n-alcenos característicos de ceras de plantas terrestres e nC15, nC17 e nC19 representam os n-alcenos de origem algal (CRANWELL et al., 1987; MEYERS, 2003).

$$TAR = (C27+C29+C31) / (C15+C17+C19)$$

A razão P_{aq} utilizada por Ficken et al., 2000, é um proxy que avalia a razão entre a distribuição dos n-alcenos característicos de macrófitas submersas *versus* macrófitas emersas

e o material terrestre. Macrófitas submersas possuem maior concentração de nC23 e nC25 enquanto macrófitas emergentes e vegetais terrestres de nC29 e nC31.

$$Paq = (C23+C25) / (C23+C25+C29+C31)$$

A razão (C27+C29)/C31 proposta por Meyers, 2003 determina a abundância relativa entre o material de origem arbustiva e de gramíneas. Esta razão utiliza a concentração do nC31 característica, composto em maior concentração em gramíneas e os n-alcenos nC27 e nC29 mais frequentemente encontrados no material de origem arbustiva.

Quando analisadas em GCMS estas moléculas são lançadas em um feixe de elétrons de alta energia. O resultado deste impacto é a formação de um íon, normalmente de carga unitária. Este íon é detectado na forma de um espectro da razão carga/massa da molécula. Devido à exposição a uma energia em excesso estas moléculas são fragmentadas em partes e detectadas através de sua razão carga massa (m/z).

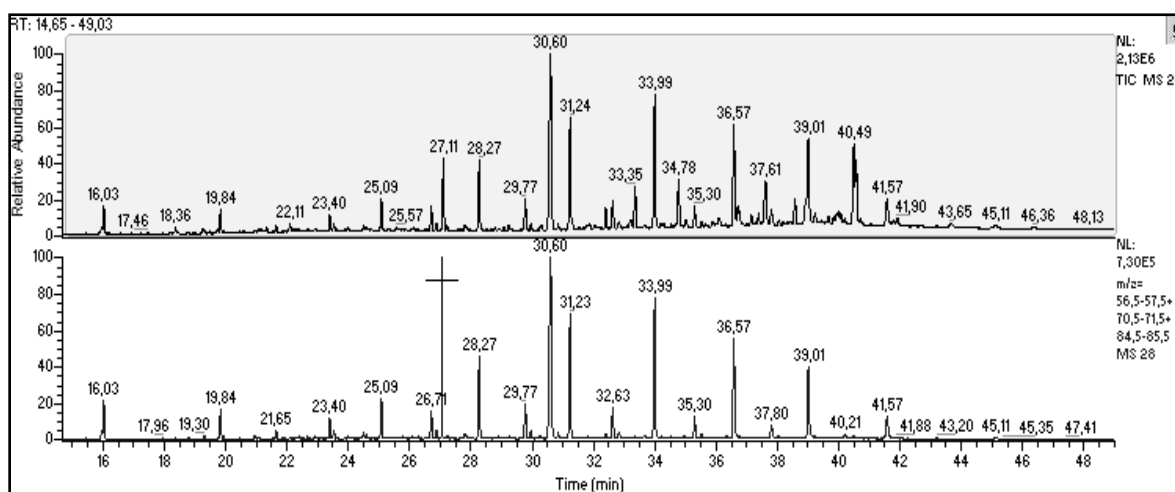


FIGURA 12: Cromatograma iônico total e cromatograma parcial de massa para os íons m/z (57+71+85) da fração F1 da amostra do testemunho BOQC0701 de 4,2cm mostrando o padrão de distribuição dos alcanos saturados. Padrão squaleno representado pelo pico tR=30,60 min.

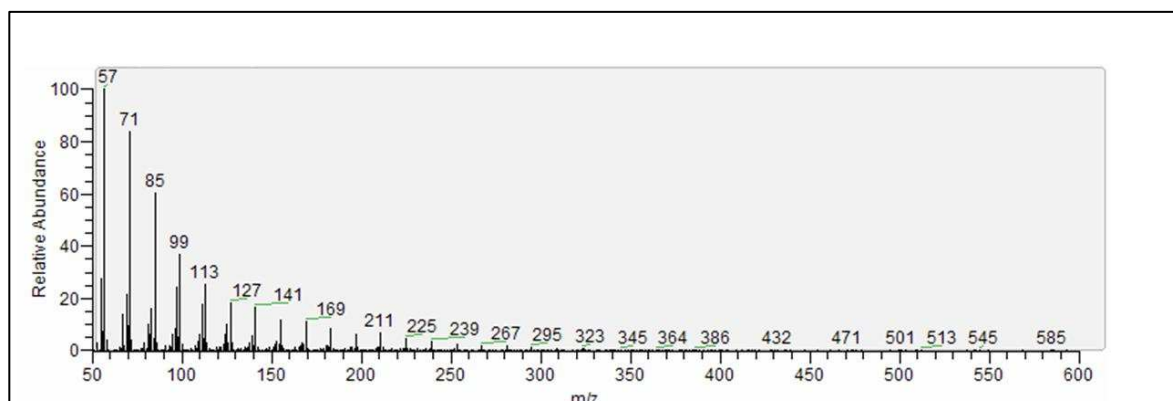


FIGURA 13: Espectro de massa dos picos de alcanos saturados mostrando maior abundância percentual dos fragmentos de massa 57, 71 e 85.

2.2.1.4 Terpenos Pentacíclicos

Como dito anteriormente, os triterpenos pentacíclicos são moléculas formadas por três unidades triterpênicas, formados por cinco ciclos de cinco ou de seis carbonos. Devido a seu extenso grau de complexidade, são bastante resistentes frente à diagênese, se comparadas com moléculas menores, mais simples e de cadeia aberta. Abaixo são abordados os grupos quantificados neste trabalho. Os triterpenos pentacíclicos constituem a família mais diversificada que são mais produzidos por plantas superiores (MAHATO et al., 1988, 1992; MAHATO e SEN, 1997, JACOB et al., 2007). As famílias de compostos oleanano, ursano, fernano, lupano e friedelano são típicas da matéria orgânica derivada de plantas angiospermas dicotiledôneas (HILLS et al.; 1970; STOUT, 1992).

Interesses fisiológicos e ecológicos

Os triterpenos pentacíclicos foram isolados em diversas partes das plantas: nos grãos, óleos, extratos de germens e cereais, resinas, ceras epicuticulares, ceras de frutas, flores, tubérculos...(BOITEU et al., 1964). A função dos triterpenos pentacíclicos ainda não é bem conhecida, aparentemente tem função antimicrobiana, antiviral e antifúngica. Desta forma é um grupo de compostos de grande interesse para a indústria farmacêutica. Boiteu et al., *supr. cit.*, acredita que os triterpenos pentacíclicos tem um papel de controle do crescimento vegetal assim como na cicatrização desde as folhas até as raízes. Jacob, 2003 mostra uma tabela de distribuição de aproximadamente 2.000 ocorrências de triterpenóides distribuídos nos seres vivos. Esta tabela é uma compilação de dados de parte dos trabalhos publicados desde 1910 que por este motivo somente expressa apenas parte da potencialidade da utilização dos triterpenóides como biomarcadores moleculares.

Triterpenos Pentacíclicos Metil Éter – PTME

Triterpenos Pentacíclicos Metil Éter (PTME) são triterpenos pentacíclicos com um grupamento éter ligado ao carbono 3. Esta família de compostos tem origem de vegetais terrestres, mais comumente encontrados em gramíneas. Estes compostos são encontrados em ceras epicuticulares e tem um papel crucial na defesa do organismo em relação a agentes externos. (micróbios, fungos e U.V.) (JACOB et al., 2005). O peso molecular da maioria destes compostos é de 438 e 440 *uma* e sua fórmula molecular $C_{32}H_{50}O$ ou $C_{32}H_{52}O$ respectivamente.

Estas moléculas exibem m/z de 408 $[M+ - 32]$ e de 393 $[(M+ - 15) - 32]$, referente à perda de um fragmento CH_3OH e dos grupamentos CH_3OH e CH_3 respectivamente. São também encontrados PTMEs de 438 *uma* devido a presença de uma ligação dupla. Os PTMEs são formados por dois grupos de compostos.

- Grupo A:

Grupo de compostos das famílias dos oleananos e ursanos apresentam abundância dos fragmentos m/z 189, 203, 204 e 218, típicos da clivagem do anel C devido ao rearranjo retro-Diels Alder (DJERASSI et al., 1962; BUDZIKIEWICZ et al., 1962, JACOB et al., 2005). Em adição a estes fragmentos de maior intensidade também são encontrados m/z 316, 301, 284 e 269 no caso do taraxeno (crusgalina, BRYCE et al., 1967a, JACOB et al., 2005).

- O grupo B:

Grupo de compostos de espectro de massa semelhantes, com fragmentos de m/z 393, 287, 273, 255 e 241. O fragmento m/z 273 $[(M-167)]^+$ é típico do D:C ou E:C frito triterpenos do tipo fernano, arborano, bauerano e mutiflorano (NISHIMOTO et al., 1968, SHIOJIMA et al., 1992). Com a perda do CH_3OH , este último fragmento produz o fragmento m/z 241.

A Figura 14 mostra a fórmula estrutural do fern-9(11)-en-3 α -ol ME e o cromatograma parcial para os seus íons característicos como exemplo de uma molécula PTME de grupo B.

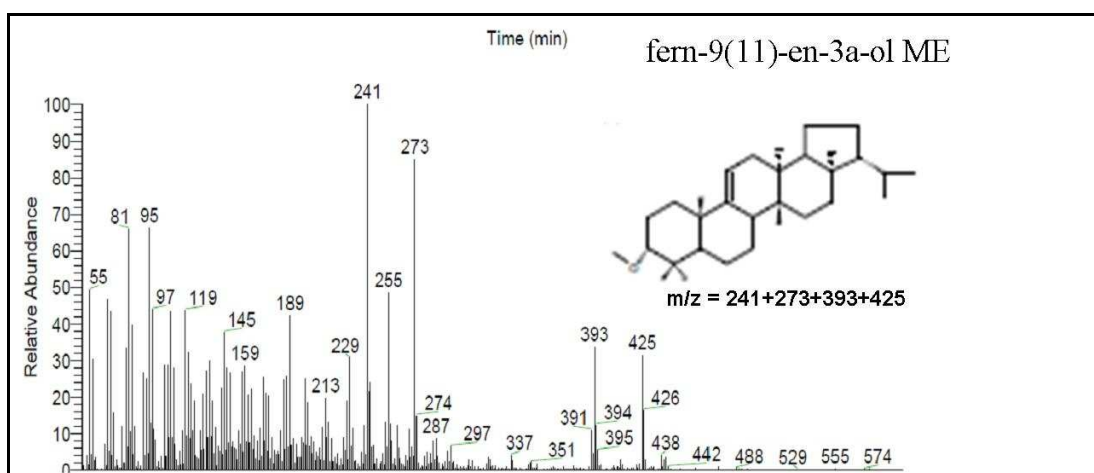


FIGURA 14: Cromatograma parcial m/z (241+273+393+425) fração dos PTMES da amostra do testemunho BOQC0701 de 4,2cm mostrando o padrão de distribuição, a estrutura do fern-9(11)-em 3 α -ol ME.

Des-A-triterpenos

Des-A-triterpenos são moléculas derivadas dos triterpenos pentacíclicos, caracterizadas pela perda do anel A. Estas moléculas possuem frequentemente peso molecular de 328 *uma* e fórmula molecular $C_{22}H_{40}$ no caso de possuírem somente uma insaturação (ligação dupla C=C).

Os des-A-triterpenos são moléculas que potencialmente preservam informações sobre os processos diagenéticos e podem servir como indicadoras de mudanças ambientais (JACOB et al., 2007 e HUANG et al., 2008). Vários des-A-triterpenos tem sido encontrados em turfeiras (DEL RIO et al, 1992, DEHMER, 1995), em sedimentos de lagos (JAFFÉ et al., 1996, OTTO et al., 2005 e JACOB et al., 2007) e sedimentos antigos (LOGAN e EGLINTON, 1994; MILLE et al., 2006).

Os des-A-triterpenos são geralmente considerados como produtos de transformação diagenética de triterpenóides de plantas terrestres, principalmente produzidos pela atividade microbiana (COLBERT, 1980; TRENDEL et al., 1989; MILLE et al., 2006, JACOB et al., 2007 e HUANG et al, 2008).

Fragmentos abundantes dos íons 189, 203, 204 e 218 são típicos de reação de rearranjos de retro-Diels Alder ocorrentes pela clivagem do anel C nos oleanenos e ursenos (DJERASSI *et al.*, 1962; BUDZIKIEWICZ *et al.*, 1962).

O des-A-lupano, composto com fórmula molecular $C_{22}H_{42}$ é um des-A-triterpeno saturado (possuidor de somente ligações simples C-C), de massa molecular de 330 *uma*. Tem como característica o fragmento de massa 149, 163 e 287. O fragmento 287 ($[M-43]^+$) é referente a perda do grupo isopropil localizado em seu anel E (Figuras 15 e 16).

Jacob et al, 2007 utilizou com sucesso os des-A-triterpenos como biomarcadores com aplicação na reconstrução de mudanças da paleovegetação e paleoambientais durante os últimos 18 mil anos. A molécula de des-A-lupano foi atribuída a as condições subaquáticas dentro do cinturão de macrófitas emergentes enquanto outros des-a-triterpenos foram atribuídos ao resultado da degradação biológica de seus precursores provenientes da bacia de drenagem.

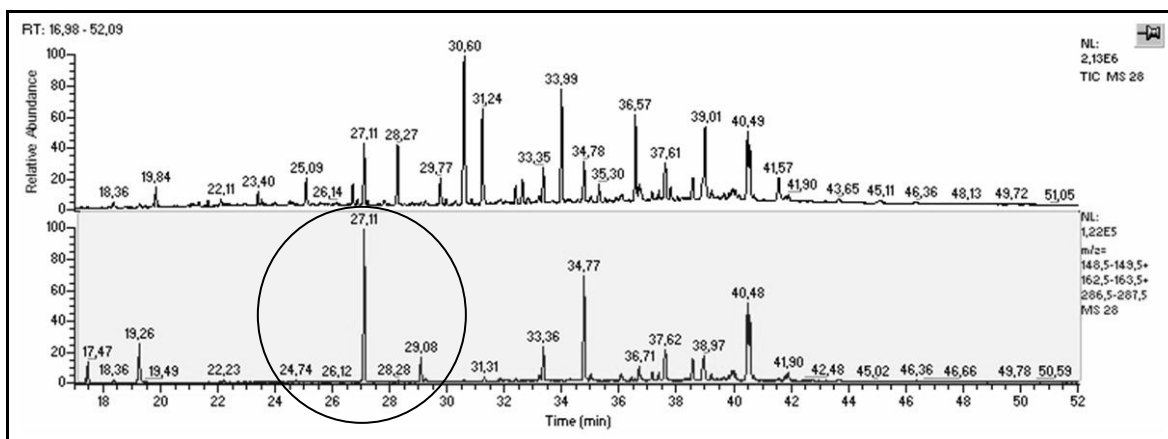


FIGURA 15: Cromatograma iônico total e cromatograma parcial de massa para os íons m/z (149+163+287) da fração F1 do testemunho BOQC0701 de 4,2 cm mostrando o padrão de distribuição dos des-a-triterpenos.

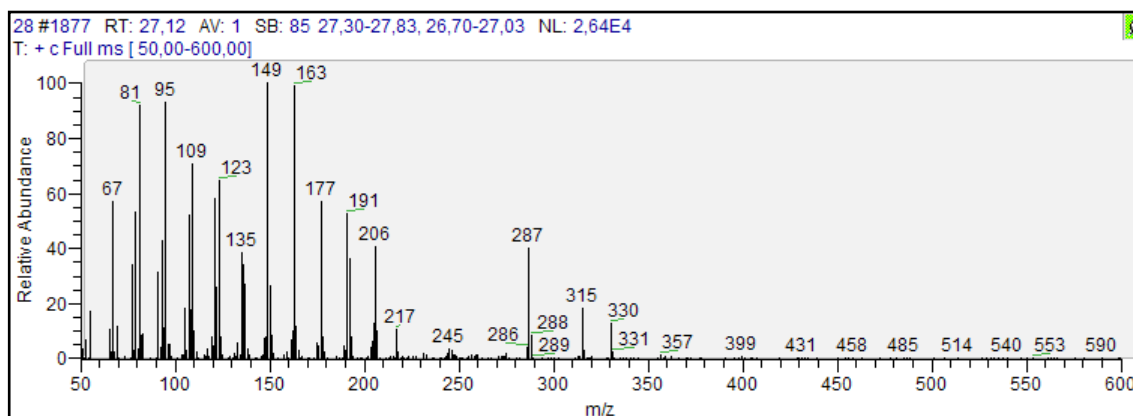


FIGURA 16: Espectro de massa do des-a-lupano, pico $tR = 27,12$ mostrando abundância característica dos fragmentos de massa 149+163+287.

Mecanismos de acumulação de des-A-triterpenos:

Os des-A-triterpenos são considerados produtos de ambientes redutores ou de condições anaeróbicas (JAFFÉ et al., 1996, JACOB et al., 2007 e HUANG et al., 2008). Sua formação é relativamente rápida, pois a degradação do anel A dos triterpenos pentacíclicos acontece muito rapidamente como mostrado nos estudos de degradação desempenhados por Lohmann, 1988 e Lohmann, 1989 (HUANG et al., 2008). Os des-A-triterpenos são também facilmente convertidos em moléculas aromáticas ou outros derivados (CORBERT et al., 1980 e LOHMANN, 1989).

Triterpenos Pentacíclicos Aromáticos - TPA

Família que representa os compostos moleculares remanescentes da diagênese recente dos triterpenos pentacíclicos. Este grupo é bastante diversificado em estruturas moleculares e isto é refletido em seus fragmentos característicos. Três principais grupos de fragmentos são geralmente encontrados: grupo A – 145, 157 e 172; grupo B – 119, 215 e 342; grupo C – 242, 257 e 342.

A progressiva aromatização dos triterpenos de plantas terrestres parece acontecer do anel A em direção ao anel E. Claro que não existem dados absolutos para caracterizar esta aromatização progressiva “A-E”. Contudo a presença de uma imensa variedade de “intermediários” mono-aromáticos de diferentes graus de insaturação suporta esta hipótese (STOUT, 1992). Segundo Stout, 1992, para explicar a existência desta imensa variedade de “intermediários” duas vias hipotéticas de diagênese são utilizadas a partir dos esqueletos de α -amyrin e β -amyrin. A primeira via acontece através de uma progressiva aromatização sem que ocorra a perda no anel A. A segunda via acontece através da perda do anel A seguida da aromatização.

A via de fissão do anel A parece ser relativamente rápida, pois não são observados intermediários. Por isso tem sido sugerido que a fissão do anel A pode ocorrer fotoquimicamente (CORBERT *et al.*, 1980, STOUT, 1992). Frequentemente, por comparação de abundância relativa os compostos triterpenóides de anel A intacto são mais abundantes como o mostrado em Stout, 1992, entre outros. O composto dinor-lupa-1,3,5(10)-triene de fragmentos 149, 163 e 287 é mostrado nas Figuras 17 e 18.

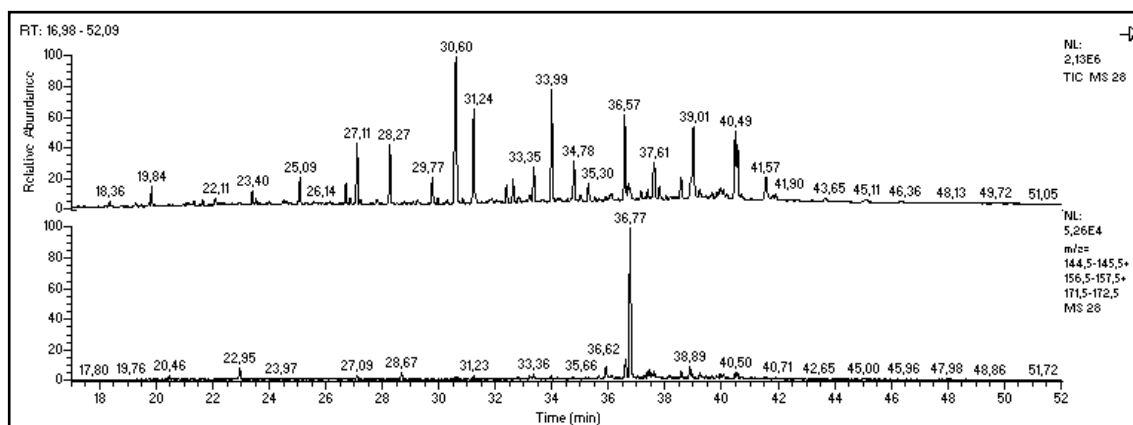


FIGURA 17: Cromatograma iônico total e cromatograma parcial de massa para os íons m/z (149+163+287) da fração F1 do testemunho BOQC0701 de 4,2 cm mostrando o padrão de distribuição triterpenos pentacíclicos aromáticos.

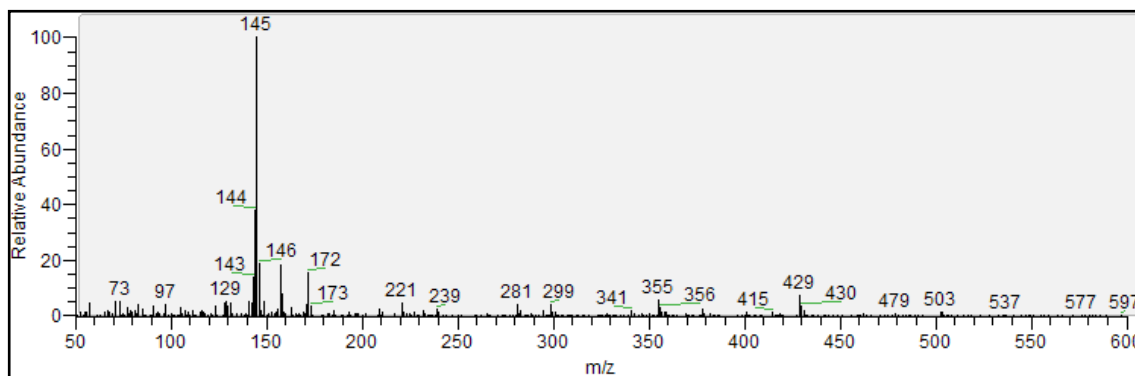


FIGURA 18: Espectro de massa do dinor-lupa-1,3,5(10)-triene, pico tR= 36,77 mostrando abundância característica dos fragmentos de massa 149+163+287.

Hopanos

Hopanos compreendem um dos mais abundantes grupos de moléculas orgânicas na MO sedimentada (OURISSON e ROHMER, 1982) e por isso são os mais bem estudados terpenóides cíclicos presentes nos sedimentos ricos em matéria orgânica. Seu precursor biológico inclui o bacteriohopanetetrol e similares compostos altamente funcionalizados que são sintetizados como lipídeos encontrados em vários grupos taxonômicos de bactérias (ROHMER et al., 1984 e FARRIMOND et al., 2003). Os principais produtos de degradação do bacteriohopanetetrol são: ácidos hopanóicos, hopanols e hopenos. Os hopanos ocorrem, mas em quantidades menores, como subprodutos (FARRIMOND et al., 2003).

Tipicamente as bactérias sintetizam a forma 17 β (H), 21 β (H)-hopanos que são convertidos em 17 α (H), 21 β (H)-hopanos e 17 β (H), 21 α (H)-moretanos durante a diagênese (STOUT, 1992).

As distribuições dos hopanos nos sedimentos e nos óleos são geralmente muito similares (Figuras 19 e 20). Logo, o significado principal destes biomarcadores na avaliação paleoambiental, deve estar mais em sua abundância, do que no padrão de distribuição. Entretanto, a abundância anormalmente alta desses compostos em amostras depositadas sob condições onde há uma severa ausência de oxigênio, tem conduzido alguns autores a sugerir que eles são oriundos de um precursor ou precursores nas bactérias anaeróbicas que vivem em condições fortemente redutoras.

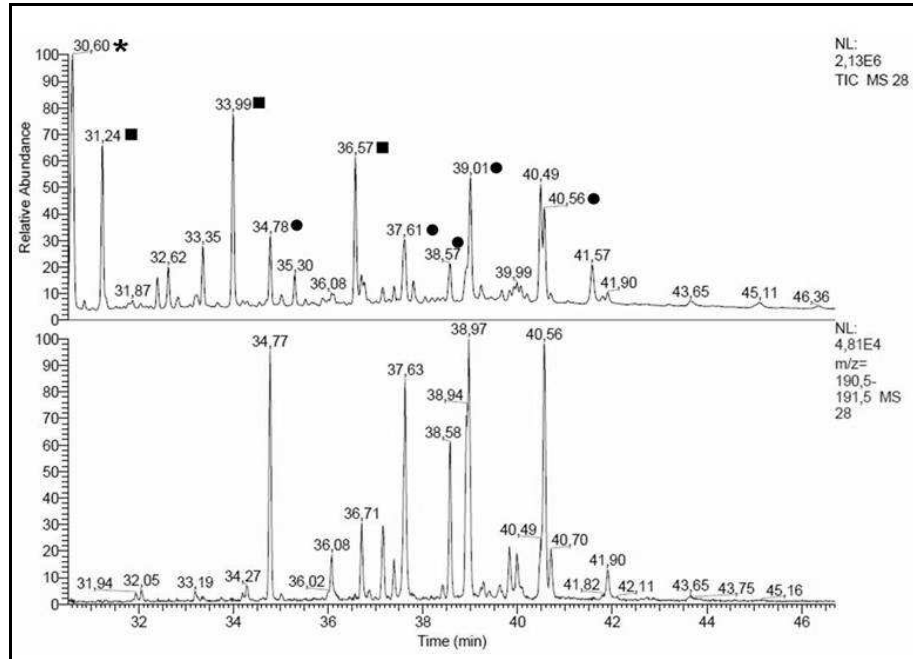


FIGURA 19: Cromatograma iônico total e cromatograma parcial de massa para os íons m/z 191 da fração F1 da amostra BOQC0701 4,2 cm mostrando o padrão de distribuição dos hopanos.

Legenda: * = padrão squaleno , quadrados = n-alcenos

• = hopanos

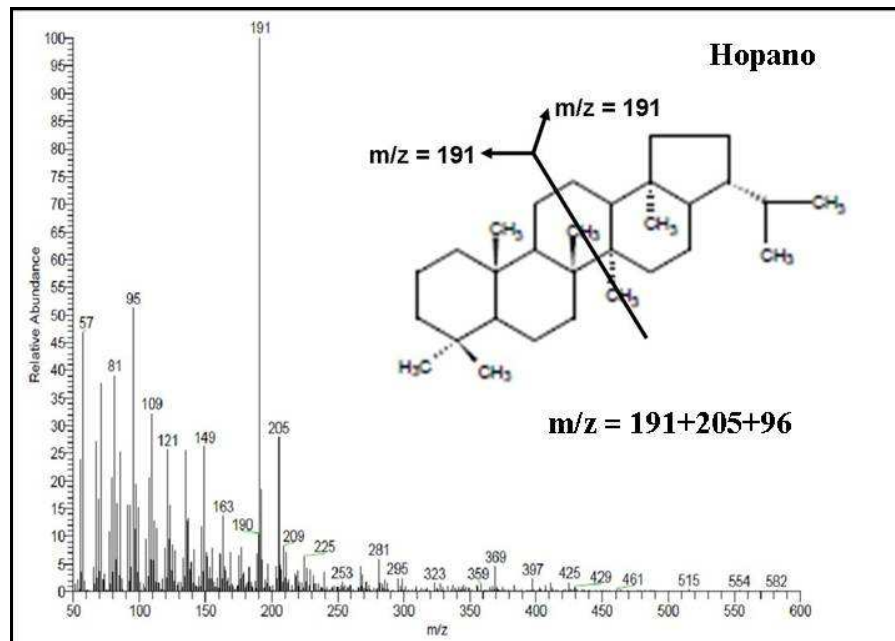


FIGURA 20: Cromatograma parcial m/z 191 da fração dos alcanos cíclicos da amostra BOQC0701 de 4,2cm mostrando o padrão de distribuição dos hopanos e a estrutura e clivagem dos hopanos

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são mostradas todas as metodologias aplicadas nesta tese. Análises menos comuns como análises de Rock-eval, extração de fenois de lignina e de lipídeos foram detalhadas.

3.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO (C, N E S)

O método consiste na combustão do material e análise dos gases gerados por condutividade térmica, após separação em coluna cromatográfica. As análises de carbono e nitrogênio dos sedimentos foram realizadas por um auto-analisador CHN (perkin Elmer) no Laboratoire des Formations Superficielles do IRD em Bondy, França. As amostras das possíveis fontes foram analisadas no CENA/USP em equipamento idêntico.

As amostras, de aproximadamente 30mg foram secas em estufa a temperatura abaixo de 50° C e maceradas antes de serem analisadas.

3.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ($\delta^{13}\text{C}$ E $\delta^{15}\text{N}$)

O tratamento das sub-amostras destinadas à análise dos isótopos de carbono e nitrogênio foi o mesmo realizado para a análise da composição elementar.

A composição isotópica do carbono e nitrogênio é expressa em notação δ ‰ em relação ao padrão internacional PDB e nitrogênio atmosférico, respectivamente, segundo a equação:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(R_{\text{amostra}}) - (R_{\text{padrão}})}{(R_{\text{padrão}})} \right] \times 1000$$

onde: R – razões isotópicas do carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) e nitrogênio ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$).

Para o isótopo $\delta^{13}\text{C}$ 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.

A composição isotópica do carbono é expressa a partir da relação $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ determinada em aproximadamente 1,0 mg de carbono em um espectrômetro de massa Finnigan Delta-E (ThermoFinnigan, Bremen, Germany). As análises de isótopos de carbono e nitrogênio dos sedimentos foram realizadas no laboratório de Isótopos Ambientais da Universidade de

Waterloo – Canadá. As amostras das possíveis fontes foram analisadas no CENA/USP em equipamento idêntico. Todas as análises foram determinadas de acordo com o padrão PDB para o carbono e pelo padrão de nitrogênio atmosférico. Foram feitas triplicatas e o valor apresentado refere-se à média dos valores de 0,2%.

3.3 MEDIDAS DO RADIOCARBONO (^{14}C)

A técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores (Accelerator Mass Spectrometry - AMS) associa o uso de altas energias (acelerador de partículas) e analisadores de massa magnéticos e eletrostáticos, medindo concentrações de isótopos raros com baixas razões de abundância, aproximadamente 10^{-12} a 10^{-15} (DA COSTA, R.L., 2006).

Esse tipo de datação determina a idade de uma amostra através da concentração residual de ^{14}C contida na mesma. Este valor é, então, convertido em idade (SANTOS, et al.; 1999a, SANTOS, et al.; 1999b). A medida da concentração $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ se dá da seguinte forma: em um copo de Faraday colocado em frente ao detector, são medidas as intensidades dos feixes dos isótopos estáveis (^{12}C e ^{13}C). Quando os parâmetros do sistema acelerador são ajustados para focalizar e transmitir o feixe radioativo, ^{14}C , o copo de Faraday é retirado da linha do feixe. Assim, os íons de ^{14}C incidem diretamente sobre o detector, que é colocado a zero grau com a direção do feixe. Para garantir a medida correta da concentração relativa $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, é fundamental que o sistema de detecção seja capaz de separar completamente os íons de ^{14}C de seus isótopos (SANTOS, et al.; 1999b).

A meia vida do ^{14}C (tempo necessário para que a atividade se reduza à metade) é de 5.730 anos e o limite de detecção desta técnica permite determinar a idade de até 60.000 anos AC (PESSENDA et al., 2002).

Devido às diferenças entre as escalas de tempo radiométrica e do calendário solar, as idades radiocarbono, expressas tanto em anos Antes do Presente (AP) quanto em ^{14}C anos AP, foram corrigidas através do programa Calib 5.0.2 (<http://radiocarbon.pa.qub.ac.uk/calib/>), passando a serem expressas em anos cal AP.

Idades de ^{14}C mais jovens que 18.000 anos foram calibradas utilizando o programa CALIB 4.2 (STUIVER e REIMER, 1993). Idades interpoladas foram calculadas usando a idade calibrada que corresponde à interseção entre a medida do ponto mediano de ^{14}C e da curva da calibração do ^{14}C . Por convenção, as datações obtidas pelo método ^{14}C natural são referenciadas como idade ^{14}C convencional em anos AP, sendo o presente o ano de 1950 e o

valor de $A_{\text{padrão}}$. As amostras de sedimentos foram analisadas no Laboratoire de Mesures Carbone 14, França.

3.4 MEDIDAS DE ^{210}Pb

As taxas de sedimentação foram determinadas através do radioisótopo de ^{210}Pb . Os valores da atividade de ^{210}Pb foram calculados usando uma normalização (GOODBRED AND KUEHL, 1998). Medidas de ^{210}Pb foram obtidas através de aproximadamente 10 g de sedimento seco em espectrômetro de raios-X (Intertechnique EGSP 2200–25) equipado com um detector semiplanar de germânio acoplado com um analisador de multicanais (8000 canais). A meia vida do ^{210}Pb é de 22.3 anos, o que faz desta técnica isotópica ideal para datação de processos que ocorrem durante o último século (cinco ou seis períodos) (MOREIRA-TURCQ et al., 2004).

A taxa de acumulação de carbono foi calculada através da multiplicação da concentração de carbono de cada constituinte pela densidade e pela taxa de sedimentação de cada intervalo. Esta relação é dada por:

$$C(\text{acumulação de carbono } g.cm^{-2}.ano^{-1}) = \text{Conc de carbono } (g.g^{-1}) \times \text{densidade } (g.cm^{-3}) \times \text{Taxa de sedimentação } (cm.ano^{-1})$$

As amostras foram analisadas no laboratório LaRaMG - Laboratório de Radioecologia e Mudanças Globais Departamento de Biofísica da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

3.5 DETERMINAÇÃO DOS FENÓIS ORIUNDOS DA LIGNINA

Para a caracterização dos fenóis oriundos da lignina em amostras de vegetais e sedimentos foi utilizada a degradação oxidativa em meio básico com óxido de cobre (CuO) realizado por Hedges e Ertel, 1982 adaptado por Goñi e Hedges, 1990 e por Zocatelli, 2005. Este procedimento é capaz de quebrar a lignina em seus monômeros, os fenóis polifuncionais.

As amostras de sedimento e de vegetais foram pesadas de acordo com o seu teor de carbono. As amostras deveriam conter entre 3.8 e 5.1 mg de TOC. Após este material é colocado dentro de minibombas de aço inoxidável. São adicionados os reagentes: 300 mg de CuO, 31.2 mg de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH 4N. A extração é feita com éter dietílico bidestilado. Durante a extração, foi adicionada a cada amostra uma solução padrão de 9 compostos de recuperação. A concentração destes padrões de recuperação é conhecida e uma

vez adicionada à amostra e a partir do valor detectado pelo cromatógrafo a gás pode-se determinar possíveis perdas durante a extração.

Antes da extração dos fenóis é necessário que se acidifique o meio a um pH 1,0 para que todos os ácidos húmicos presentes nas amostras precipitem. A seguir as amostras foram centrifugadas para que todo o material sólido decantasse.

Para que fossem recuperados todos os fenóis presentes nas amostras foram feitas várias extrações com éter dietílico. Os extratos foram passados em colunas de Na₂SO₄ anidro. Após esta etapa os extratos foram derivatizados e secos com auxílio de N₂ para que posteriormente fossem lidos em cromatógrafo a gás. Para mais detalhes sobre a técnica empregada, consultar Zocatelli, 2005.

As leituras das amostras foram feitas em um cromatógrafo a gás HP 6890 equipado com um detector de chama ionizante (FID) e coluna capilar DB1 (J&W Scientific) com 30m de comprimento e 0.25mm de diâmetro interno. A rampa de temperatura utilizada é descrita na Tabela 2. Esta rampa tem como tempo total de cada corrida 70 minutos.

TABELA 2: RAMPA DE TEMPERATURA UTILIZADA NO CROMATÓGRAFO À GÁS PARA LEITURA DOS FENÓIS DA LIGNINA

Passo	Taxa (°C/min)	Temp inicial (°C)	Temperatura final (°C)
1	1,5	100	160
2	5	160	220
3	3	200	230
4	5	230	300

Fonte: este estudo

O gás carreador utilizado foi o Hélio, a 50 ml/min e fluxo da purga do septo 2,0 ml/min. A temperatura do injetor foi de 270°C e a do detector 300°C. Foi utilizado o injetor split/splitless na forma splitless.

A identificação destes fenóis oriundos da lignina nos extratos de sedimentos e possíveis fontes (vegetais) basearam-se na comparação do tempo de retenção dos picos presentes em seus cromatogramas com os presentes no cromatograma da solução padrão de trabalho (Figura 57 e Tabela 3).

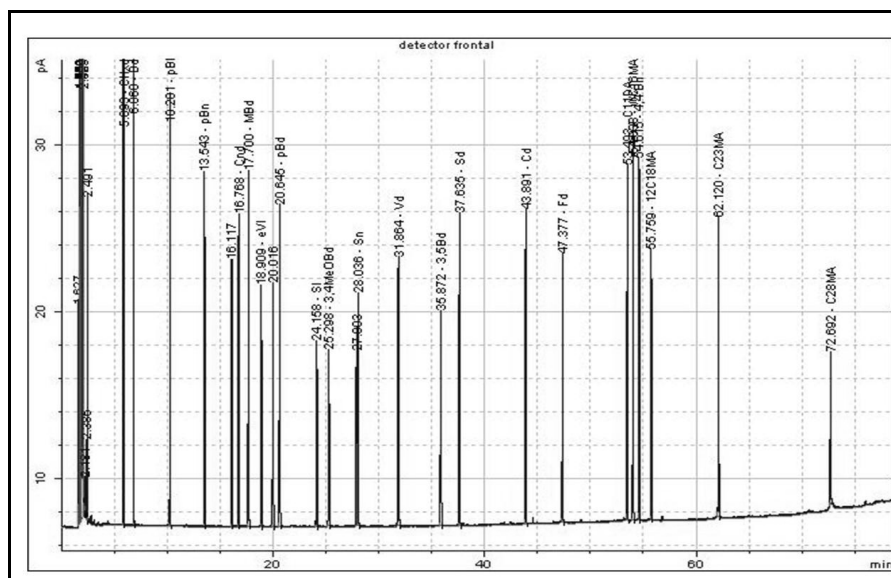


FIGURA 21: Padrão de trabalho de 25 compostos da lignina.

Uma vez identificados que os picos na amostra, a área de cada um juntamente com a área dos picos no cromatograma da solução padrão de trabalho foram digitadas em uma planilha Corel Quattro Pro 8 onde foram feitos todos os cálculos.

TABELA 3: DESCRIÇÃO DOS PADRÕES DE RECUPERAÇÃO E CONCENTRAÇÃO E SEUS PRINCIPAIS GRUPOS

#	tR	Cod	Composto:	Nome vulgar:	
1	5,099	CHxd	Cyclohexanecarboxylic acid	Ácido Hexahidrobenzóico	
2	6,060	Bd	Ácido benzóico		
3	10,201	pBl	p-Hidroxibenzaldeído	4- Hidroxibenzaldeído	
4	13,543	pBn	p-Hidroxiacetofenona	4'-Hidroxiacetofenona	P
5	16,117	Vl	Vanilina	4-Hidroxi-3-Metoxibenzaldeído	V
6	16,768	Cnd	Ácido Cinâmico	Ácido Trans Cinâmico	
7	17,7	MBd	Ácido m-Hidroxibenzóico	Ácido 3-Hidroxibenzóico	
8	19,909	eVl	Etilvanilina	3 Etoxi, 4 hidroxibenzaldeído	*
9	20,016	Vn	Acetovanilona	4'-Hidroxi-3'-metoxiacetofenona	V
10	20,645	pBd	Ácido p-Hidroxibenzóico	Acido 4-Hidroxibenzóico	P
11	24,158	Sl	Siringaldeído	4-Hidroxi-3,5-dimethoxibenzaldeído	S
12	25,298	3,4MeOBd	Ácido 3,4 dimetoxi benzóico	Acido Veratrico	
13	28,306	Sn	Acetosiringona	3,5 dimetoxi-4 hidroxiacetofenona	S
14	31,864	Vd	Acido Vanílico	Ácido 4-Hidroxi-3-Metoxibenzóico	V
15	35,872	3,5Bd	Ácido 3,5 Dihidroxibenzóico	Ácido 3,5 Dihidroxibenzóico	
16	37,635	Sd	Ácido Siringico	Ácido 4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	S
17	43,891	Cd	Acido p-Coumarico (trans)	Ácido 4-Hidroxicinnamic	C
18	47,377	Fd	Acido Felurico (trans)	(Ácido trans -4-Hidroxi-3-metoxicinnâmico)	C
19	53,492	C11DA	Ácido 1,11-Undecanodicarboxílico		
20	54,038	wC16MA	Acido 16-Hidroxihexadecanóico	Ácido Junipérico	
21	54,615	4,4'Bn	4,4'-dihidroxibenzofenona		
22	55,759	12C18MA	Ácido 12-Hidroxioctadecanóico	Ácido 12-Hidroxisteárico	
23	57984	C16DA	Acido Hexadecano-1,16-dióico	Ácido Thapsico	
24	62,120	C23MA	Acido Tricosanóico		
25	72,692	C28MA	Acido Octacosanóico	Acido Montanico	

Legenda: Padrões de recuperação (9 compostos); *Padrão Interno 9-Compostos; Padrões de concentração (16 compostos); P = p-Hidroxi; V = vanilil; S = siringil; C = cinamil. Fonte: este estudo

Esta fórmula calcula a quantidade dos compostos fenólicos oriundos da lignina (mg/100mg de carbono orgânico). Este cálculo foi feito a partir da equação mostrada a seguir utilizada para corrigir o valor da massa encontrada para cada um dos fenóis utilizando a etil vanilina como agente padronizador, pois, através da etil vanilina também é calculada a recuperação durante a extração.

$$M X_{\text{amostra}} = \text{Área } X_{\text{amostra}} (\text{Área } X_{\text{amostra}} / \text{Área eV amostra}) * (m X_{\text{padrão}} / \text{Área } X_{\text{padrão}}) * (\text{Área eV padrão} / m \text{ eV padrão})$$

Onde,

$M X_{\text{amostra}}$ - massa em mg de uma amostra qualquer

$\text{Área } X_{\text{amostra}}$ - área do pico de uma amostra qualquer

$\text{Área eV}_{\text{amostra}}$ - área da etil vanilina encontrada na amostra

$m X_{\text{padrão}}$ - massa em mg de um padrão de concentração qualquer

$\text{Área } X_{\text{padrão}}$ - área do pico de um padrão concentração qualquer

$m \text{ eV}_{\text{padrão}}$ - massa em mg do padrão injetado de etil vanilina na amostra

3.6 PETROGRAFIA DA MATÉRIA ORGÂNICA

A petrografia da matéria orgânica permite a visualização das diferenças morfológicas e micro-estruturais entre as partículas orgânicas do sedimento, possibilitando verificar a origem e o estado de degradação das mesmas.

O sedimento macerado foi atacado com ácidos fluorídrico e clorídrico para que toda sua matriz e seu possível conteúdo carbonático fossem destruídos. O material remanescente é chamado Kerogênio. Foram identificadas diferentes frações, chamadas de palinomorfos (Figura 22). Para identificar e quantificar os palinomorfos, foi utilizada uma técnica semiquantitativa denominada palinofácies ou petrografia orgânica (DURAND e NICAISE, 1980).

O método utilizado faz referência a Durand e Nicaise, 1980. As análises foram feitas no Laboratoire de géochimie de la matière organique do Institut des Sciences de la Terre et environment d'Orléans, CNRS, Orléans, França.

A partir de uma alíquota de amostra seca iniciaram-se os ataques ácidos com HCl 36% para descarboxar, e HF 50% em placa aquecedora a 50°C para a retirada de silicatos e HCl 36%, para a solubilização de fluorossilicatos. Por fim, o kerogênio foi separado e acondicionado em geladeira.

Com o kerogênio remanescente dos ataques químicos, foram montadas lâminas permanentes. A montagem das lâminas foi feita com uma alíquota de 5 µl do Kerogênio sob uma gota celulose WP 40. Este material foi distribuído homogeneamente em uma lamínula. Depois de seca, a lamínula foi coberta e colada a uma lâmina.

A identificação e a quantificação dos palinomorfos foi realizada em microscopia óptica sob luz transmitida em aumento de 50 vezes, lente a óleo. Depois de identificadas quanto ao seu aspecto óptico, as frações foram quantificadas considerando-se a área ocupada pelos fragmentos em um campo óptico quadriculado. Para tal, utilizou-se uma ocular quadriculada, formada por 100 quadrados. A área mínima de partícula considerada foi igual a meio quadrado. O esforço de contagem exercido foi de 1000 quadrados por lâmina. Ao final da quantificação, através de uma planilha excel foi calculada a proporção relativa entre os elementos quantificados.

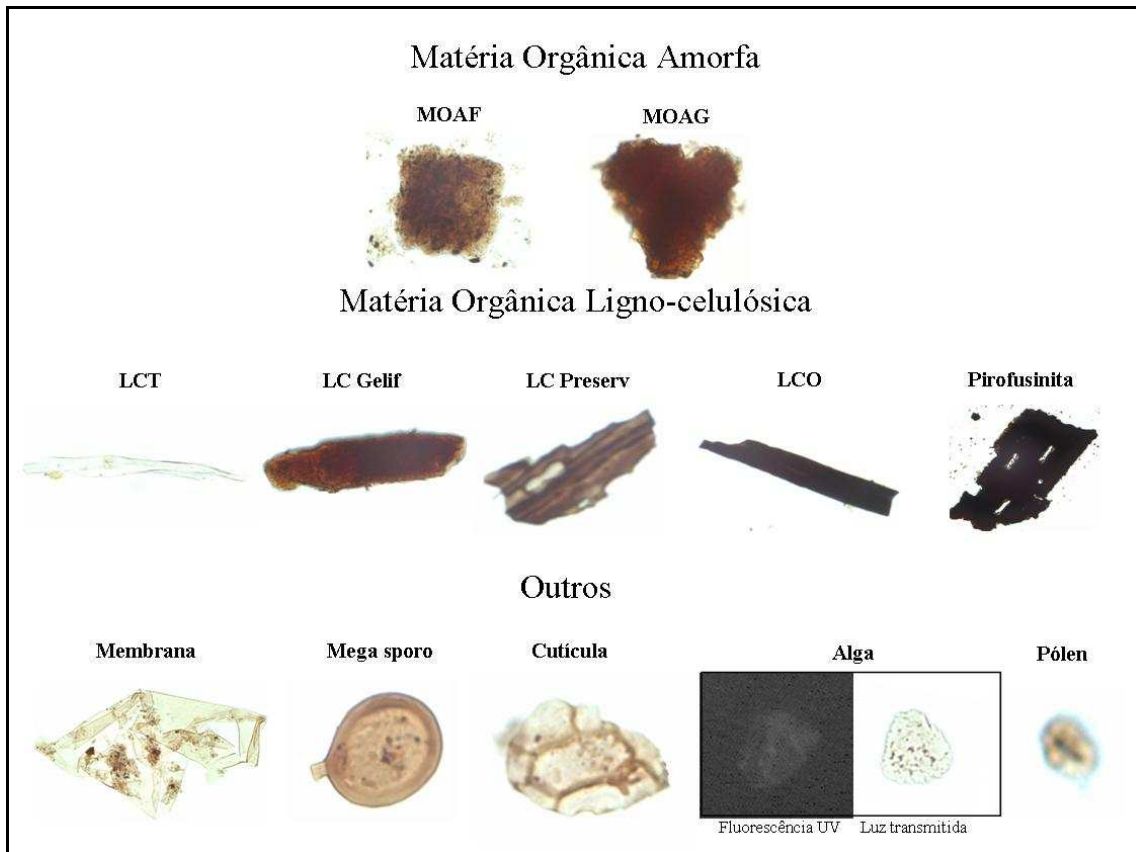


FIGURA 22: Conjunto de partículas identificadas em palinofácies para os testemunhos TA14, LB0201 e BOQC0701

3.7 ROCK-EVAL

O método criado por Espitalié et al., 1977 e adaptado por Lafargue et al., 1988 consiste na queima sobre fluxo de gás inerte (nitrogênio), e depois na queima sobre fluxo de ar de em média 100 mg de sedimento macerado.

A pirólise de Rock-Eval consiste numa craquelagem térmica da MO e na quantificação dos compostos que são produzidos durante esta craquelagem. Primeiramente a amostra é submetida a um forno de pirólise de rampa de $30^{\circ} \text{C min}^{-1}$ de 200 a 650°C sob uma atmosfera inerte. Os efluentes produzidos durante a craquelagem são detectados por um detector de chama iônica (FID) que detecta e identifica os efluentes de hidrocarbonetos. Dois detectores de células infravermelhas detectam e registram os produtos de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) produzidos durante a pirólise.

O resíduo da pirólise é levado a um forno de oxidação, com fluxo de ar. O forno possui uma rampa de temperatura como o forno de pirólise, $30^{\circ} \text{C min}^{-1}$. O CO e o CO₂ que são emitidos pela MO oxidação detectados por células de infra-vermelho (Figura 23).

A integração das cinco curvas de emissão de produtos da pirólise obtidos entre o limite das temperaturas determinadas permite a quantificação do carbono orgânico total das amostras estudadas, assim como as proporções de constituintes de hidrocarbonetos e compostos oxigenados compreendidos na matéria orgânica.

O programa de pirólise utilizado para as amostras de sedimento deste estudo começa com uma isoterma de 2 minutos a 200°C . Após, a temperatura aumenta numa taxa de 25°C/min até 650°C . A fase de oxidação começa a uma isoterma de 400°C e aumenta a uma razão de 25°C/min até 650°C , permanecendo por 3 minutos.

Cada análise leva em média 45 minutos e fornece vários parâmetros. Serão utilizados neste estudo:

- S1 → Quantidade de hidrocarbonetos livres presente no sedimento quantificado antes da temperatura de 200°C . Este valor é expresso em mg de hidrocarboneto/g de sedimento.

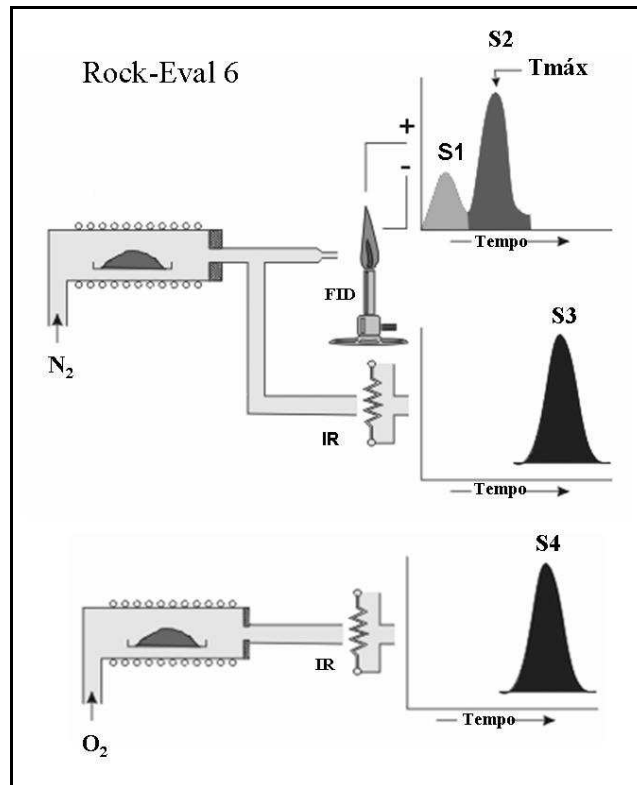


FIGURA 23: Desenho esquemático Rock-Eval 6

- S2 → Quantidade de hidrocarbonetos produzidos pela pirólise do Kerogênio a partir da temperatura de 200° C. Este valor é expresso em mg de hidrocarboneto /g de sedimento.
- S3CO → Quantidade de CO produzida pela MO durante o ciclo de pirólise. Este valor é expresso em mg de CO/g de sedimento. A banda superior de integração do S3CO é fixada na temperatura de 500° C para evitar a possível detecção do CO proveniente da reação de Boudouard ($C + CO = CO_2$) que ocorre após a temperatura de 500° C.
- S3CO₂ → Quantidade de CO₂ produzida entre 200 e 400° C durante o ciclo de Pirólise. Este valor é expresso em mg de CO₂/g de sedimento. A banda superior de temperatura não deve passar de 400° C para evitar a integração de um possível pico de carbonato frágil à decomposição como, por exemplo, a siderita.
- S4CO e S4CO₂ → Correspondem às quantidades de CO e CO₂ liberadas e medidas durante o ciclo de oxidação. Os valores dos picos S4CO e S4CO₂ somados é igual ao teor de carbono orgânico residual.

- T_{pick S2} - é a temperatura da amostra medida no topo do pico S2 que corresponde no momento máximo da quebra do Kerogênio e da produção dos hidrocarbonetos. Este parâmetro será utilizado neste estudo no lugar do T_{máx}, pois para sedimentos recentes T_{máx} não possui significância em termos de maturidade termal (MANALT et al., 2001; LÜNIGER e SCHWARK, 2002; DISNAR et al., 2003, JACOB, 2004).

O tipo e a maturidade da matéria orgânica do sedimento pode ser caracterizada pelos dados do Rock-Eval 6. Através desta análise podemos calcular os seguintes parâmetros:

- Carbono Pirolisado (PC)

Quantidade de carbono produzida durante a fase de pirólise. É a soma do carbono medido durante o pico S2 ($S2 \times 83/100$), do carbono medido durante o pico S3CO ($S3CO \times 12/28$) e do carbono medido durante S3CO₂ ($S3CO_2 \times 12/44$). As frações 83/100; 12/28; 12/44 são as proporções médias de carbono nos hidrocarbonetos, no CO e no CO₂ respectivamente.

- Carbono Residual (CRes)

É a quantidade de carbono produzida durante a fase de oxidação. É a soma das quantidades de carbono provenientes dos picos S4CO e S4CO₂.

- Carbono Mineral (CMinC)

Expresso em porcentagem ponderal, é a soma das quantidades de carbono registradas sob a forma de CO₂ a partir de 500° C no ciclo de oxidação.

- Índice de Hidrogênio (IH)

O índice de hidrogênio é utilizado para caracterizar o tipo de matéria orgânica. Organismos marinhos e algas em geral, são compostos por proteínas lipídicas ricas em matéria orgânica, onde a razão H/C é mais alta que na razão encontrada em plantas terrestres que são ricas em carboidratos.

$$IH = (S2 / COT) \times 100 \quad \therefore \quad H / C \text{ (mg HC / g COT)}$$

- Índice de Oxigênio (IO)

O índice de oxigênio correlaciona os valores de oxigênio e carbono que é alto em polissacarídeos presentes em resíduos de plantas superiores, é também encontrado em valores traço nos sedimentos marinhos.

$$IO = (S3 / COT) \times 100 \quad \therefore \quad O / C \text{ (mg } CO_2 / \text{ g } COT)$$

- Carbono Orgânico Total (COT ou TOC)

$$COT = S1 + S2 + S3 + S4$$

3.8 ANÁLISE DE LIPÍDEOS

Neste estudo foi utilizando o aparelho Accelerated Solvent Extractor System (ASE 200, Dionex) com Metanol: Diclorometano (1:1) como descrito em HUANG et al, 2002 e HOU et al., 2006. Para a extração foi pesado aproximadamente 300mg de sedimento seco e macerado. Foi utilizado o método default do aparelho: 3 extrações por amostra com MeOH/DCM (1:1), cada extração foi feita a 100° C, 1000 psi de pressão com 60% do volume total da cápsula, isto é, 6,6 ml de solvente. O ASE é programado de forma que após cada extração todo seu interior seja rinsado com o solvente utilizado na extração em alta pressão. As três extrações realizadas para cada amostra e a rinsagem do aparelho envolvem aproximadamente 18 minutos.

Este aparelho permite que horas de extrações realizadas por outras técnicas como soxhlet ou ultra-som seja realizada em minutos com custo mais baixo e redução de 90% do consumo de solvente.

Todo o extrato, aproximadamente 19,8 ml é recolhido em flacons de vidro e após o termino da extração, volatilizado em presença de nitrogênio e transferido para uma nacelle previamente pesada. Quando totalmente seco, o recuperado foi pesado desta forma é obtido o valor do extrato (em mg).

3.8.1 Separação automática – RapidTrace (5 frações)

Após esta fase, o extrato foi recuperado e colocado em uma coluna cromatográfica de sílica desativada (5% de água) de três centímetros. As colunas cromatográficas foram então inseridas no aparelho RapidTrace Unimodal.

O RapidTrace é extrator modular automático utilizado em cromatografia de fase sólida. Este aparelho possui um software que permite a programação e extração sequencial utilizando solventes diferentes e/ou misturados possibilitando a separação dos extratos em até dez frações. O conteúdo das moléculas presentes em cada fração obtida é relacionado com a polaridade dos solventes empregados.

O fracionamento foi feito com o RapidTrace em cinco partes conforme a Tabela 4.

TABELA 4: MARCHA AUTOMÁTICA DE SEPARAÇÃO PROGRAMADA (5 FRAÇÕES)

Destinação	Marcha	Solvente	volume (ml)	velocidade (ml/seg)	Observação
Fração 1	Extração	Heptano	3,5	0,006	Hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos
Fração 2	Extração	Heptano	1,5	0,006	Hidrocarbonetos Aromáticos
		Tolueno	0,5		
		Heptano /Tolueno	2		
		Heptano/ Tolueno	1		
		Heptano / Tolueno	2		
Fração 3	Extração	Heptano	1,9	0,006	Cetanas e éteres
		Acetato de Etila	0,1		
		Heptano / Acetato	2		
		Heptano	1,8		
		Acetato de Etila	0,2		
Fração 4	Extração	Heptano / Acetato	2	0,006	Esteróis
		Heptano	1,6		
		Acetato de Etila	0,4		
		Heptano / Acetato	2		
		Heptano	1,7		
Fração 5	Extração	Acetato de Etila	3	0,006	Polares
		Heptano / Acetato	2		
		Metanol	3		

Fonte: Este trabalho

3.8.2 Separação manual (8 frações)

Para o testemunho da várzea foi aplicada esta metodologia devido a seus baixos valores de TOC. Esta técnica foi utilizada na tentativa de melhor agrupar os compostos de mesma família. Desta forma, compostos em baixa concentração não se despersariam, evitando assim concentrações perto do nível de detecção do aparelho.

Primeiramente o extrato total foi separado em Frações Neutra, Ácida e Polar. Esta separação foi feita de acordo com a metodologia de Logan e Eglinton (1994) com algumas modificações. Foram confeccionadas colunas cromatográficas de fases sólidas de AminoPropyl Bond Elute® Cartridges. A fração neutra foi eluída com uma solução de dicloro metano (DCM) e álcool isopropílico (2:1). A fase ácida foi eluída com uma solução de éter etílico e ácido fórmico (9:1). A fração polar foi eluída com metanol (Tabela 5).

TABELA 5: MARCHA DE SEPARAÇÃO MANUAL EM OITO FRAÇÕES

Destinação	Solvente	Volume (ml)	Observações
Fração 1	Heptano	2	Hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos
Fração 2	Heptano	1	Hidrocarbonetos
	Heptano:Tolueno (3:1)	2	Aromáticos
Fração 3	Heptano:Tolueno (1:1)	2	Éteres
Fração 4 + 5	Heptano:Acetato de etila (19:1)	2	Cetonas
	Heptano:Acetato de etila (9:1)	2	
Fração 6	Heptano:Acetato de etila (17:3)	2	Álcoois, esteróis e Triterpenóis
Fração 7	Heptano:Acetato de etila (4:1)	2	Álcoois, esteróis e Triterpenóis
Fração 8	MeOH	3	Polares

Fonte: Este trabalho

Os compostos de interesse neste trabalho são encontrados na fração neutra, onde será aplicada a separação em 8 frações distintas. Para esta separação foram confeccionadas colunas de sílica desativada com 5% de água destilada. À sílica desativada foi adicionado heptano para a confecção das colunas. O extrato seco foi ressolubilizado com 200 µl de heptano e este material foi adicionado à coluna.

Depois de separadas, as amostras foram secas com auxílio de nitrogênio e antes de serem injetadas, rediluídas em 100 µl de uma solução de 0,01 mg de squaleno/ml de tolueno, utilizado como padrão interno. Após, as amostras foram levadas diretamente ao CGMS, onde

foram injetadas. A Figura 24 mostra o espectro de massa do padrão utilizado em todas as amostras analisadas neste estudo.

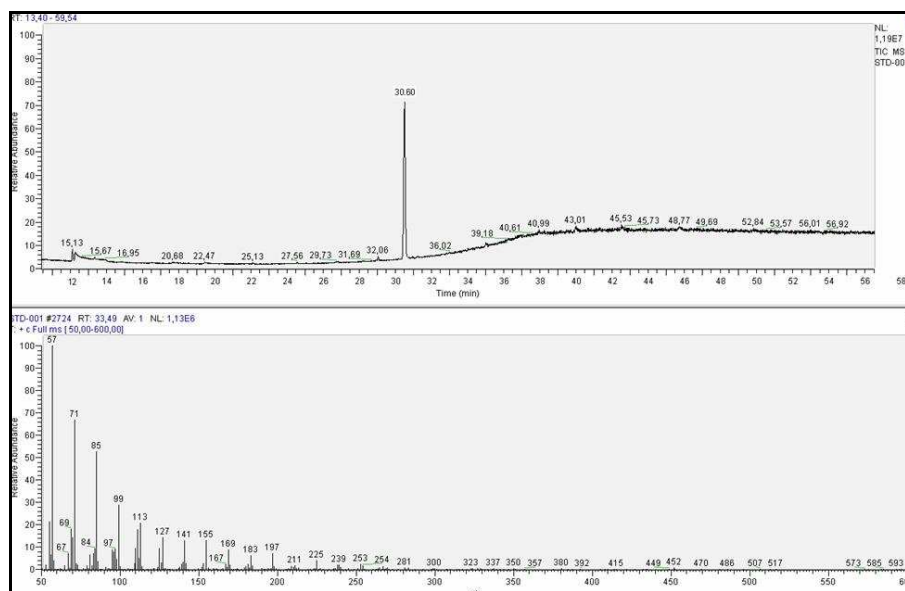


FIGURA 24: Cromatograma FID (a) e íons específicos ($m/z = 57+71+85$) do padrão squaleno (b).

3.8.3 Identificação e quantificação de lipídeos.

Os extratos em presença do padrão externo previamente acondicionados em pequenos vials de 100 μ l foram colocados no carrossel do Cromatógrafo de massas ThermoFinnigan TRACE-PolarisGCQ. Foram injetados 2,0 μ l do extrato com auxílio do carrossel automático.

Foi utilizada a coluna capilar Rtx® - 5Sil MS (30 m x 0.32 mm de diâmetro interno, 0.25 μ m de espessura de filme) com uma coluna de guarda de 5 m. O GC operou numa temperatura de 40°C por 1 minuto, e em seguida com uma rampa de 30° C min^{-1} até 120° C, de 120° C a 300° C a 5° C min^{-1} e para finalizar uma isoterma de 300° C por 20 minutos. As amostras foram injetadas na forma splitless com injetor a temperatura de 280° C utilizando gás Hélio como carreador. O espectrômetro de massa operou no modo ionização por elétron (EI) a energia de ionização de 70eV com scanner de 50 a 650 Dalton. Os compostos remanescentes foram identificados por comparação na tentativa de identificar o espectro de massa dos compostos encontrados com dados de literatura, tempo de retenção relativo dos compostos, padrões e biblioteca de dados do programa NIST 98. Toda a quantificação foi feita através do programa LCQUAN do Xcalibur.

3.9 SÍNTESE METODOLÓGICA

A Tabela 6 representa todos os parâmetros utilizados nesta dissertação indicando o número de amostras analisadas em cada testemunho e nas amostras de vegetais coletados.

TABELA 6: PARÂMETROS E NÚMERO DE AMOSTRAS ANALISADAS

	Vegetais Várzea	TA11	TA14	Sed Superf Boqueirão	Vegetais	LB0201	BOQC0701
C, N,S	8	157	135	Não	9	37	171
$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$	8	32	135	Não	Não	34	Não
Palinofácies	Não	Não	10	Não	Não	8	23
Rock-eval	Não	Não	43	29	Não	6	157
Lignina	8	19	Não	Não	Não	11	Não
Lipídeos	4	Não	10	Não	9	5	52
Datação ^{210}Pb	Não	15	4	Não	Não	4	4
Datação ^{14}C	Não	Não	12	Não	Não	3	4

Fonte: Este trabalho

4 VÁRZEA DO LAGO GRANDE CURUAI

Neste capítulo serão descritos em sub-capítulos a área de estudo, os resultados e a discussão. A conclusão será feita de num capítulo a parte que englobará as duas áreas de estudo reunidas neste trabalho.

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A Várzea do Lago Grande do Curuai está localizada na margem direita do Rio Amazonas, próximo à cidade de Óbidos, estado do Pará, a 850 km a montante de sua desembocadura no Oceano Atlântico entre as latitudes Sul 01°50'S e 02°15'S e longitude Oeste de 55°00'W - 56°05'W. Esta várzea está localizada nos municípios de Óbidos, Juruti e Santarém, é formada por um conjunto de mais de 30 lagos interconectados. Estes lagos também estão conectados com o rio Amazonas através de vários canais e igarapés que propiciam a entrada e saída de água controlando a variação do nível da água na várzea e do material em suspensão.

O sistema da Várzea do Lago Grande Curuai é delimitado na margem Sul por terra firme e na porção Norte por uma série de ilhas, restingas e terras baixas que separam a várzea do rio Amazonas. Os lagos de águas brancas que compõem a Várzea do Lago Grande Curuai são: Lago Grande, Lago do Poção, Lago Santa Ninha, e Lago Salé. E os lagos de águas pretas são: Lago Curumucuri e Lago Açaí (Figura 20).

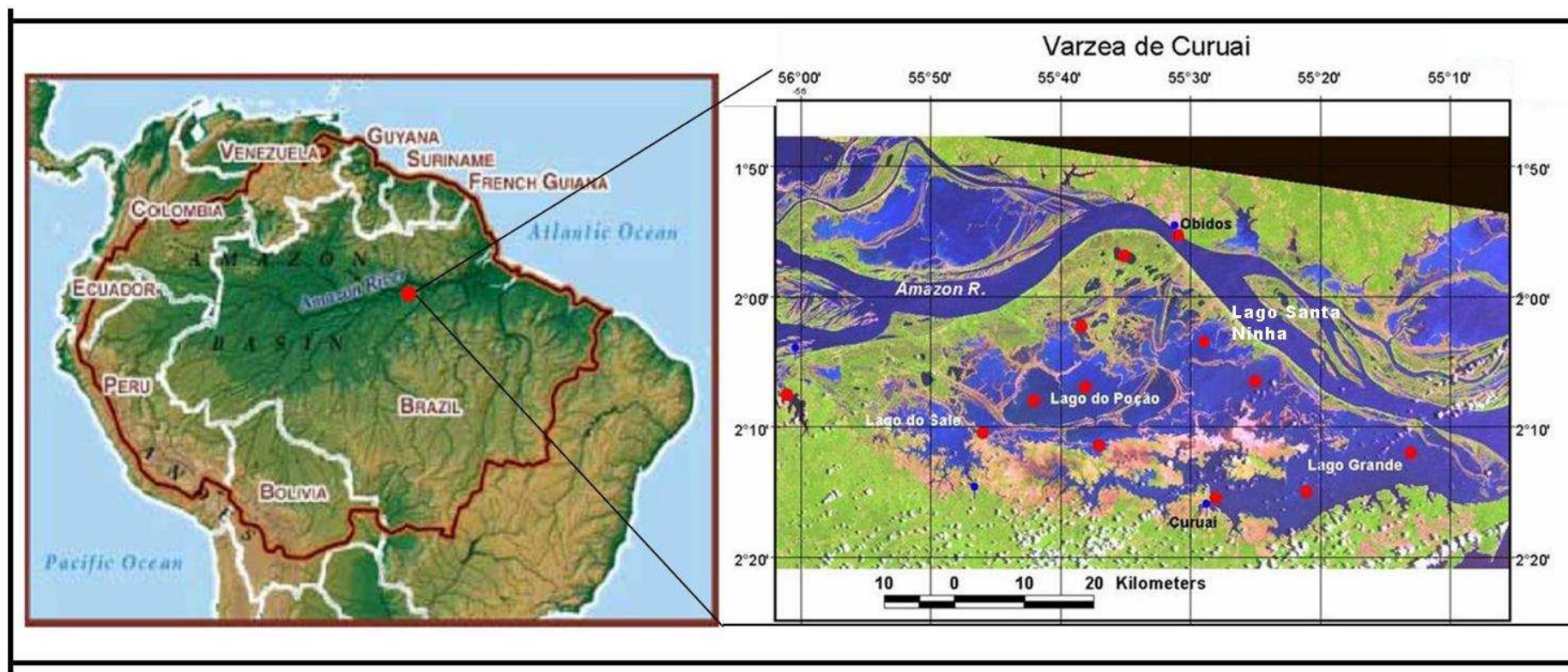


FIGURA 25: Localização da Vázea do Lago Grande Curuai (fonte-http://www.moore.org/program_areas/environment/initiatives/amazonandes/initiative_amazonandes.asp)

4.1.1 Clima

O clima da região Amazônica Brasileira é quente e úmido e é caracterizado por uma fraca periodicidade termal durante o ano. Sua temperatura média anual é de 26,6°. A época mais quente vai de agosto a novembro, e a época mais fria vai de janeiro a abril. A variação diurna da temperatura é maior de que a variação anual (IRION *et al*, 1997). A taxa de umidade relativa do ar permanece alta durante o ano todo, variando entre 75,6 a 86,7% (SALATI e MARQUES, 1984). Com relação à precipitação, a estação chuvosa vai de dezembro a abril, e a estação seca é de junho a outubro. A chuva total é em média de 2100 mm ano⁻¹ (IRION *et al*, 1997; MOREIRA-TURCQ *et al.*, 2003).

Segundo Fisch *et al* (1998), os valores médios da temperatura na Amazônia variam em torno de 24 e 26 °C, sua amplitude térmica sazonal é da ordem de -2 °C, podendo assim caracterizar o clima como equatorial úmido e sub-úmido com duas variações:

- Clima equatorial úmido sem estação seca definida: na porção oeste da Amazônia. Com elevado regime pluviométrico.

- Clima equatorial com pequena estação seca: na porção leste da Amazônia. Chuvas com registros superiores a 2.500 mm.ano⁻¹ e temperaturas de 26 °C. A estação seca ocorre na primavera, ao norte do Amazonas, e no verão, ao sul do rio Amazonas.

Segundo Fisch *et al* (1998), a bacia Amazônica, por apresentar dimensões geográficas, é afetada por variações climáticas globais. Esta é controlada pela ação dos alísios e baixas pressões equatoriais (doldrums) e pela Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). Na Amazônia Ocidental, o clima sofre a interferência da massa equatorial continental (mEc). Já na Amazônia Oriental, região do médio e baixo Amazonas e litoral, o clima sofre interferência da massa equatorial marítima e da ZCIT. A massa polar atlântica atua no interior da Amazônia, percorrendo o território nacional no sentido S - NW através da depressão do Paraguai, canalizando o ar frio e provocando queda da temperatura. O período mais quente ocorre de agosto a novembro, e o período com a média das mais baixas temperaturas ocorre entre os meses chuvosos (SALATI, 1985).

Os fluxos das águas na Bacia Amazônica estão diretamente relacionados à pluviometria da região, sendo esta influenciada pelas variações de temperaturas de superfície do Oceano Pacífico e do Oceano Atlântico Tropical. O nordeste da Bacia Amazônica reage fortemente ao Pacífico Tropical e aos fenômenos El Niño e La Niña, enquanto que o sudoeste da região está sob a influência do Atlântico Tropical Norte (MARENGO, 2006).

4.1.2 Hidrografia e Vegetação

A bacia hidrográfica amazônica tem uma área de $6,1 \times 10^6 \text{ km}^2$, sendo drenada por uma grande diversidade de ambientes aquáticos de tamanhos variados. Estima-se que a rede composta por pequenos corpos d'água, igarapés, represente uma densidade de 2-4 km de cursos d'água por km^2 terrestre, refletindo a mais densa rede hidrográfica do mundo (CLETO-FILHO, 1998). Os elevados índices pluviométricos encontrados nesta região constituem premissa básica para a existência desta extensa rede (BARBOSA et al., 2005).

Estima-se que as zonas de inundação representam uma área de 300.000 km^2 sendo 200.000 km^2 de várzea e 100.000 km^2 de igapó (JUNK, 1993), ou seja, 5% da superfície da bacia. No balanço hídrico, Richey et al. (1989) estimaram que 30% da vazão média do rio Amazonas transita pelas várzeas. Essas zonas permitem aplainar o hidrograma do rio Amazonas e explicam por que a vazão máxima ($280.000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) equivale a só quatro vezes a vazão mínima ($70.000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), (MAURICE-BOURGOIN et al., 2007).

As águas do rio Amazonas entram na várzea, durante o período de cheia principalmente, alimentando os Lagos Grande de Curuai, Salé, Poção e Santa Ninha. O fluxo de água entra na várzea por Oeste fluindo para Leste com saída principal pela Foz Norte e Foz Sul localizadas, na extremidade sudeste do lago Grande.

Dados obtidos a partir de réguas limnimétricas instaladas em Curuai demonstram que a variação de nível das cotas de água nesta várzea e no rio Amazonas são praticamente sincronizadas, acompanhando temporalmente o fluxo de água do rio Amazonas (Figuras 26 e 27).

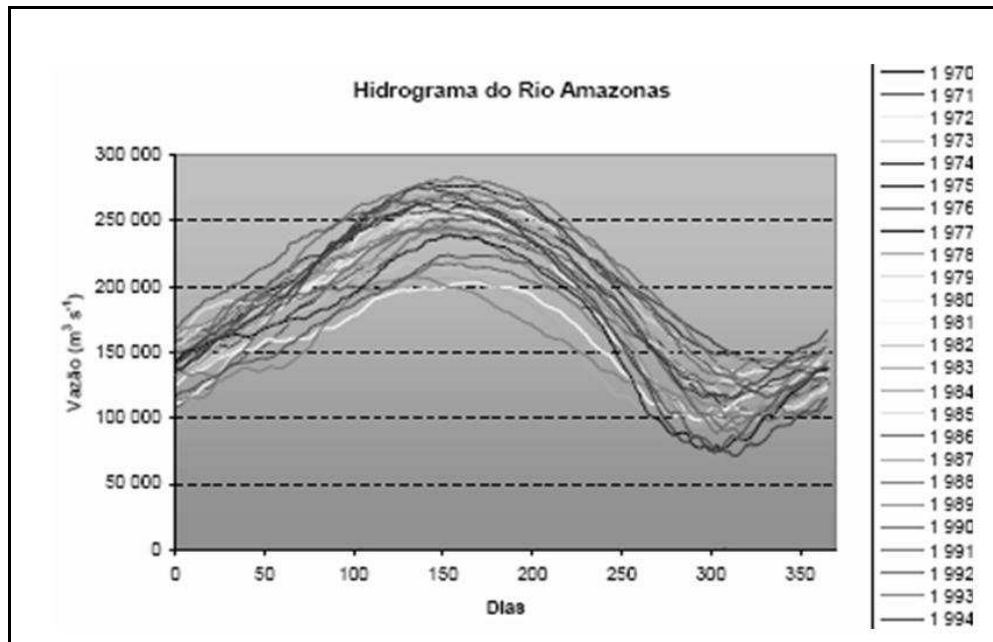


FIGURA 26: Hidrograma monomodal do Rio Amazonas. Variação interanual da vazão do Rio Amazonas a partir das medições realizadas pela ANA (Agência Nacional das Águas) na cidade de Óbidos, durante os anos de 1970 a 1994.

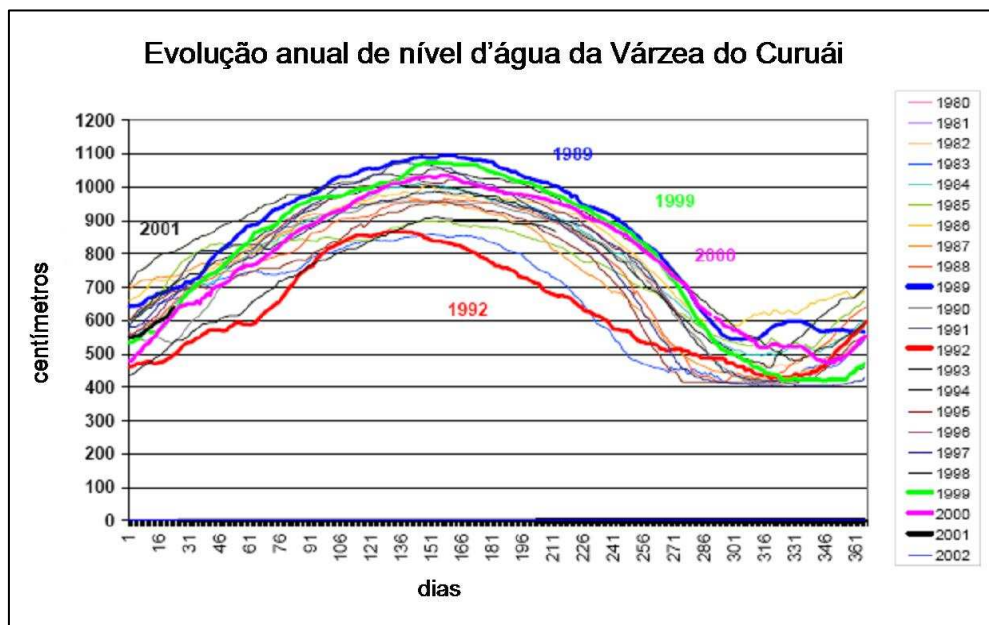


FIGURA 27: Hidrograma monomodal da várzea do Lago Grande Curuai. Vazão interanual da vazão durante os anos 1980 e 2002, figura retirada de Kosuth, 2001. Relatório projeto Hibam.

O período de cheia inicia entre dezembro e janeiro com o pico das altas águas nos meses de maio a junho, que correspondem aos máximos anuais de vazão no rio Amazonas (Figura 28). De agosto a novembro ocorre o período de baixas águas na várzea (Figura 29), coincidindo com o período de menores vazões no rio Amazonas (MOREIRA-TURCQ et al., 2005). No período de cheia, a várzea armazena não só a água superficial do Rio Amazonas

que entra nos lagos, como também a água acumulada pelas chuvas da região. Assim, a profundidade média da região pode variar de 0,5 m em baixas águas a 10 m de coluna d'água no período de águas altas (CECANHO, 2007).

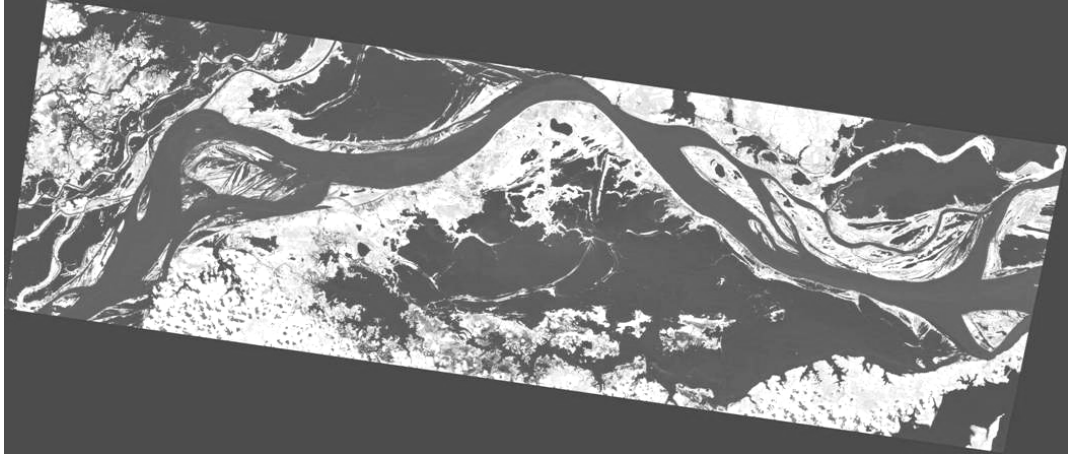


FIGURA 28: Várzea do lago Grande Curuai durante período de cheia.

Estudos de Martinez et al. (2003), com o uso de imagens Radar e de Sistema de Informação Geográfica apresentaram uma estimativa da variação da superfície inundada de três vezes a área alagada, entre 700 km² nas águas baixas, até 2.300 km² em águas altas.

Assim como as demais várzeas ao longo do rio Amazonas, a Várzea do Lago Grande Curuai atua como uma região armazenadora de sedimentos, apresentando uma taxa de deposição muito alta chegando até 1 cm.ano⁻¹ no Lago Santa Nina (MOREIRA-TURCQ et al., 2004). Segundo Maurice-Bourgoin et al. (2007) cerca de 50% do fluxo do material em suspensão que entra na várzea Curuai pelo Rio Amazonas, são depositados neste sistema, na escala do ano hidrológico.

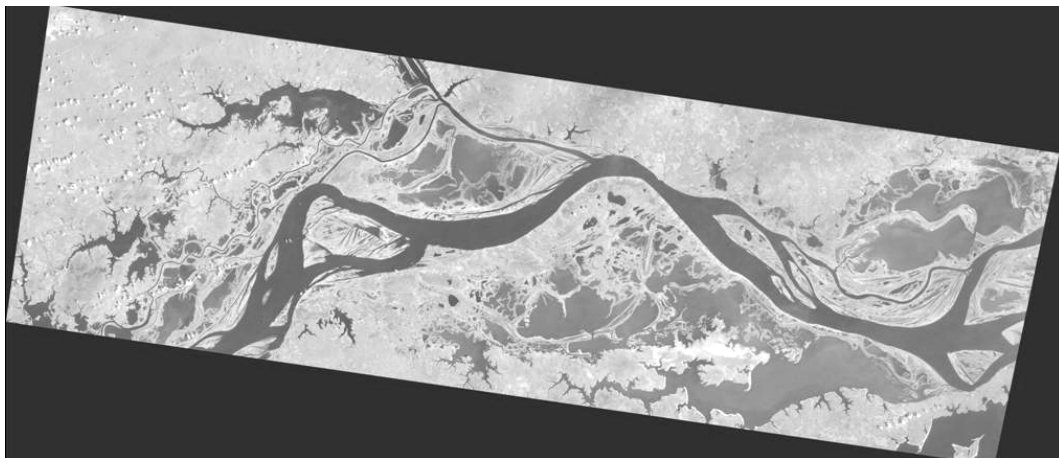


FIGURA 29: Várzea do lago Grande Curuai durante período de seca.

Dentro da Várzea do Lago Grande Curuai, há vários tipos de paisagens presentes, e que seguem o ciclo sazonal hidrológico do nível da água. Em águas baixas, podem-se

encontrar pastagens naturais que inundam gradualmente até desaparecerem nas altas águas. Em períodos de seca, essas áreas de pastagem são usadas para criação de animais. O restante da região estudada é ocupado de acordo com um gradiente de vegetação, que vão de áreas de pastagens naturais à formação de florestas com altura das árvores de aproximadamente dez metros. São classificados em quatro tipos de ocupações vegetais: pastos naturais; zonas compostas por pouca vegetação arbustiva dispersada entre as gramináceas; florestas que são parcialmente inundadas; e florestas que não sofrem influência das inundações (MARTINEZ et al., 2003, RADAMBRASIL, 1976).

As matas banhadas pelas águas brancas são chamadas de florestas de várzea e as banhadas pelas águas pretas e claras, de florestas de igapós. A vegetação da várzea é muito mais rica do que a vegetação dos igapós, devido à fertilidade das águas brancas e dos solos aluvionais por elas trazidos.

As árvores das matas alagadas têm várias adaptações morfológicas e fisiológicas para viverem parcialmente submersas. As árvores são pobres em plantas epífitas e o sub-bosque praticamente inexistente. Em seu lugar existe uma rica flora herbácea, como o capim-mori, a canarana e o arroz selvagem. Na estação das enchentes, o capim se destaca e forma verdadeiras ilhas flutuantes. Outras plantas flutuantes, tais como a vitória-régia e o aguapé, também acompanham o nível das águas.

Barbosa et al., (2004) mostra um mapa de distribuição de diferentes profundidades na planície do Lago Grande Curuai. Foi empregada a metodologia para processamento e utilização de dados batimétricos de alta resolução com um cotejo de série histórica de imagens disponível entre 1984 e 2003 e de dados de variação do nível da água entre 1983 e 2003. A Figura 30 mostra a profundidade das áreas da várzea no período de cheia.

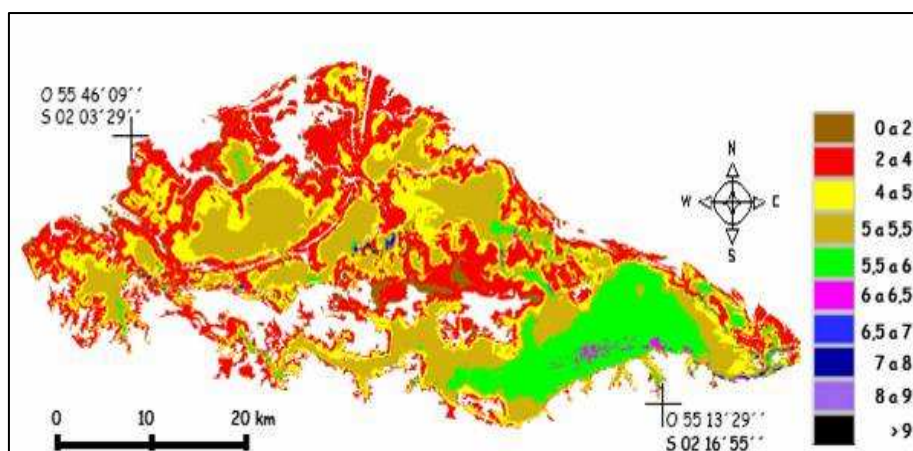


FIGURA 30: Batimetria da Várzea do lago Grande Curuai em período de cheia. Retirada de Barbosa et al., 2005

Em outro estudo realizado por Arraut et al., 2005 foi utilizado modelagem e sensoriamento remoto no período de cheia para avaliar a distribuição espacial do Peixe-boi amazônico. A Figura 31 mostra a favorabilidade da ocorrência de macrófitas. Podem-se observar resultados semelhantes entre os dois trabalhos, uma vez que as macrófitas se desenvolvem melhor numa área alagada com profundidade de até 4 mts.

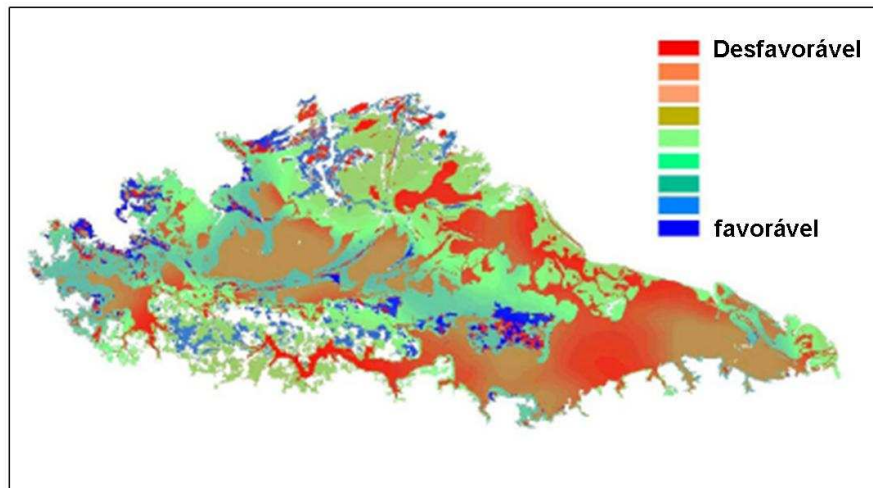


FIGURA 31: Mapa de favorabilidade à ocorrência de macrófitas no período de cheias na Várzea do Curuai. Retirada de Arraut et al., 2005.

4.1.3 Geomorfologia e Geologia

Conforme o RADAMBRASIL (1976), a geomorfologia da região é caracterizada por apresentar quatro unidades morfoestruturais bem distintas: (i) Planalto Rebaixado do Médio Amazonas; (ii) Planalto Tapajós-Xingu; (iii) Planalto Residual do Tapajós-Xingu; e (iv) Depressão Periférica do Sul do Pará.

A planície Amazônica, baseada na estrutura geológica, pode ser identificada por três unidades geológica: Escudos cristalinos, a Cordilheira dos Andes e uma cobertura sedimentar de caráter fluvial lacustre.

- Os Escudos - estes são formados por rochas cristalinas bastante erodidas, com o relevo muito pediplanizados e nivelado. O Escudo das Guianas é caracterizado por ondulações mais suaves, seguida de montanhas próximas à fronteira com a Venezuela. Já o Escudo Brasileiro, caracterizado por superfícies onduladas de baixo relevo já bastante erodido com o passar do tempo (PUTZER, 1984).

- Cordilheira do Andes - originária do encontro das placas Sul-americana com a de Nazca o que provocou o seu soerguimento. Desenvolveu-se a partir de rochas sedimentares e

vulcânicas. Possui um relevo bastante elevado e acidentado. É uma grande fonte de sedimento para a formação da bacia amazônica e ainda hoje fornece altas taxas de material sedimentar para a bacia devido a processos erosivos que ocorrem devido à alta declividade dos Andes (GUYOT et al., 1992).

- Cobertura sedimentar da Amazônia - a Planície sedimentar da Amazônica apresenta baixa declividade. Sua composição vem essencialmente de material sedimentar erodido dos Andes. Apresenta uma baixíssima declividade, pouco acima do nível do mar (PUTZER, 1984).

4.1.4 Solos

Os Latossolos são os solos mais comuns na bacia amazônica, cobrindo 220 milhões de ha ou 45,5% de sua área total (inclusive áreas fora do Brasil); a maioria da área restante está coberta por solos classificados como Podzólicos, cobrindo 142 milhões de ha ou 29,4% de sua área (COCHRANE e SÁNCHEZ, 1982). Os solos são derivados de depósitos sedimentares do fundo de um mar raso que ocupou o centro da bacia amazônica durante o Terciário (FALESI, 1974; DAEMON, 1975; JORDAN, 1985, HORBE et al., 2003 e AMORIM, 2006), compondo a Formação Alter do Chão (antigamente chamada de Formação Barreiras), sendo essa a mais representativa na região Amazônica. Os solos derivados destes sedimentos foram expostos ao clima tropical ao longo de grande parte dos 60 milhões de anos, desde que a região foi drenada pelo efeito da elevação dos Andes; com isso, a maioria dos nutrientes dos solos foi perdida por lixiviação. Solos mais jovens, tais como aqueles derivados de rochas ígneas no Escudo das Guianas e no Escudo Brasileiro, apresentam uma alta fertilidade (AMORIM, 2006).

A ausência de manutenção de pastos e o pisoteio intensivo do próprio gado nessas áreas propiciam o empobrecimento em nutrientes do solo e facilitam a erosão (RAFFLES, 1999). Essas atividades causam alterações no estado da cobertura vegetal e pedológica, que induzem a uma modificação do regime climático, onde os efeitos conjugados, clima e coberturas, influenciam nos processos de transferência de sedimentos (ELBAZ-POULICHET et al., 1999).

4.2 RESULTADOS – VÁRZEA DO LAGO GRANDE CURUAI

Neste sub-capítulo serão mostrados os resultados das análises elementares, isotópicas e moleculares das amostras de vegetais e do testemunho TA14 e TA11.

4.2.1 Amostragem da vegetação

Durante os trabalhos de campo de dezembro de 2004 e junho de 2005 foram amostrados os vegetais que mais frequentemente são observados como:

Canarana (*Paspalum fasciculatum*) - Espécie típica de áreas inundadas. Este gênero ocupa lugar de destaque, por apresentar várias espécies nativas das quais muitas apresentam bom valor forrageiro.



FIGURA 32: *Paspalum fasciculatum*

Mutim (*Echinochloa polystachya*) - A espécie ocorre desde o México até a Argentina, sendo uma espécie frequente em regiões inundáveis, onde ocorre preferencialmente em praias e baixios argilosos sendo por isso mais frequente nos rios de várzea em relação aos rios de águas claras e igapós. Seu crescimento é sincronizado com o nível do rio, que pode oscilar até 10 m ao longo do ano. Por esse motivo, a espécie conta com uma poderosa estratégia de sobrevivência, apresentando um vigoroso crescimento e uma elevada produtividade (PIE DADE, 1994). O ciclo de vida de *Echinochloa polystachya* é fortemente regulado pelo ciclo anual do nível da água, podendo ser dividido nas fases terrestre e aquática.



FIGURA 33: *Echinochloa polystachya*

Mureru (*Eichornia crassipes*) - Planta aquática e flutuante. Em algumas situações de superpopulação ela pode se tornar um problema em lagos. De folhas redondas, grandes e brilhantes o aguapé se multiplica rapidamente. Sua inflorescência composta de flores azuis arroxeadas se assemelha a do jacinto. Aprecia o sol e calor.



FIGURA 34: *Eichornia crassipes*.

Membea (*Paspalum repens*) - Família Gramineae (Poaceae), Gênero Paspalum L. Apresenta crescimento de seus ramos e rizomas a grandes distâncias para dentro d'água; eventualmente, eles se desprendem e passam a formar ilhas que continuam a crescer, chegando a atingir grandes extensões.



FIGURA 35: *Paspalum repens*

Salvínea (*Salvinia auriculata*) - Planta aquática flutuante multiplica-se muito rapidamente e por este motivo também é considerada daninha. Suas folhas são ovais, pilosas e sulcadas. Aprecia o calor e águas doces. Multiplica-se por divisão da planta, preservando as raízes.



FIGURA 36: *Salvinia auriculata*.

Alface D'água (*Pistia stratiotes*) - Planta de origem tropical, aquática. Devido a sua rápida multiplicação pode-se tornar uma planta daninha. Suas folhas são verdes-claras, com uma textura aveludada. Aprecia o calor e o sol. Como é flutuante não necessita substrato algum. Multiplica-se por separação das mudas que se formam em torno da planta mãe.



FIGURA 37: *Pistia stratiotes*

4.2.1.1 Composição Elementar e Isotópica

A Tabela 7 mostra os valores de carbono, nitrogênio, razão C/N, composição isotópica de carbono e de nitrogênio para as amostras de vegetais coletadas no entorno do lago Santa Ninha. Maiores percentuais de carbono orgânico (Corg) e nitrogênio orgânico (Norg) foram encontrados para *Salvinia auriculata* (36,47% e 2,47% respectivamente) e o menor valor de

Corg para a *Eichornia crassipes* (23,39%). Porém a *Echinochloa polystachia* é a espécie que apresenta maior razão C/N (48).

TABELA 7: PARÂMETROS ELEMENTARES E ISOTÓPICOS PARA AS AMOSTRAS DE VEGETAIS COLETADOS NO ENTORNO DO LAGO SANTA NINHA

Espécies	Corg (%)	Norg (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
<i>Eichornia crassipes</i>	23,39	0,77	29	-28,4	5,4
<i>Pistia stratiotes</i>	23,55	1,8	13	-27,2	6,0
<i>Salvínea auriculata</i>	36,47	2,47	15	-26,6	5,6
<i>Paspalum repens</i>	28,22	1,89	15	-13,1	-
<i>Echinochloa polystachia</i>	33,11	0,69	48	-13,1	7,6
<i>Paspalum fasciculatum</i>	31,06	2,3	14	-11,9	5,9

Fonte: Este trabalho

Num diagrama de dispersão dos valores da razão C/N *versus* a composição isotópica de carbono observou-se a separação dos vegetais em dois grupos de acordo com o seu metabolismo: plantas C3 e plantas C4 como proposto por Meyers, 1993 (Figura 38).

Todos os vegetais mostraram valor positivo de isótopo de nitrogênio. Destaca-se a gramínea *Echinochloa polystachia* com maior valor de $\delta^{15}\text{N}$ (7,6‰).

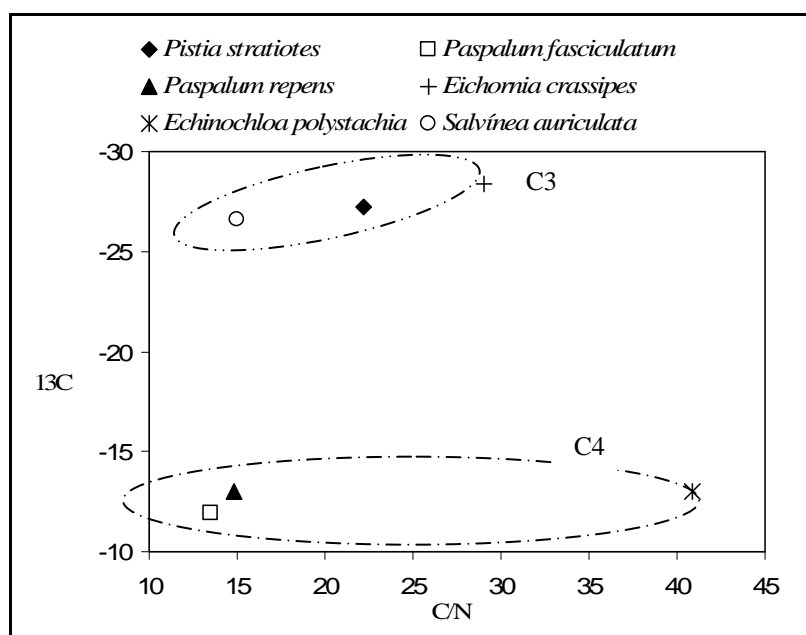


FIGURA 38: Diagrama de dispersão dos valores de C/N *versus* $\delta^{13}\text{C}$.

4.2.1.2 Composição Molecular - Lignina

As concentrações dos principais grupos de fenóis da lignina para os vegetais-fonte de MO apresentaram de uma maneira geral, maiores concentrações de cinamil nas plantas

aquáticas *Pistia stratiotes*, *Eichornia crassipes* e *Paspalum repens*. Portanto estas espécies apresentam maiores valores da razão C/V (1,0; 1,5; 1,8 respectivamente). Como exceção entre as plantas aquáticas destaca-se a *Salvínea auriculata*, por apresentar altos valores da razão S/V comportando-se como uma planta lenhosa.

A gramínea *Echinochloa polystachia*, vegetação típica da margem do lago apresentou composição dos fenóis diferenciada das plantas aquáticas com baixíssimo valor de cinamil e alto valor de siringil (Figura 39). Este comportamento confere a *Echinochloa polystachia* uma alta razão S/V que a diferencia das demais fontes de MO para o sedimento.

TABELA 8: PARÂMETROS DA LIGNINA – VEGETAIS, LAGO SANTA NINHA

Espécies	V	S	C	λ	C/V	S/V	(Ad/Al)v
<i>Pistia stratiotes</i>	0,6	0,6	0,6	1,8	1,0	0,9	0,0
<i>Paspalum fasciculatum</i>	1,6	3,1	1,5	6,2	0,9	1,9	0,3
<i>Paspalum repens</i>	0,9	1,1	1,7	3,6	1,8	1,1	0,1
<i>Eichornia crassipes</i>	0,3	0,5	0,6	1,5	2,1	1,8	1,1
<i>Echinochloa polystachia</i>	1,0	2,3	0,2	3,4	0,2	2,4	0,0
<i>Salvínea auriculata</i>	3,8	4,6	1,0	9,4	0,3	1,2	0,1

Legenda: grupos vanilil (v), siringil (s), cinamil (c), total de lignina (λ), razões cinamil/vanilil (c/v), siringil/vanilil (s/v) e índice de degradação ácido/aldeído do grupo vanilil.

Fonte: Este trabalho

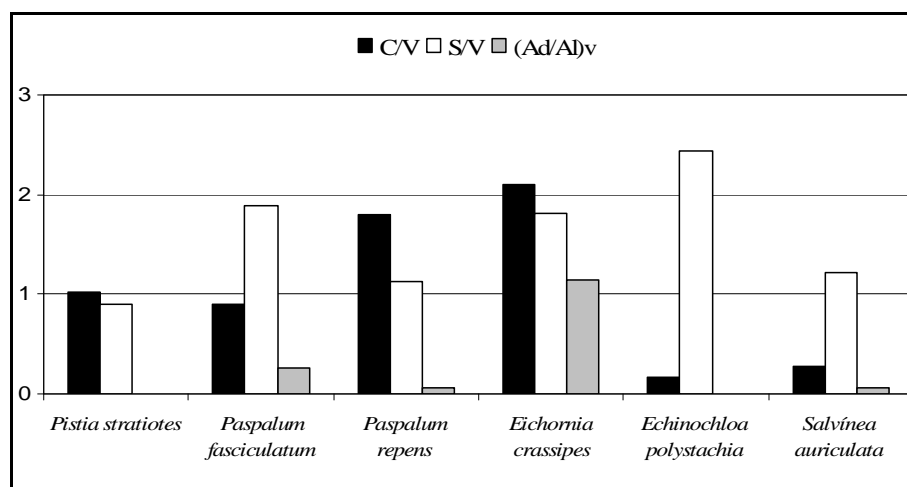


FIGURA 39: Razão cinamil/vanilil (C/V), razão siringil/vanilil (S/V) e índice de degradação ácido/aldeído do grupo vanilil nos vegetais coletados no entorno do Lago Santa Ninha.

4.2.2 Testemunhos

As coletas dos testemunhos TA11 e TA 14 foram realizadas em outubro de 2000 e em agosto de 2004 respectivamente. O TA11 foi retirado manualmente e o TA14 com auxílio de um vibro testemunhador e balsa.

Localização dos testemunhos (Figura 40):

TA11 - 02,052680N; 55,448929O TA 14 - 2°07'31,2''N; 55°49'29''O

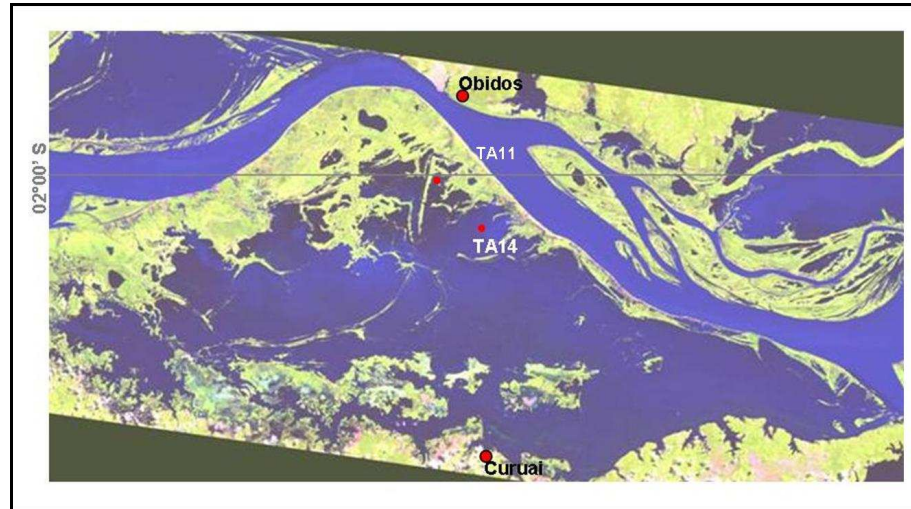


FIGURA 40: Localização dos testemunhos TA11 e TA14.

4.2.2.1 TA11

Litologia

Uma vez aberto, o testemunho TA11 foi caracterizado pela variação de suas características sedimentológicas, macroscópicas (textura) e óticas (cor). Foi utilizado a da tabela Munsell color chat. Foram observadas cinco unidades subdivididas em sub-unidades (Figura 41).

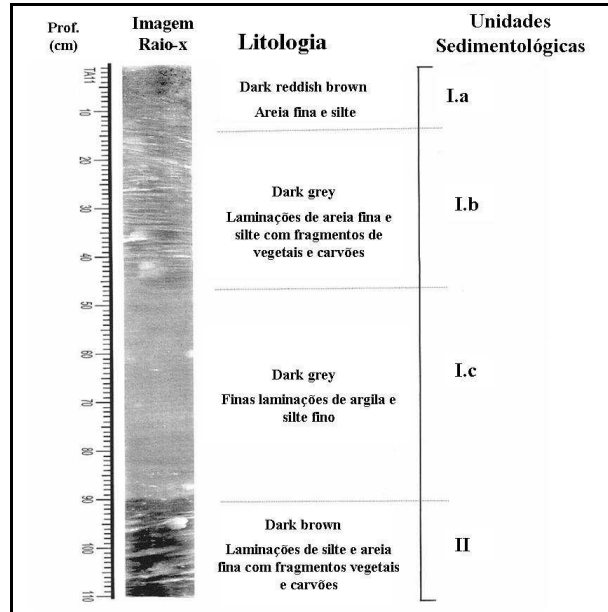


FIGURA 41: Descrição litológica TA11. Adaptado de MOREIRA-TURCQ et al., 2004.

Densidade e Teor em água

O testemunho TA11 apresentou como valor médio de densidade aparente de 0,939 g/cm³ com forte variabilidade entre 40 e 90 cm (Figura 42). O teor médio de água para este testemunho foi igual a 0,407 % com mínimo de 0,28% a profundidade de 83,5cm e máximo de 0,58% a 84,5 cm.

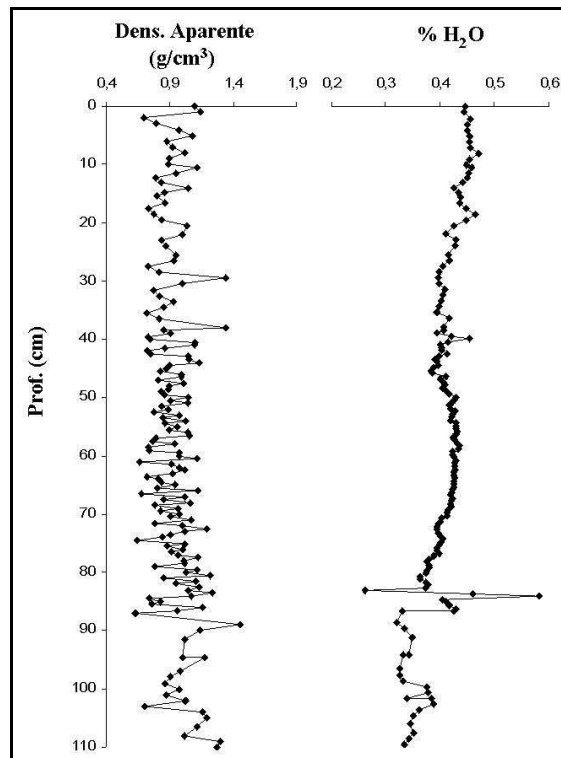


FIGURA 42: Densidade aparente e teor em água do testemunho TA11

Geoquímica Orgânica

Composição elementar e isotópica

O conjunto dos resultados obtidos para o testemunho TA11 permitiu o reconhecimento de cinco Fases nomeadas de I a V da base do testemunho a seu topo. As Fases dividem o testemunho da seguinte forma:

Fase I – 111 a 88 cm / Fase II – 88 a 48 cm
Fase III – 48 a 11,5 cm / Fase IV – 11,5 a 0 cm

Ao longo do testemunho TA11 o TOC variou entre 0,36% e 1,98% com valor médio de 0,84%. E a razão C/N entre 6,41 e 18,68% com valor médio de 9,91%. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{15}\text{N}$ variaram de $-27,42\text{‰}$ a $-24,11\text{‰}$ e de $2,10\text{‰}$ a $3,42\text{‰}$ com valores médios de $-25,68\text{‰}$ e $2,73\text{‰}$, respectivamente. A Tabela 9 apresenta os valores máximo, mínimo e a média de TOC, Norg, razão C/N, composição isotópica de carbono e nitrogênio para as quatro Fases do testemunho LB0201.

TABELA 9: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS ELEMENTARES E ISOTÓPICOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA11

		TOC (%)	Norg (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Fase IV (11,5 a 0 cm)	mín	0,8	0,1	8,7	-24,8	2,4
	máx	1,2	0,1	12,7	-24,4	2,9
	média	1,0	0,1	9,9	-24,6	2,6
Fase III (48 a 11,5 cm)	mín	0,5	0,1	8,8	-26,6	2,1
	máx	1,8	0,2	16,1	-24,1	2,9
	média	0,9	0,1	11,3	-25,5	2,7
Fase II (88 a 48 cm)	mín	0,6	0,1	6,4	-27,4	2,6
	máx	0,9	0,1	10,9	-25,0	3,4
	média	0,8	0,1	8,9	-26,5	3,0
Fase I (88 a 111 cm)	mín	0,4	0,0	7,9	-27,1	2,4
	máx	2,0	0,1	18,7	-24,9	2,7
	média	0,8	0,1	11,0	-26,1	2,5

Fonte: Este trabalho

- Fase I (111 a 88 cm) - Fase é caracterizada por alta variabilidade dos teores de TOC, Norg e razão C/N acompanhada por tendência de aumento nos valores

de $\delta^{13}\text{C}$ e estabilidade nos valores de $\delta^{15}\text{N}$ (Figura 43). Nesta Fase observou-se o máximo em teor de TOC 1,98% a 94,5 cm.

- Fase II (88 a 48 cm) - Fase marcada pela estabilidade nos valores de TOC, Norg e razão C/N. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentam tendência à diminuição. Também foram observadas as menores médias de TOC, razão C/N e de $\delta^{13}\text{C}$ (0,79%, 8,91% e -26,48‰ respectivamente). Porém o maior valor médio de $\delta^{15}\text{N}$ (3,03‰) foi observado.
- Fase III (48 a 11,5 cm) – Apresenta discreta tendência de aumento dos valores de TOC Norg em direção ao topo do testemunho em comparação com a fase anterior. Comportamento contrário pode ser observado para a razão C/N e $\delta^{15}\text{N}$ que apresentam tendência à diminuição em direção ao topo do testemunho (Figura 43).
- Fase IV (11,5 a 0 cm) – Apresenta mesma tendência da fase anterior (Fase III) de aumento nos valores de TOC, Norg e $\delta^{13}\text{C}$ em direção ao topo do testemunho. Nesta Fase estes parâmetros atingem os maiores valores médios (0,97%, 0,10% e -23,55‰ respectivamente).

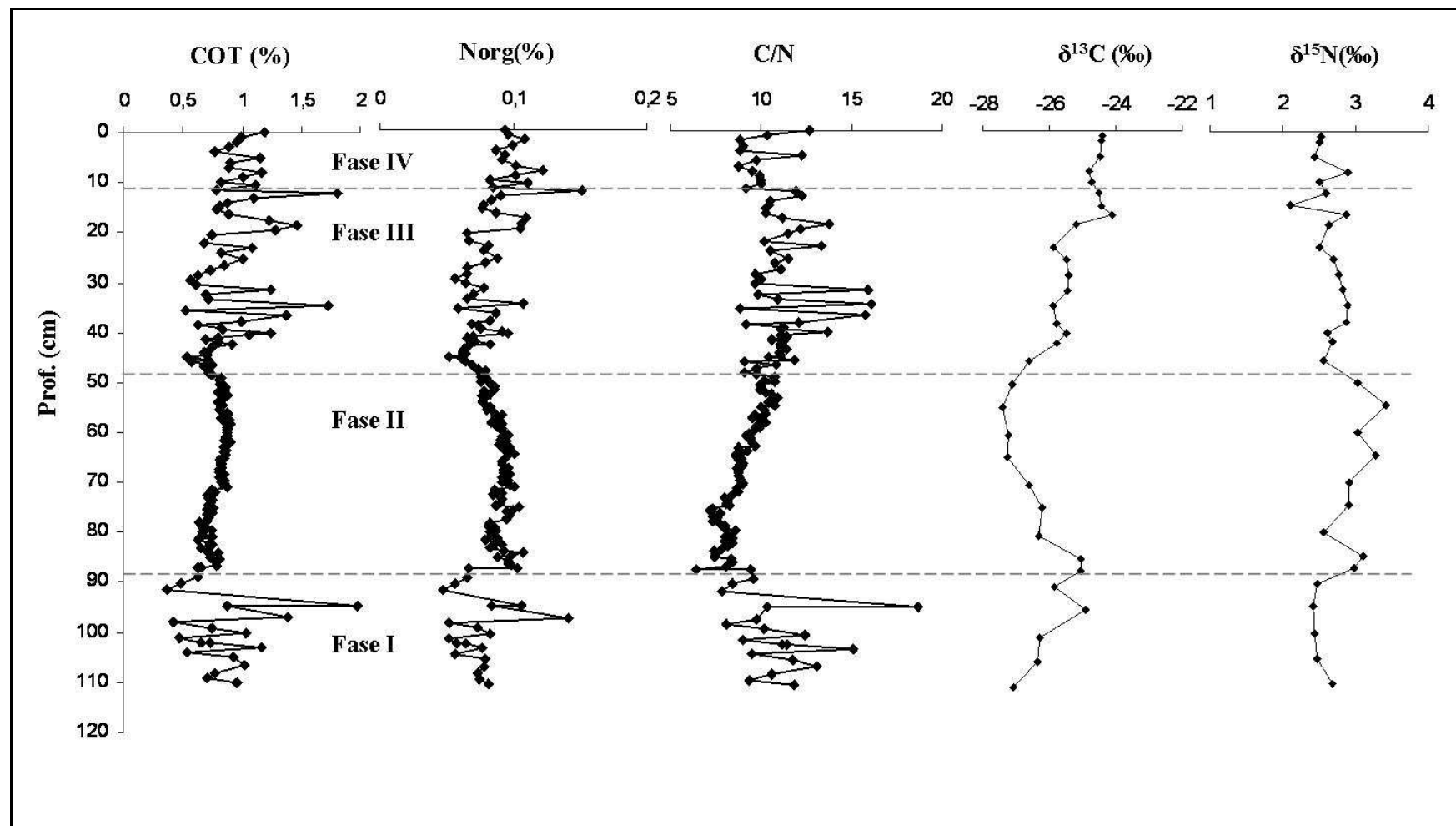


FIGURA 43: Análises elementares de carbono orgânico total (TOC), nitrogênio orgânico (Norg), razão C/N, composição isotópica de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) do testemunho TA11.

Lignina (λ)

Os fenóis da lignina são descritos de duas maneiras: (1) a partir das concentrações individuais dos grupos vanilil (V), siringil (S), cinamil (C) e p-Hidroxi (P) e o somatório dos grupos V + S + C identificados pela letra λ (lambda) ambos expressos em unidades de mg/100mg de carbono orgânico (CO) e (2) das razões entre as concentrações de fenóis da lignina. Cada grupo individual dos fenóis consiste em dois ou três compostos, sendo V, S e P apresentando formas cetônica, aldeídica, e ácida (Tabela 1, Figura 4). Ressaltamos que o grupo P não está incluído em λ pelo fato de dois de seus três fenóis estarem presentes tanto de origem de tecidos lignificados como também produzidos por organismos de plâncton (HEDGES, 1975; TAREQ et al., 2003; DITTMAR et al., 2004).

TABELA 10: AMOSTRAS QUE FORAM REALIZADAS EXTRAÇÃO DA LIGNINA TA11

Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
90	50,5	14,8	1,0
94	58	20	10,5
100	60,5	23	
110	68	30,5	
	70	40	
	78	44,5	
	87		

Fonte: Este trabalho

No testemunho TA11 foram observados valores de λ variando de 0,68 a 3,94 mg/100 mg CO. A mesma tendência de λ pode ser observada para os grupos V, S e C. Ao longo de todo perfil a razão S/V apresentou valores maiores que a razão C/V e os valores de (Ad/Al)_v apresentaram valores que variam de 0,16 a 4,36 (Figura 44).

- Fase I (94 a 88 cm) – Apresentou alto valor de λ na amostra referente a base do testemunho (111 cm). Somente na amostra a 90 cm os valores de C/V tornam-se praticamente iguais ao valor de S/V, porém foram observados altos valores dos índices de degradação (Ad/Al)_v e P/(V+S) (Figura 45).
- Fase II (88 a 67 cm) – Fase marcada por menores valores de lignina que na Fase anterior. Os valores dos grupos V e S são bastante próximos e maiores que os valores de grupo C com exceção da amostra a 50,5 cm. Mais uma vez

pode-se observar altíssimos valores de índices de degradação $(Ad/Al)_v = 4,36$ e $P/(V+S) = 0,61$ (Tabela 11).

- Fase III (47 a 67 cm) – Após a profundidade de 40 cm, onde foi observado o maior valor de λ (3,94 mg/100mg CO) os valores de λ começam a diminuir em direção ao topo. Durante esta fase, os valores de $(Ad/Al)_v$ permaneceram baixos em relação as outras fases, mas frequentemente acima de 0,4 valor utilizado por Hedges et al, 1986 como indicador de diagênese. Os valores do índice $P/(V+S)$ apresentam-se baixos, em torno de 0,11.
- Fase IV (11 a 47 cm) – Durante esta Fase, os valores de λ são baixos. Como o observado em todo o testemunho os valores da razão S/V são maiores valores que a razão C/V (Figura 44). Os índices de degradação embora altos comparados com os valores da literatura são baixos em comparação com as Fases precedentes.

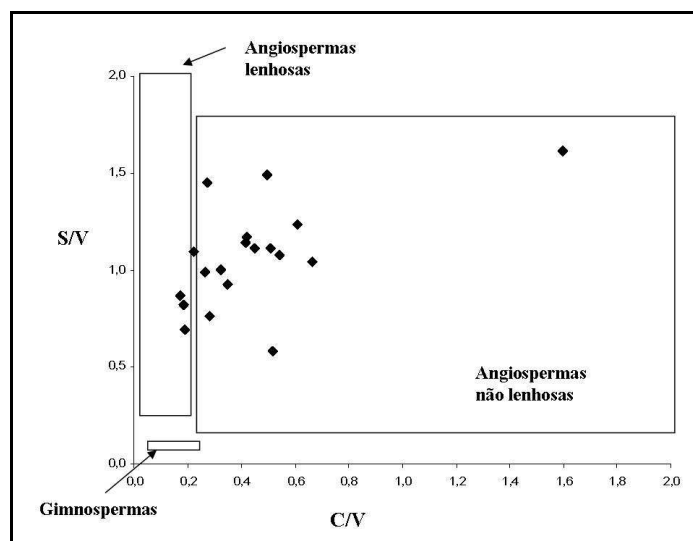


FIGURA 44: Gráfico razão S/V versus C/V para o testemunho TA11. Adaptado de Hedges et al., 1989.

TABELA 11: CONCENTRAÇÕES DOS 11 FENÓIS DA LIGNINA, TOTAL POR GRUPOS (V, S E C), TOTAL DE FENÓIS ORIUNDOS DA LIGNINA (λ), RAZÕES ENTRE OS GRUPOS E ÍNDICES DE DEGRADAÇÃO NO TESTEMUNHO TA11. SIMBOLOS E ABREVIATURAS CONFORME DESCRITOS EM MÉTODOS.

Prof. (cm)	PBl	PBn	PBd	Vl	Vn	Vd	Sl	Sn	Sd	Cd	Fd	P	V	S	C	λ	S/V	C/V	(Ad/Al) _v	P/(V+S)
1,0	0,09	0,00	0,10	0,25	0,09	0,15	0,25	0,24	0,11	0,06	0,24	0,19	0,49	0,60	0,30	1,39	1,23	0,61	0,58	0,17
11,0	0,06	0,03	0,06	0,22	0,08	0,05	0,16	0,12	0,08	0,04	0,19	0,14	0,34	0,36	0,23	0,93	1,04	0,66	0,23	0,20
14,8	0,06	0,00	0,05	0,31	0,12	0,15	0,30	0,13	0,11	0,10	0,11	0,11	0,58	0,54	0,20	1,32	0,93	0,35	0,49	0,10
20,0	0,08	0,00	0,07	0,41	0,13	0,07	0,34	0,17	0,15	0,07	0,26	0,14	0,61	0,66	0,33	1,60	1,08	0,54	0,17	0,11
23,0	0,10	0,00	0,12	0,60	0,21	0,30	0,47	0,19	0,19	0,19	0,13	0,22	1,11	0,85	0,31	2,27	0,77	0,28	0,51	0,11
31,0	0,15	0,06	0,11	0,95	0,28	0,07	0,85	0,36	0,31	0,13	0,41	0,32	1,30	1,52	0,55	3,36	1,17	0,42	0,07	0,11
40,0	0,19	0,05	0,13	1,09	0,30	0,05	1,13	0,34	0,64	0,16	0,23	0,38	1,45	2,10	0,39	3,94	1,45	0,27	0,05	0,11
44,5	0,07	0,09	0,07	0,17	0,05	0,05	0,14	0,06	0,09	0,08	0,04	0,23	0,27	0,30	0,12	0,68	1,11	0,45	0,27	0,41
51,0	0,10	0,19	0,28	0,08	0,14	0,36	0,10	0,20	0,04	0,10	0,20	0,56	0,58	0,34	0,30	1,22	0,59	0,52	4,36	0,61
58,0	0,05	0,00	0,06	0,22	0,08	0,13	0,23	0,11	0,10	0,05	0,10	0,11	0,44	0,44	0,14	1,02	1,00	0,32	0,60	0,12
61,0	0,05	0,00	0,15	0,52	0,19	0,14	0,56	0,31	0,10	0,08	0,28	0,20	0,85	0,97	0,36	2,18	1,14	0,42	0,27	0,11
68,0	0,05	0,20	0,08	0,26	0,10	0,13	0,24	0,09	0,08	0,04	0,05	0,33	0,49	0,40	0,09	0,99	0,82	0,18	0,50	0,37
70,0	0,07	0,03	0,09	0,38	0,12	0,09	0,40	0,18	0,06	0,04	0,26	0,19	0,59	0,65	0,30	1,54	1,11	0,51	0,22	0,15
78,0	0,05	0,00	0,05	0,24	0,08	0,11	0,22	0,08	0,08	0,05	0,03	0,10	0,44	0,38	0,07	0,89	0,87	0,17	0,47	0,13
87,0	0,06	0,00	0,07	0,18	0,00	0,13	0,16	0,08	0,09	0,05	0,02	0,13	0,31	0,34	0,07	0,71	1,10	0,22	0,69	0,19
90,0	0,11	0,15	0,19	0,20	0,24	0,20	0,36	0,34	0,33	0,48	0,54	0,44	0,64	1,03	1,02	2,68	1,61	1,60	1,02	0,27
94,0	0,06	0,05	0,05	0,32	0,12	0,16	0,22	0,09	0,11	0,07	0,04	0,16	0,60	0,42	0,11	1,12	0,70	0,19	0,51	0,16
100,0	0,04	0,03	0,05	0,14	0,09	0,03	0,14	0,14	0,11	0,04	0,09	0,12	0,26	0,39	0,13	0,78	1,49	0,50	0,20	0,18
110,0	0,13	0,05	0,13	0,89	0,26	0,14	0,80	0,31	0,16	0,10	0,24	0,31	1,29	1,28	0,34	2,91	0,99	0,26	0,16	0,12

Legenda: P = grupo parahidroxi, V = grupo vanilil, S = grupo siringil, C = grupo cinamil, λ = total de fenóis oriundos da lignina

Fonte: Este trabalho

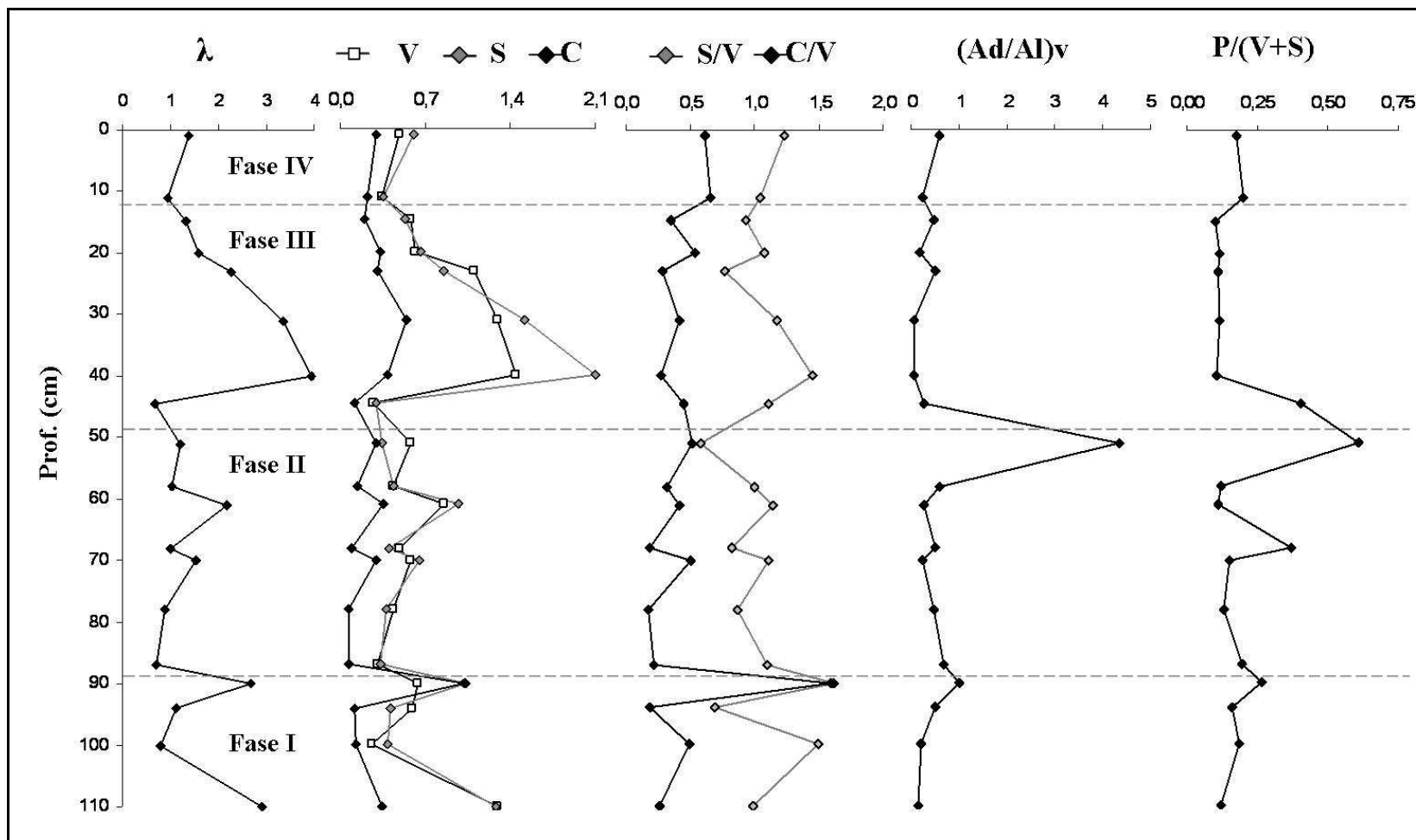


FIGURA 45: Total lignina (λ), grupos de fenóis da lignina, siringil (S), vanilil (V) e cinamil (C), expressos em mg/100mg de CO, razões entre os grupos siringil/vanilil (S/V), cinamil/vanilil (C/V) e índices de degradação: ácido/aldeído do grupo cinamil -(Ad/Al)v e grupos phidroxil/vanilil+siringil P/(V+S), no testemunho TA11.

4.2.2.2 TA14

Litologia

Uma vez aberto, o testemunho TA14 foi caracterizado pela variação de suas características sedimentológicas, macroscópicas (textura) e óticas (cor). Para a determinação da coloração foi utilizado a da tabela Munsell color chat. Foram observadas cinco unidades subdivididas em sub-unidades (Tabela 12).

TABELA 12: DESCRIÇÃO LITOLÓGICA E OBSERVAÇÕES FEITAS DURANTE ABERTURA DO TESTEMUNHO TA14

Unidades	Prof (cm)	Descrição Munsell Chat	Observações
I (a)	0 - 27	2,5Y 3/2 very dark greyish brown	Argila rica em água
I (b)	27 - 34	2,5Y 4/3 ~ 2,5Y 4/4 olive brown	Argila rica em água, compacta variegada
II (a)	34 - 60	2,5Y 4/2 olive brown a greyish brown	Argila compactada variegada
II (b)	60 - 72	10Y 4/2 dark greyish brown	Argila compactada variegada
II (c)	72 - 125	10Yr 4/3 ~ 5Y 5/1 brown a grey	Argila siltosa, arenosa, compacta e variegada
III	125 - 156	2,5Y 4/1 dark grey	Argila siltosa arenosa fina compacta e variegada
IV (a)	156 - 186	2,5Y 4/2 dark greyish brown	Argila siltosa com laminações centimétricas mais escuras. 175cm e 184cm -fragmentos vegetais
IV (b)	186 - 199	2,5Y 2,5/1 black	Argila silto-arenosa, finamente laminado. 186 e 187cm - fragmentos vegetais
V	199 - 270	2,5Y 4/1 dark grey	finas laminações horizontais milimétricas a centimétricas macro restos vegetais a 208, 213, 225, 237, 241, 254, 257 e 259 cm

Fonte: Este trabalho

Densidade e Teor em água

No testemunho TA14 foi possível observar como os valores de densidade aparente e teores em água se comportam de maneira oposta. Maior valor médio de teor em água foi

observado na unidade I (52,2%). Os menores teores de água foram encontrados para as unidades III e IV como mostra a Figura 46. O maior valor médio de densidade foram encontradas nas Unidades II e III ($1,1 \text{ g/cm}^3$).

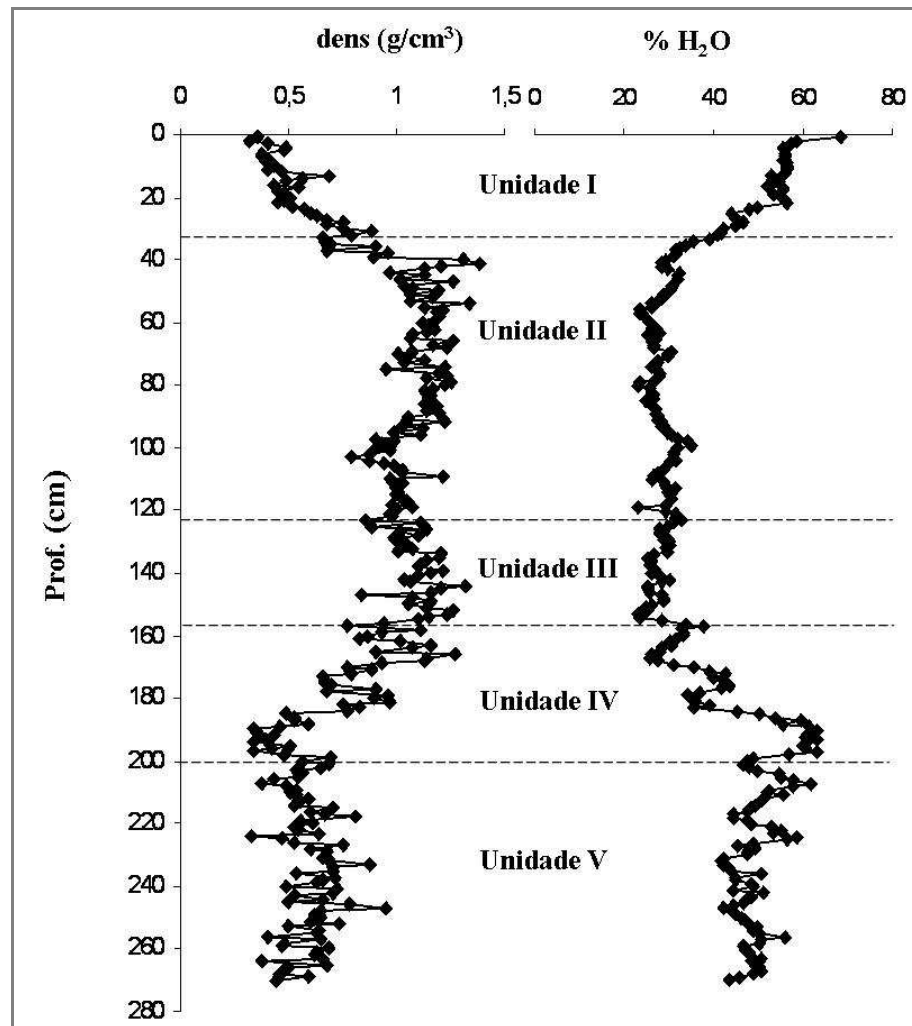


FIGURA 46: Densidade e teor em água do testemunho TA14

Datação ^{14}C

A datação do testemunho TA14 foi previamente descrita. Este trabalho utilizará a publicação de Moreira, 2008 como base.

O testemunho TA14, segundo dados de datação por ^{14}C , apresenta uma idade aproximada de 5700 anos cal AP. A idade calibrada corresponde à média do intervalo de confiança (1 sigma) obtido segundo o programa de calibração CALIB 5.0.2, para cada profundidade onde foram realizadas as datações (MOREIRA, 2008). As idades ^{14}C mostram um hiato a profundidade de 34 cm. Este período teve a duração de aproximadamente 1600

anos. Algumas idades estão invertidas, como é o caso das profundidades 57-69cm e 150-159 cm, que podem sugerir um retrabalhamento de sedimentos antigos, trazendo fragmentos vegetais junto com o sedimento do rio.

Portanto, o modelo de idade em função da profundidade somente considera as idades mais jovens. A Tabela 13 apresenta as idades obtidas nas diferentes amostras ao longo deste testemunho.

TABELA 13: IDADES ^{14}C E CALIBRADAS DO TESTEMUNHO TA14. ADAPTADA DE MOREIRA, 2008

Prof. (cm)	Idade ^{14}C (anos cal AP)	Idade calibrada (anos cal AP)	Intervalo de confiança (1 sigma)
24-25	525	570	506-633
30-31	590	595	547-637
34-35	2313	2310	2158-2458
57-58	3335	3560	3488-3631
69-70	3000	3170	3084-3258
150-151	4525	5180	5061-5302
159-160	4354	4910	4860-4965
184-185	4430	5075	4877-5272
186-187	4455	5125	4966-5286
198-199	4510	5150	4984-5310
224-225	4588	5260	5062-5449
257-257	4549	5240	5050-5431
268-269	4900	5600	5602-5644

Fonte: Este trabalho

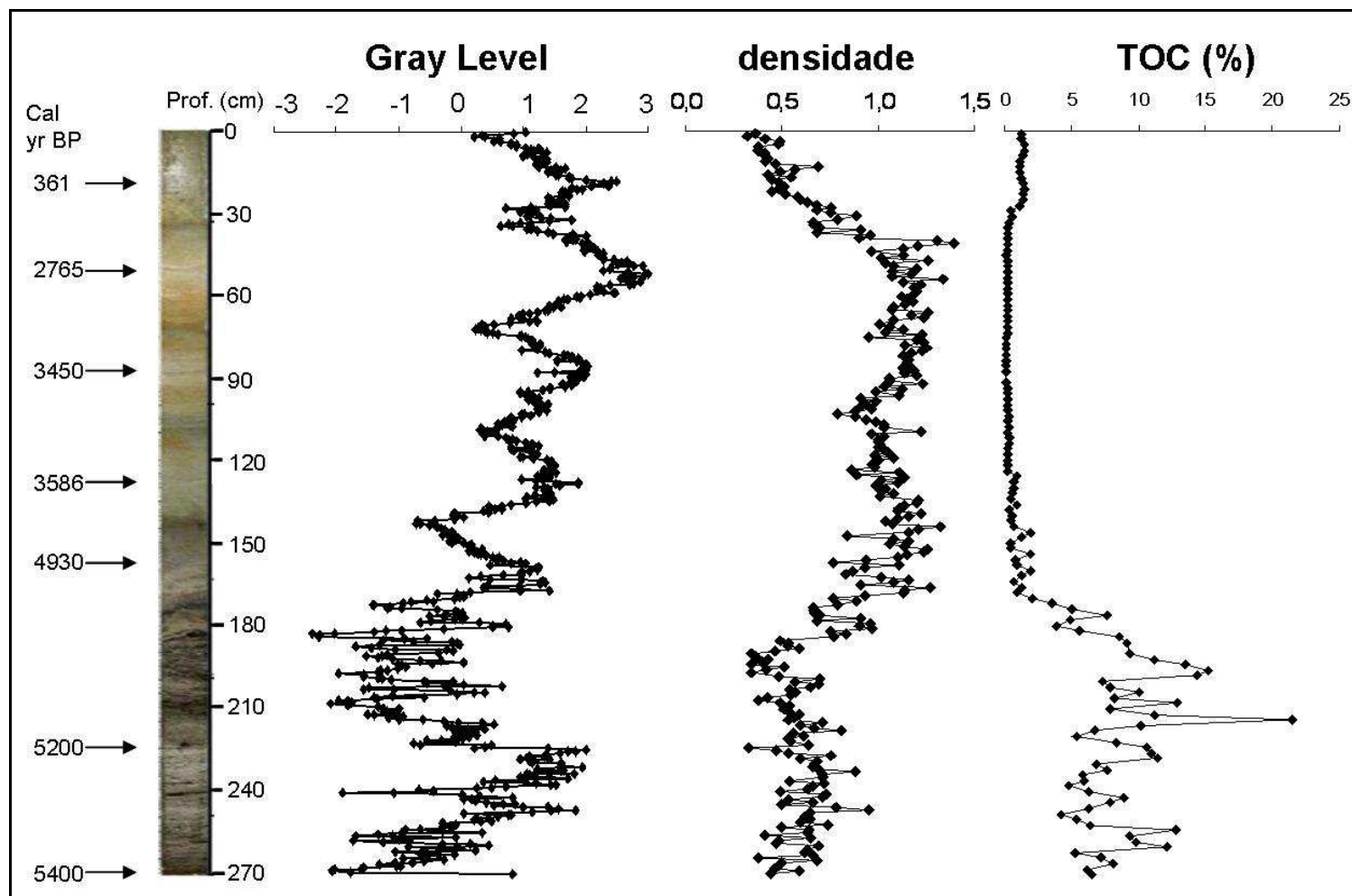


FIGURA 47: Variação dos níveis de grey level, densidade e carbono orgânico total do perfil TA14

Geoquímica Orgânica

Composição Elementar e Isotópica

O conjunto dos resultados obtidos para o testemunho TA14 permitiu o reconhecimento de cinco unidades nomeadas de I a V da base do testemunho a seu topo.

As Fases dividem o testemunho da seguinte forma:

Fase I – 268 a 200 cm / Fase II – 200 a 158 cm / Fase III – 158 a 123 cm
Fase IV – 123 a 34 cm / Fase V – 33 a 0 cm

Ao longo do testemunho TA14 o TOC variou entre 0,13% e 21,48% com valor médio de 3,51%. A razão C/N entre 1,60% e 35,75% com valor médio de 10,83%. E $\delta^{13}\text{C}$ variou entre -30,77‰ a -14,67‰ com valor médio de -27,79‰. A tabela 14 apresenta os valores mínimo, máximo e a média do TOC, da razão C/N e de $\delta^{13}\text{C}$ para as cinco Fases do testemunho TA14.

TABELA 14: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS ELEMENTARES E ISOTÓPICOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14

		TOC (%)	Norg (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Fase V (0 a 33 cm)	mín	0,27	0,09	3,0	-29,4	2,5
	máx	1,48	0,30	6,4	-26,8	9,1
	média	1,10	0,21	5,1	-27,9	4,51
Fase IV (33 a 123 cm)	mín	0,13	0,07	1,6	-30,8	2,2
	máx	0,31	0,11	3,0	-27,3	14,4
	média	0,21	0,09	2,3	-29,5	5,9
Fase III (123 a 158 cm)	mín	0,39	0,07	4,4	-27,0	0,8
	máx	1,95	0,22	25,2	-14,7	10,9
	média	0,88	0,10	9,2	-21,1	5,4
Fase II (158 a 200 cm)	mín	0,67	0,10	6,3	-30,3	0,1
	máx	15,18	0,72	26,9	-25,2	14,7
	média	6,66	0,37	16,5	-28,9	2,9
Fase I (200 a 268 cm)	mín	4,20	0,25	15,6	-30,5	1,0
	máx	21,48	0,79	35,7	-27,8	9,2
	média	8,51	0,38	22,1	-28,5	3,7

Fonte: Este trabalho

- Fase I (268 a 200 cm) – Apresenta os maiores valores médios de TOC, Norg e da razão C/N (8,51%, 0,38% e 22,1 respectivamente) de todo o testemunho. Foram observados valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -30,5 e -27,8‰ e valor médio de -

28,5‰. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ apresentaram grande variabilidade, entre 1,0 e 9,2‰.

- Fase II (200 a 158 cm) – Nesta Fase é observada a diminuição dos valores de TOC em direção ao topo do testemunho (Figura 48). Comportamento semelhante é verificado para o Norg e para a razão C/N. O valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ mantém-se praticamente constante a fase anterior (-28,9‰).
- Fase III (158 a 125 cm) – Esta Fase é marcada por sensível diminuição nos valores de carbono que variam entre 0,39% e 1,95% com valor médio de 0,88%. A razão C/N também apresenta tendência de diminuição em direção ao topo do testemunho, porém menos acentuada que o TOC(%). Foi observado um aumento significativo nos valores de $\delta^{13}\text{C}$. Estes valores variaram de -27‰ a -14,7‰ e o valor médio encontrado para esta fase foi de -21,1‰.
- Fase IV (125 a 33 cm) – Apresenta os menores valores médios de TOC Norg, razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$ (0,21%, 0,09%, 2,3 e -29,5‰ respectivamente). Porém, também foi observado o maior valor médio de $\delta^{15}\text{N}$, 5,9‰.
- Fase V (34 a 0 cm) - Esta fase mostra um aumento considerável nos valores de TOC, Norg, razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$ em direção ao topo do testemunho. Os 33 centímetros referentes a esta Fase apresentam valores médios de TOC, Norg, razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$ iguais a 1,10%, 0,206%, 5,1 e -27,9‰ respectivamente.

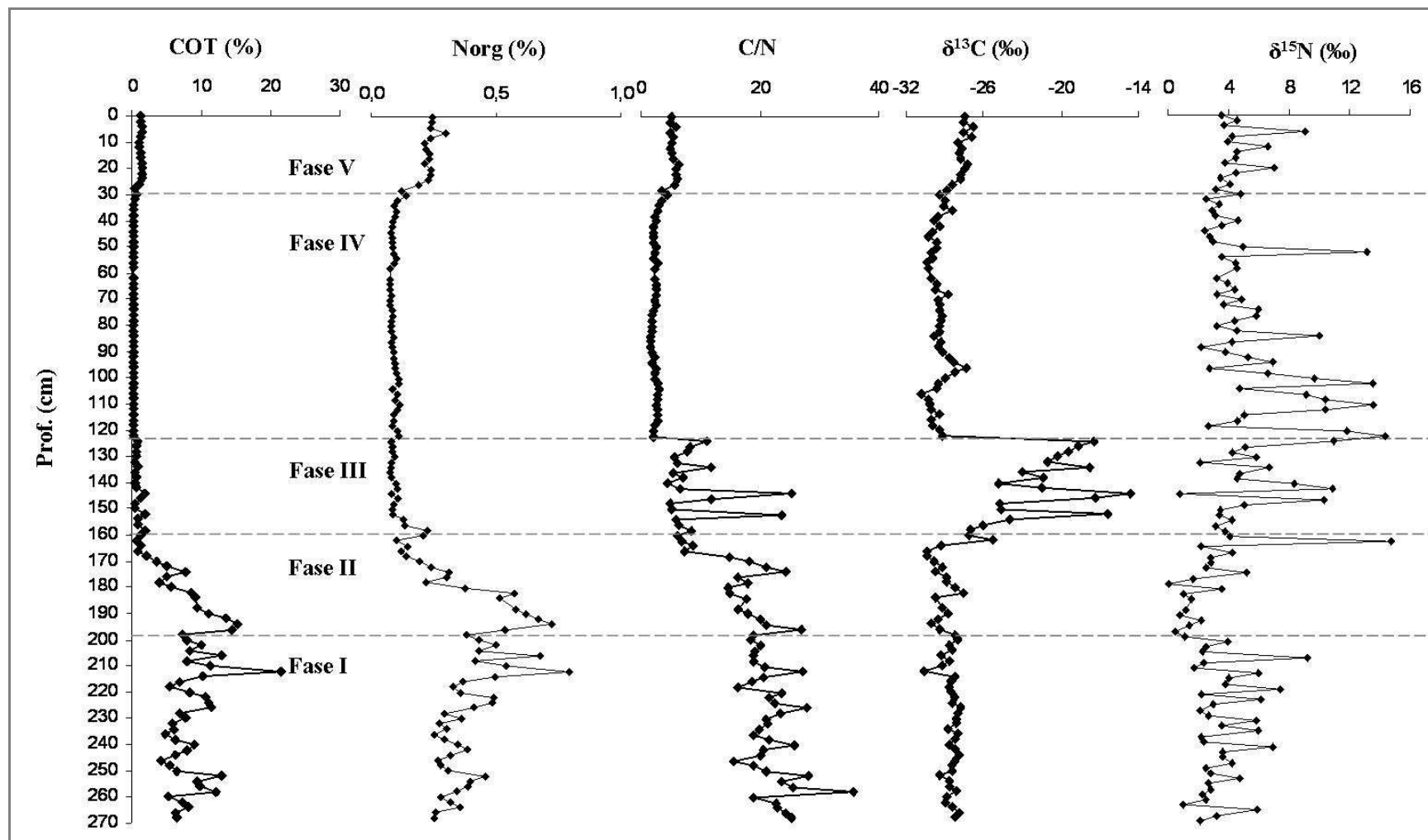


FIGURA 48: Análises elementares de carbono orgânico total (TOC), nitrogênio orgânico (Norg), razão C/N, composição isotópica de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) do testemunho TA14.

Parâmetros de Rock-Eval

Ao longo do testemunho TA14 os valores de T_{pickS2} variaram entre 280°C e 493°C com valor médio de 447°C. O índice de hidrogênio (IH) varia de 33 a 448 mg HC/g TOC com valor médio de 178 mg HC/g TOC. Para os valores de índice de oxigênio (IO) foram observados entre 80 e 1742 mg CO₂/ g TOC com valor médio de 363 mg CO₂/ g TOC. Os perfis de carbono pirolisável (CPirol) e carbono residual (CRes) acompanham a tendência do perfil de TOC ao longo do testemunho BOQC0701 (Figura 49). Os valores de carbono mineral (CMinc (%)) também apresentaram tendência semelhante ao TOC em todas as Fases do testemunho com exceção da Fase III. Os valores mínimos, máximos e médios para cada Fase do testemunho são mostrados na Tabela 15.

TABELA 15: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE ROCK-EVAL EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

		S2	T _{pkS2}	CPirol (%)	CRes (%)	IH (mgHC/gTOC)	OI (mgCO ₂ /gTOC)	CMinc (%)
Fase V (0 a 33 cm)	min	1,45	463	0,27	1,05	103	210	0,18
	max	1,94	473	0,31	1,27	140	252	0,22
	media	1,75	467	0,28	1,15	122	231	0,20
Fase IV (33 a 123 cm)	min	0,20	280	0,06	0,21	74	290	0,09
	max	0,62	469	0,10	0,24	188	394	0,14
	media	0,44	331	0,08	0,22	142	323	0,11
Fase III (123 a 158 cm)	min	0,08	380	0,06	0,11	33	697	0,19
	max	0,69	493	0,24	0,39	130	1742	1,35
	media	0,28	448	0,15	0,21	71	1099	0,57
Fase II (158 a 200 cm)	min	4,57	391	0,48	1,08	170	80	0,13
	max	29,88	479	3,30	11,04	448	140	0,88
	media	17,70	461	1,92	5,47	260	106	0,49
Fase I (200 a 268 cm)	min	7,23	402	0,88	2,89	138	93	0,28
	max	26,12	475	3,62	15,37	284	138	1,22
	media	13,95	462	1,62	5,25	215	115	0,46

Fonte: Este trabalho

- Fase I (268 a 200 cm) – Durante esta Fase os valores de T_{pickS2} e IO não apresentam variabilidade significativa. Os perfis de CPirol, CRes e CMinc variaram de acordo com os valores de TOC (Figuras 74 e 75).
- Fase II (200 a 158 cm) – Mais uma vez os valores de T_{pickS2} se mostram constantes durante toda a Fase, com valor médio de 461°C. Os parâmetros IO, CPirol, CRes e CMinc apresentaram mesmo comportamento do perfil de TOC, de diminuição de seus valores em direção ao topo do testemunho. O IH

apresentou tendência contrária, de incremento de seus valores em direção ao topo do testemunho. Observou-se os maiores valores médios de CPirol, CRes e IH (1,92%, 5,47% e 260mgHC/g TOC respectivamente) e o menor valor médio de IO (106 mgCO₂/g TOC).

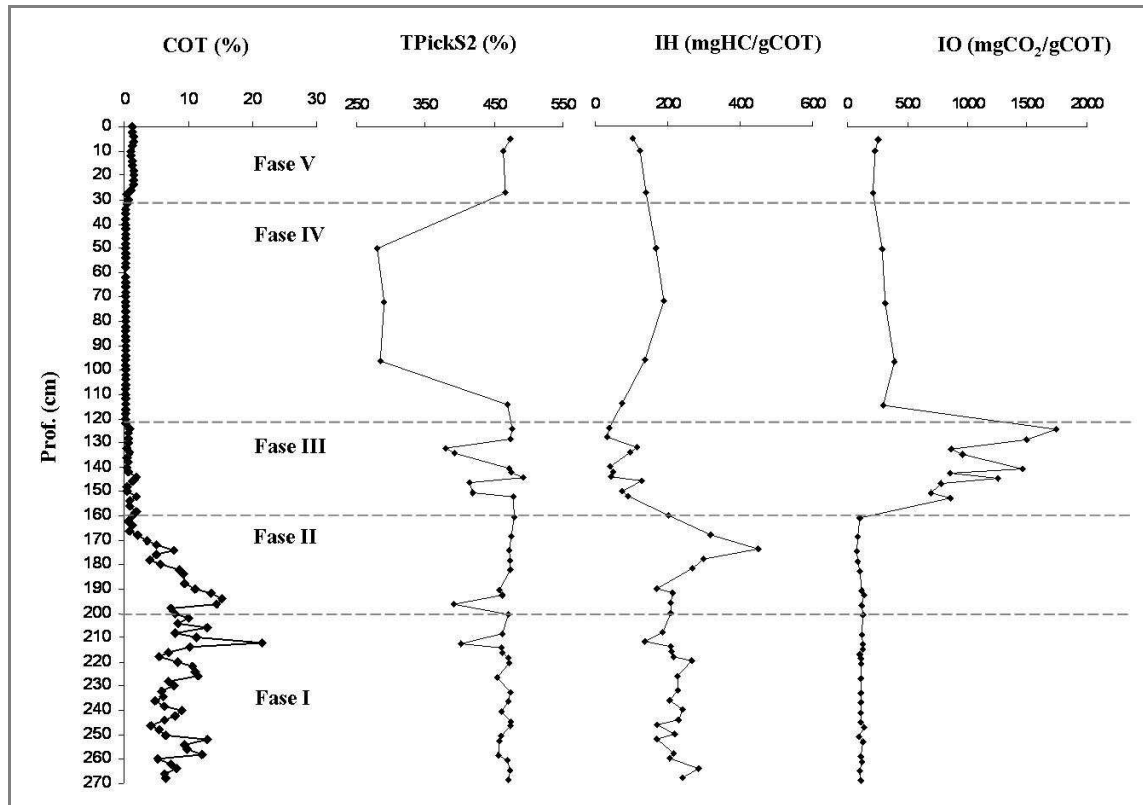


FIGURA 49: Perfis de TOC, TPickS2, IO E IH no testemunho TA14

- Fase III (158 a 125 cm) – Esta Fase é marcada por altíssimos valores de IO variando entre 697 e 1742 com valor médio de 1099 mg CO₂/g TOC. Nesta Fase também foi observado maior valor médio de CMinc de todo o testemunho, 0,57% com máximo de 1,35% na amostra a 144 cm. Os perfis de CPirol e CRes mais uma vez acompanharam a tendência do TOC (Figura 50). Nesta Fase em dois momentos, nas profundidades 146 e 150 cm e a 134 e 132 cm os valores de TPickS2 sofrem uma queda. Nestes mesmos pontos são observados os valores mais baixos de IO desta Fase (965 e 864 mg CO₂/g TOC; 697 e 781 mg CO₂/g TOC).
- Fase IV (125 a 33 cm) – Apresenta os menores valores de TPickS2 de todo o testemunho variando entre 280 e 469°C. Nesta Fase também foram observados

os menores valores médios de CPirol (0,08), CMinc (0,11%) e baixa média de CRes (0,22%) que acompanham a evolução dos valores de TOC. Os valores de IO diminuem substancialmente em comparação com a Fase anterior, mas mantêm-se mais altos (IO_{méd} = 323 mgCO₂/gTOC) que na Fase I e II. Os valores de IH apresentam um aumento em relação à Fase anterior (IH_{méd} = 142mgHC/gTOC), porém são menores que os valores de IH observados na Fase I.

- Fase V (34 a 0 cm) - Os valores de TPickS2, CPirol, CRes e CMinc acompanham a tendência de aumento de TOC em comparação com a Fase anterior. Somente o IO apresenta diminuição de seus valores em direção ao topo de testemunho.

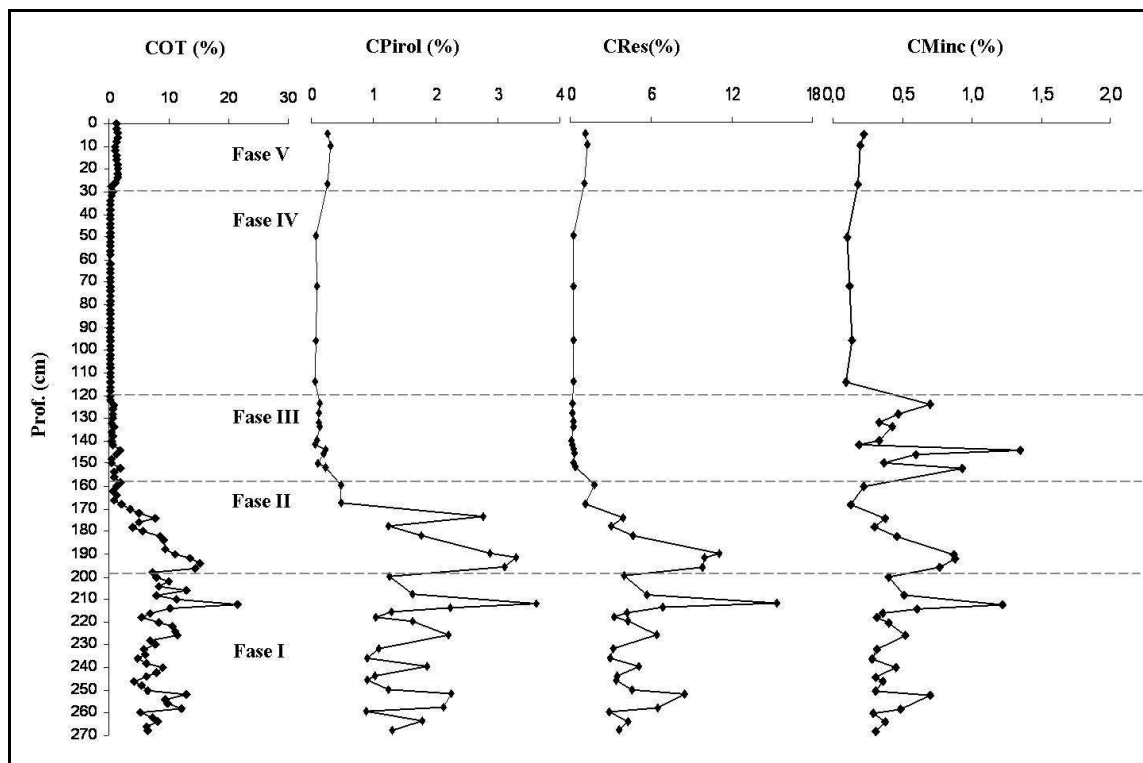


FIGURA 50: Perfis de TOC (%), CPirol., CRes e CMinc (%) no testemunho TA14

Palinofácies

A observação das lâminas de Palinofácies de um total de 10 (Tabela 16) amostras permitiu a identificação de 13 frações orgânicas (Tabela 17). Através da contagem deste material foram calculadas suas proporções relativas e reagrupadas em famílias maiores, supondo sua origem autóctone ou alóctone.

TABELA 16: DESCRIÇÃO BÁSICA DOS FRAGMENTOS OBSERVADOS E QUANTIFICADOS, SIGLAS E SUPOSTA ORIGEM.

Matéria Orgânica Amorfa	Sigla	Origem
MO Amorfa Floconar	MOAF	Autóctone
MO Amorfa Gelificada	MOAG	Autóctone
MO Algar	MOAlg	Autóctone
Matéria Orgânica Figurada	Sigla	Origem
MO Ligno-celulósica Translucida	LCT	Alóctone
MO Ligno-celulósica	LC	Alóctone
MO Ligno-celulósica opaca	LCO	Alóctone
MO Ligno-celulósica Geilificada	LCGelif	Alóctone
Membrana	Memb	Alóctone
Cutícula	Cut	Alóctone
Pirofusinita	Pirof	Alóctone
Pólen	Pólen	Alóctone
Sporo e Mega-Sporo	Sp	Alóctone
Debris opacos	DOPac	Alóctone

Fonte: Este trabalho

TABELA 17: PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS ESTUDADAS EM PALINOFÁCIES TA14

Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
212		124	50	10
240		132	96	
260		140		
		150		

Fonte: Este trabalho

- Fase I (268 a 200 cm) - Foram analisadas 3 amostras da Fase I. As amostras a 212; 240 e 260 cm apresentaram altos percentuais de MOAG (25,9; 17,9 e 19,2 % respectivamente) e de MO do tipo LCGel (26,7; 16,4 e 22% respectivamente) (Tabela 18). Foi observada uma tendência à diminuição da razão LCT/LC que atesta o grau de preservação do material depositado e da razão entre os materiais alóctone/autóctone. Durante esta Fase não foi encontrada a presença de material algar, material ligno-celulósico opaco, debris opacos nem pirofusinita.
- Fase II (200 a 158 cm) - Não foi analisada nenhuma lâmina do material que compõe a Fase II deste testemunho.
- Fase III (158 a 132 cm) – As quatro amostras analisadas apresentam um comportamento similar para os parâmetros MOAF, MOAG, LCGel e para a soma de Pirof e DOPacos. A amostra a 140 cm apresentou a maior razão

LCT/LC, o maior teor de material algar e o menor teor de membranas, cutículas, esporos e pólen. Os valores de MOAG e de MO LCGel apresentaram uma queda brusca enquanto que o MOAF apresentou um crescimento bastante expressivo em direção ao topo do testemunho. Nesta fase também foi observada a tendência de diminuição da razão alóctone/autóctone em direção ao topo do testemunho (Figura 51).

TABELA 18: DESCRIÇÃO DE PALINOFÁCIES NAS AMOSTRAS ANALISADAS NO TESTEMUNHO TA14

Prof (cm)	MOAG	MOAF	LCT	LC	LCgel	Cut+Memb Sp + pólen	Mat algar	Dopac	Pirof
10	0,9	45,2	3,0	18,7	7,0	20,0	0,0	0,7	4,6
50	0,0	74,3	3,1	4,8	1,0	8,2	2,7	0,0	5,8
96	0,7	41,6	1,6	24,3	2,0	20,7	7,0	0,3	1,7
124	0,2	46,6	2,4	8,3	5,1	37,5	0,0	0,0	0,0
132	0,0	41,6	0,4	2,1	0,3	55,0	0,0	0,0	0,5
140	0,2	52,8	5,9	9,3	0,2	27,3	4,3	0,0	0,0
150	0,2	32,6	0,0	18,3	1,4	47,0	0,0	0,0	0,5
212	25,9	0,9	4,0	0,0	26,7	42,5	0,0	0,0	0,0
240	17,9	0,0	0,7	7,4	16,4	57,6	0,0	0,0	0,0
260	19,2	0,0	0,5	2,3	22,0	56,0	0,0	0,0	0,0

Fonte: Este trabalho

- Fase IV (123 a 33 cm) - Foi representada pelas amostras 50 e 96 cm. Foi observado altos valores do teor MOAF, valores nulos de teor de MOAGel e diminuição dos valores de membranas, cutículas, esporos e pólen em direção ao topo do testemunho TA14. Aos 96 cm pode-se observar o maior teor de material algar.
- Fase V (34 a 0 cm) – Esta fase é representada pela amostra de profundidade de 10cm. A composição desta amostra apresentou 45,2% de MOAF, 18,7% de material ligno-celulósico e 20% de cutículas, membranas, esporos e pólen.

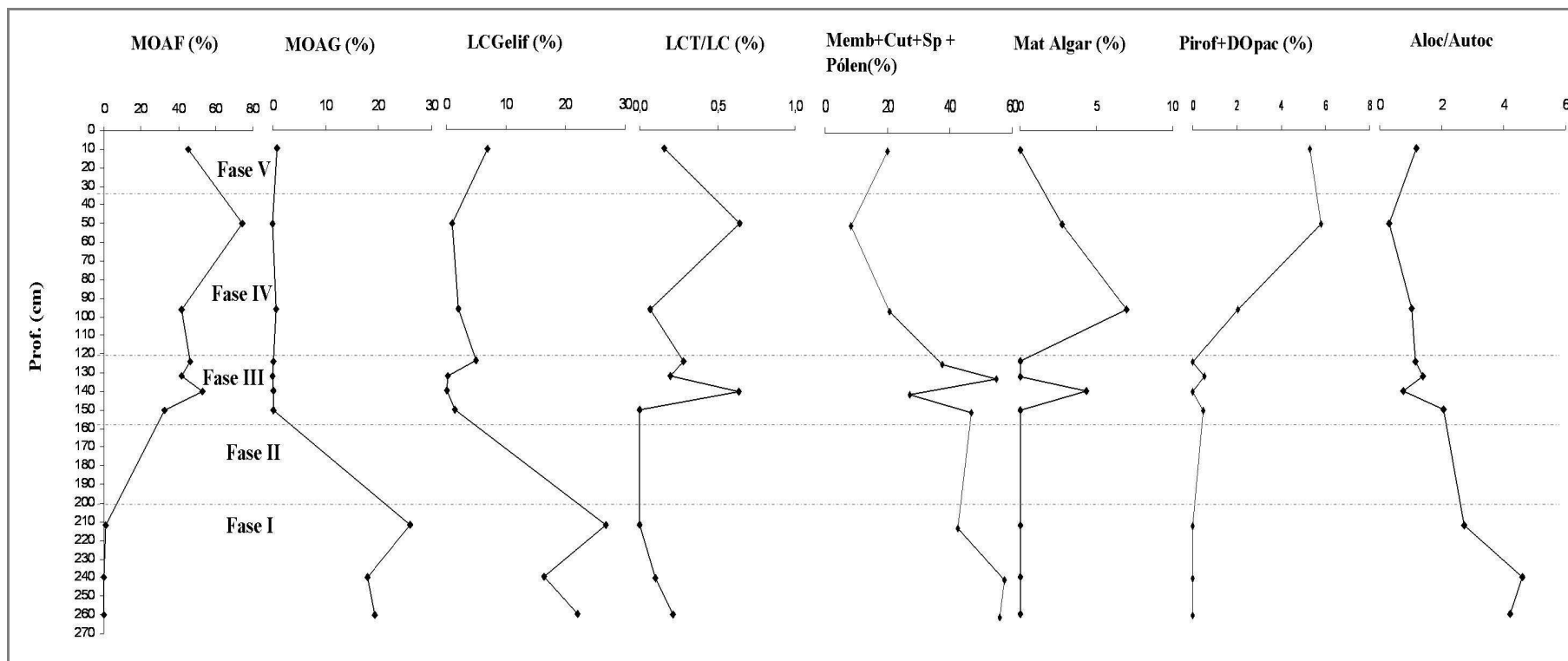


FIGURA 51: Evolução das proporções relativas em função da profundidade dos parâmetros de suposta origem autóctone e alóctone no testemunho TA14.

Distribuição de lipídeos

Ao longo do testemunho TA14 foi realizada a extração lipídica de 10 amostras apresentadas na Tabela 19

TABELA 19: EXTRATOS LIPIDICOS DO TESTEMUNHO TA14

Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
212	196	124	50	10
240		132	96	
		140		
		150		

Fonte: Este trabalho

n-Alcanos

No testemunho TA14 os n-alcanos são representados por cadeias carbônicas de 18 a 35 carbonos (Tabela 20). Sua distribuição é controlada pelos n-alcanos de cadeia longa (nC24 a nC35) que representam em média 85,4% de seu total. O grupo de n-alcanos curtos (nC16 a nC23) possui em média 14,6% do valor total de n-alcanos observados neste perfil.

O n-alcano mais abundante é o nC29. O *tamanho médio da cadeia* (ACL) de n-alcanos varia de 22,03 a 26,20 com valor médio de 24,42. O valor de CPI (índice de preferência de carbono) varia de 1,34 a 4,30 apresentando valor médio de 2,31 (Figuras 52 e 53).

- Fase I (268 a 200 cm) - Foram analisadas duas amostras referentes a esta fase: 212 e 240 cm. Ambas apresentam a menor concentração de n-alcanos por g de TOC (0,05 e 0,98 $\mu\text{g/g}$ TOC) entre todas as amostras analisadas, e o nC29 o homólogo mais abundante. Os valores de CPI altos indicam maior contribuição dos n-alcanos longos de cadeias ímpares, indicando provável aporte de material de origem terrestre bem preservado. São observados os maiores valores para todo o perfil da razão $(\text{C27}+\text{C29})/\text{C31}$ proposta por Meyers, 2003 que indica maior contribuição de n-alcanos de origem arbustiva em comparação ao n-alcano C31, amplamente distribuído em gramíneas.
- Fase II (200 a 158 cm) – Uma única amostra desta Fase foi analisada, a profundidade de 196 cm. Esta amostra apresenta a maior concentração de n-alcanos por grama de sedimento dentre as amostras analisadas (2,14 $\mu\text{g/g}$, Tabela 14). Porém por grama de TOC, apresenta baixo valor se comparado

com as demais (0,17 $\mu\text{g/g}$ TOC). Possui em sua distribuição de n-alcenos o homólogo nC29 como mais abundante. Esta amostra apresentou os maiores valores de ACL, CPI dentre as amostras analisadas e menor valor da razão Paq (26,20; 4,30; 0,15, respectivamente) indicando possivelmente maior contribuição do material de origem terrestre. A razão (C27+C29)/C31 apresenta o menor valor, podendo indicar este momento como o mais importante no que diz respeito ao aporte de gramíneas.

TABELA 20: DESCRIÇÃO DE N-ALCANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14

	Prof (cm)	Σ ($\mu\text{g/g}$)	Σ ($\mu\text{g/g}$ TOC)	Faixa	H_{max}	ACL	CPI	Paq	(C27+C29)/C31
Fase V	10	0,62	0,39	18 a 35	29	25,4	2,19	0,35	2,0
Fase IV	50	0,70	2,43	18 a 35	29	23,1	1,47	0,39	1,9
	96	1,64	5,13	18 a 35	29	25,8	1,34	0,45	2,1
Fase III	124	0,20	0,79	18 a 35	29	25,8	1,55	0,47	2,2
	132	0,20	0,60	18 a 35	29	24,2	1,52	0,45	2,6
	140	0,49	2,44	18 a 35	29	22,0	1,35	0,43	2,6
	150	0,46	1,31	18 a 35	25	23,2	1,63	0,88	3,9
Fase II	196	2,14	0,17	18 a 35	29	26,2	4,30	0,15	1,4
Fase I	212	0,93	0,05	18 a 35	29	23,9	3,86	0,19	2,2
	240	0,89	0,13	18 a 35	29	24,5	3,84	0,53	5,6

Σ = somatório de n-alcenos; Faixa = faixa de distribuição de n-alcenos; H_{max} = n-alceno de cadeia mais abundante
 ACL (average chain length) = $(\Sigma[C_i]x_i)/\Sigma[C_i]$ onde i = n° de carbonos de 23-33;

CPI = $2(\text{ímpares C23 a C31})/(\text{pares C22 a C30} + \text{pares C24 a C32})$; Paq = $(C23+C25)/(C23+C25+C29+C31)$;

TAR = $(C27+C29+C31)/(C15+C17+C19)$; $(C27+C29)/C31$ = razão arbustivos/gramíneas

Fonte: Este trabalho

- Fase III (158 a 123 cm) - Representada por quatro amostras que apresentaram os menores valores de n-alcenos por grama de sedimento. Todas, com exceção da amostra a 150 cm possuem o nC29 como homólogo mais abundante (Figuras 77 e 78). A amostra a 150 apresenta o nC25 como homólogo mais abundante. Por este motivo valor da razão Paq (0,88) é praticamente o dobro das outras amostras da mesma fase. Os valores de CPI são extremamente baixos o que sugere alto índice de degradação uma vez que a distribuição de n-alcenos pares e ímpares possui concentrações semelhantes (Figura 54).
- Fase IV (123 a 33 cm) – Representada pelas amostras a 50 e a 96 cm. Fase caracterizada por apresentar as maiores concentrações de n-alcenos por grama de TOC. Ambas possuem o nC29 como homólogo mais abundante (Figura 52 e 53). Em comparação com a fase anterior são observados menores valores de

Paq e de CPI devido à distribuição semelhante de n-alcanos pares e ímpares o que indica um avançado estágio de degradação (Figura 54).

- Fase V (33 a 0 cm) – Fase representada pela amostra a 10 cm de profundidade. Apresenta 0,62 μ g/g de n-alcanos totais, valor baixo se comparado com a amostra anterior. Possui maior valor de CPI (2,19) comparado com as fases anteriores (III e IV) que sugere melhor condição de preservação da MO.

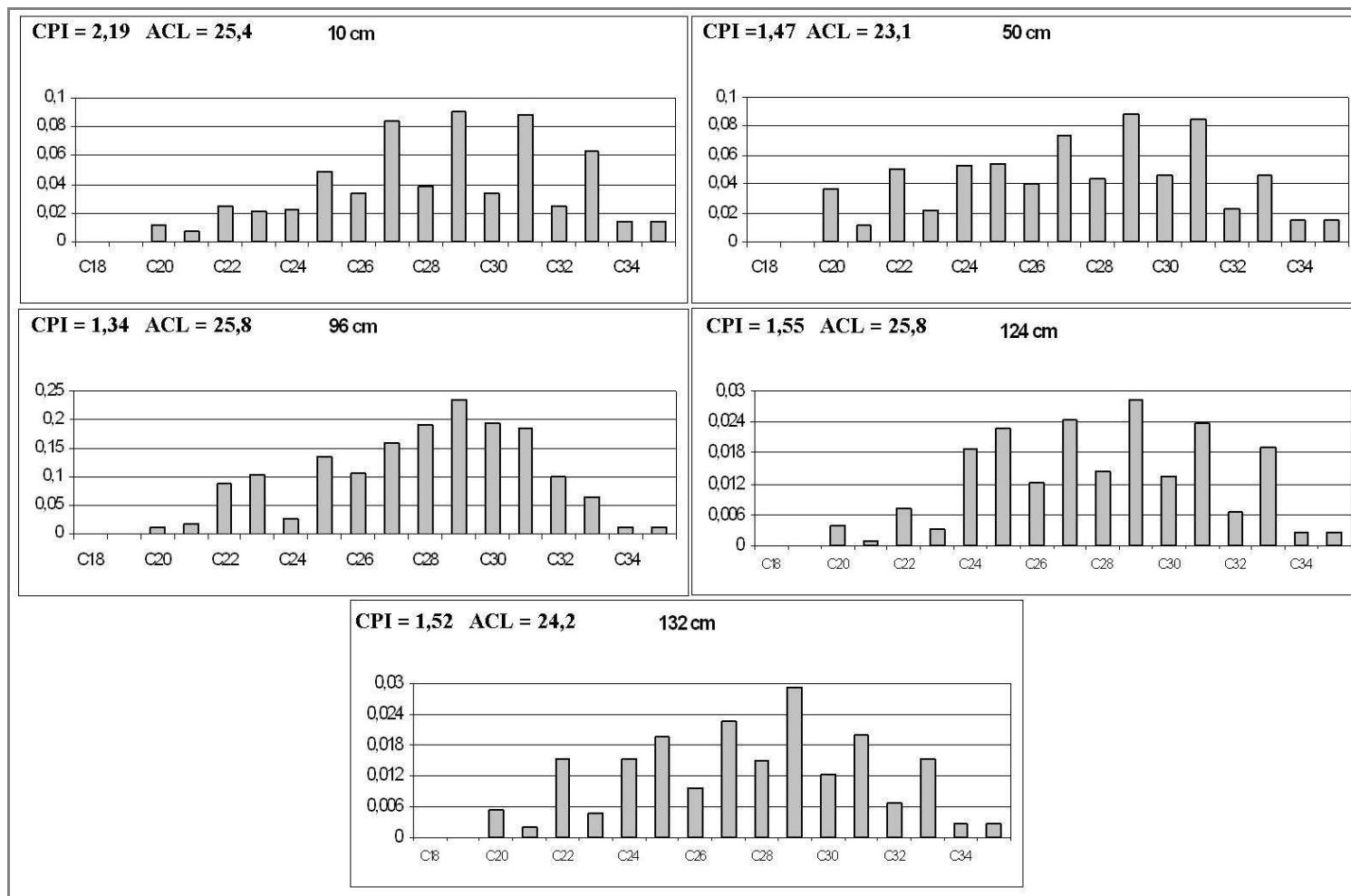


FIGURA 52: Distribuição dos n-alcenos nas amostras extraídas do testemunho TA14

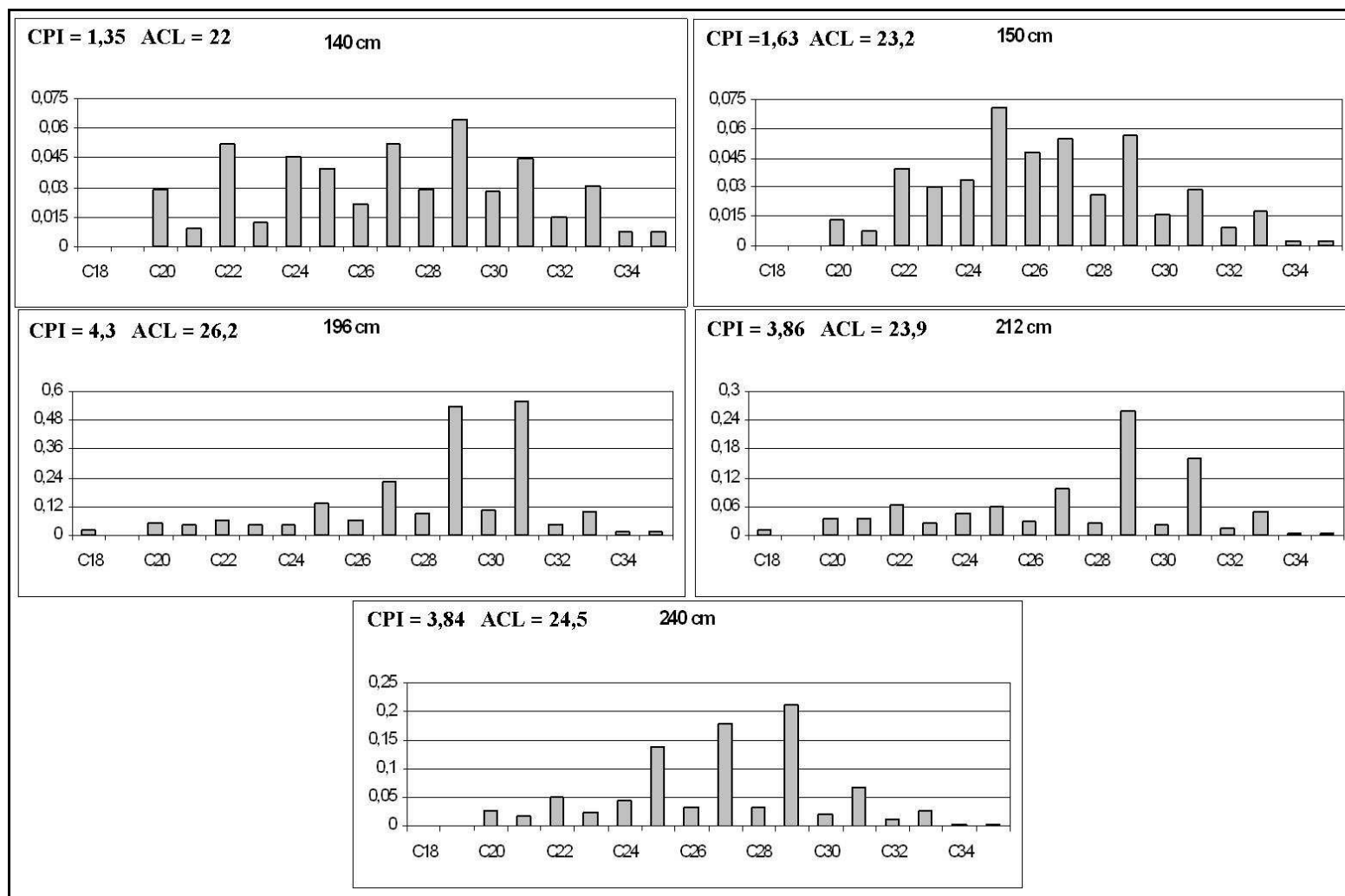


FIGURA 53: Distribuição dos n-alcenos nas amostras extraídas do testemunho TA14.

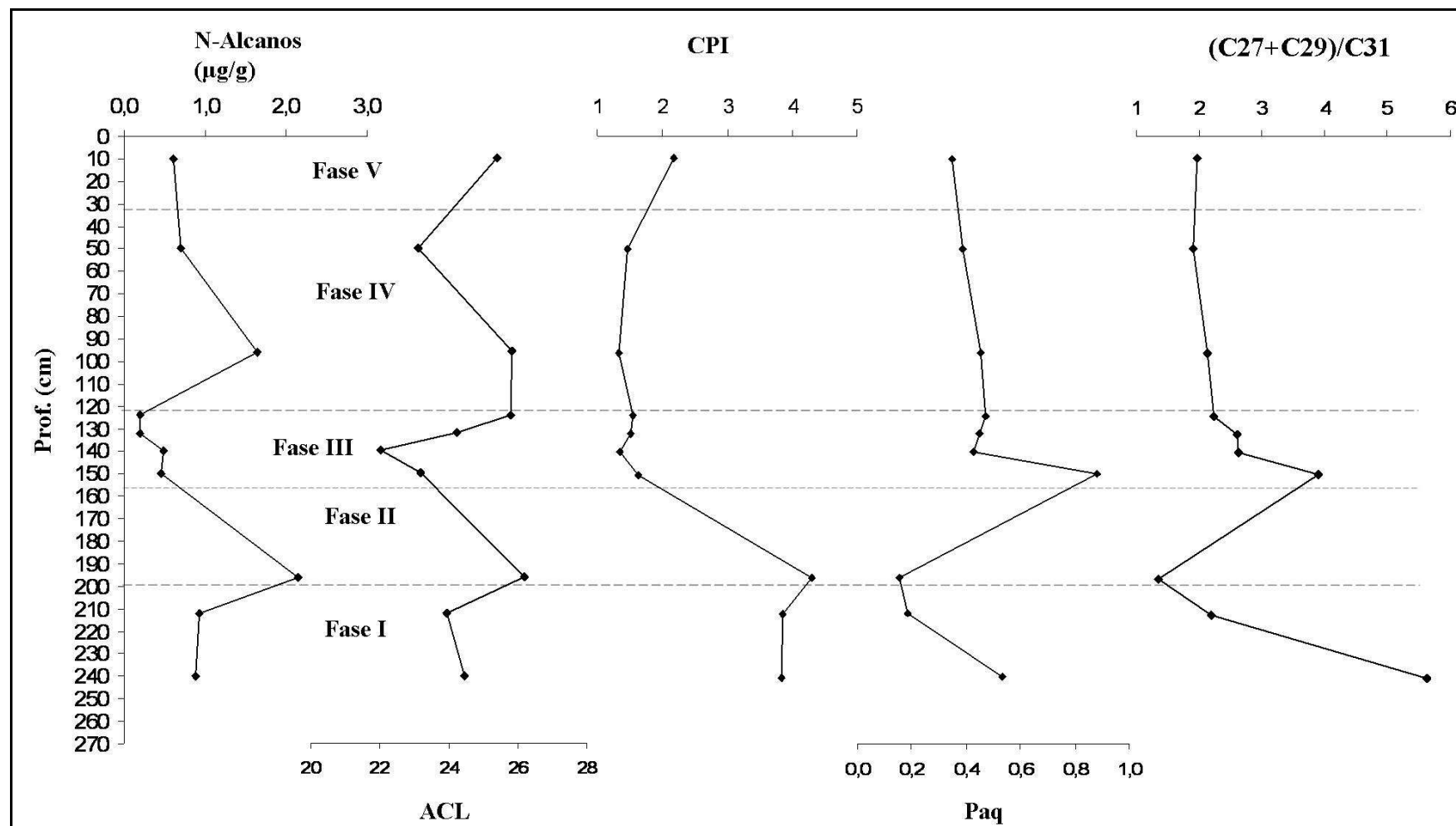


FIGURA 54: Distribuição em função da profundidade da concentração de n-Alcanos, o tamanho médio da cadeia (ACL), índice preferencial de carbono (CPI), razão Paq e razão (C27+C29)/C31 dos n-Alcanos do testemunho TA14.

Des-A-triterpenos

Cinco compostos foram identificados como des-A-triterpenos (Figura 55). Suas massas espectrais e suas características foram sumarizadas na Tabela 21. Os compostos de **1** a **4** apresentam massa molecular de 328 *uma* (C₂₄H₄₀) foram identificados como des-A-triterpenos insaturados (ligação dupla c=c). O composto **5** apresenta o íon molecular 330 *uma* (C₂₄H₄₂) e não possui ligações duplas como os outros compostos. Os compostos de **1** a **4** apresentam o fragmento característico da perda do grupo isopropil [M-43]⁺, fato observado no composto **5**.

Através da comparação de seus tempos de retenção e massa espectral de estruturas propostas em outros trabalhos (CORBERT, 1980; LOGAN e EGLINTON, 1994; JACOB et al., 2007 e HUANG et al., 2008) foram identificados os compostos **1**, **2**, **3** e **4** (Tabela 21). O composto **5** foi identificado como des-A-lupano através da comparação entre os espectros de massa publicados por Corbert, 1980; Philip, 1985; Trendel et al., 1989; Woolhouse et al., 1992, Jacob et al., 2007 e Huang et al., 2008.

TABELA 21: LISTA DOS DES-A-TRITERPENOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, DADOS DE MASSA ESPECTRAL, IDENTIFICAÇÃO E REFERÊNCIAS.

n°	tR	Massa Molecular	Íons de maior significância (em ordem de abundância relativa)	Fórmula	Identificação	Referências
1	25,89	328	189, 204, 313, 161, 328, 161, 218	C ₂₄ H ₄₀	des-A-olean-13(18)-eno	A, B e C
2	25,97	328	203, 218, 189, 231, 313, 161, 175, 328, 243	C ₂₄ H ₄₀	des-A-olean-12-eno	A, B e C
3	26,15	328	313, 189, 161, 175, 204, 328, 218	C ₂₄ H ₄₀	des-A-urs-13(18)-eno	A, B e C
4	26,77	328	218, 313, 189, 231, 203, 243, 0 328	C ₂₄ H ₄₀	des-A-urs-12-eno	A, B e C
5	27,11	330	163, 149, 191, 177, 206, 287, 217, 315, 330	C ₂₄ H ₄₂	des-A-lupano	B, C, D, E e F

Referências - A: Logan e Eglinton (1994); B: Colbert (1980); C: Jacob et al., 2007; D: Philp (1985); E: Trendel et al., 1989; F: Woolhouse et al., 1992.

Fonte: Este trabalho

As estruturas dos compostos das famílias dos oleananos (compostos **1** e **2**) e ursanos (compostos **3** e **4**) apresentam abundância dos fragmentos m/z 189, 203, 204 e 218, típicos da clivagem do anel C devido ao rearranjo retro-Diels Alder (DJERASSI et al., 1962; BUDZIKIEWICZ et al., 1962; JACOB et al., 2007).

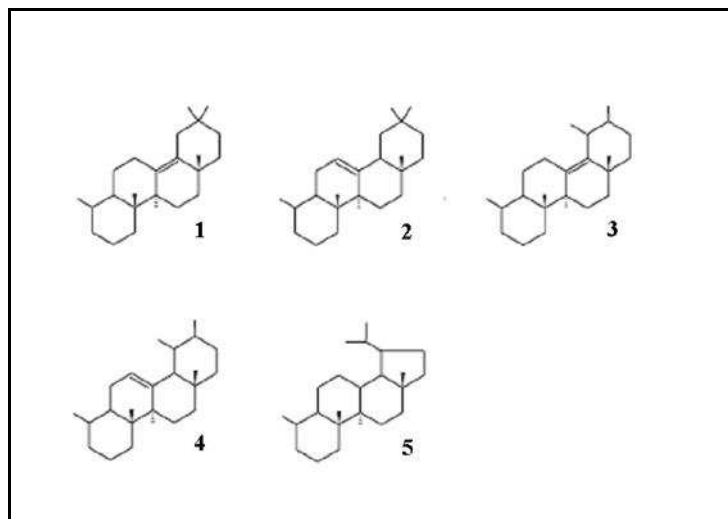


FIGURA 55: Estrutura dos des-A-lupanos observados e quantificados no testemunho TA14 de acordo com a numeração apresentada na Tabela 12.

Como destacado no capítulo de revisão bibliográfica, os des-A-triterpenos são geralmente considerados como produtos de transformação diagenética de triterpenóides de plantas terrestres, principalmente produzidos pela atividade microbiana (CORBERT et al., 1980; TRENDEL et al., 1989; MILLE et al., 2006; JACOB et al., 2007 e HUANG et al, 2008) e de fácil degradação. Possivelmente por este fato foram encontradas valores de concentração muito baixos ou nulos para moléculas de des-A-triterpenos nas amostras referentes à Fase III, IV e V.

Em todas as amostras analisadas, a concentração total dos des-A-triterpenos é influenciada majoritariamente pela concentração de des-A-lupano (composto **5**). Nas amostras referentes às Fases III (132; 140 e 150 cm) e IV (50 e 96 cm) os valores extremamente baixos dos des-A-triterpenos são representados somente pelos valores de des-A-lupano (composto **5**).

A Fase II representada pela amostra a 196 cm apresentou 0,928 $\mu\text{g/g}$ de des-A-triterpenos, onde 81,25% do total refere-se ao des-A-lupano (composto **5**). Nesta amostra mesmo em baixas quantidades são encontrados outros des-A-triterpenos como da família de oleananos (**1** e **2**) e ursanos (**3** e **4**). O mesmo comportamento foi observado para as amostras a 212 e 240 cm que apresentaram o des-A-lupano como componente principal. A amostra a profundidade de 212 cm apresenta menor percentual relativo de des-A-lupano (composto **5**) que as demais amostras, sendo responsável por 63,45% do total de des-A-triterpenos enquanto 19,54% do valor total é referente ao des-A-urs-12-eno (composto **4**, 0,093 $\mu\text{g/g}$) (Tabela 22).

TABELA 22: VALORES DE DES-A-TRITERPENOS EM $\mu\text{g/g}$ PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS DO TESTEMUNHO TA14.

	prof. (cm)	(1) des-A-olean-13(18)-ene	(2) des-A-olean-12-ene	(3) des-A-urs-13(18)-ene	(4) des-A-urs-12-ene	(5) des-A-lupane	TOTAL
	(cm)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)
Fase V	10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fase IV	50	0,000	0,000	0,000	0,000	0,032	0,032
	96	0,000	0,000	0,000	0,000	0,027	0,027
Fase III	124	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	132	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,030
	140	0,000	0,000	0,000	0,000	0,032	0,032
	150	0,000	0,000	0,000	0,000	0,034	0,034
Fase II	196	0,021	0,026	0,031	0,095	0,754	0,928
Fase I	212	0,007	0,028	0,045	0,093	0,302	0,476
	240	0,000	0,007	0,043	0,035	1,149	1,233

Fonte: Este trabalho

Triterpenos pentacíclicos metil éteres - PTMEs

Cinco compostos foram identificados como triterpenos pentacíclicos metil éter (PTME). As características principais destes compostos são sumarizadas na Tabela 23. Os PTME encontrados neste trabalho apresentam massa molecular de 440 *uma* e fórmula molecular de $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}$. São comumente observados os fragmentos m/z 408 $[(M-32)^+]$ e m/z $[(M-15)-32^+]$ que representam a perda de um grupo metoxi na forma de metanol (CH_3OH) durante a fragmentação (BRYCE et al., 1967; JACOB et al., 2005).

Compostos 1, 2 e 3

Intensos fragmentos m/z 218, 203/204, e 189, típicos da clivagem do anel C devido ao rearranjo retro-Diels Alder (DJERASSI et al., 1962; BUDZIKIEWICZ et al., 1962, JACOB et al., 2005) foram encontrados nestes compostos caracterizados como PTMEs derivados dos oleananos e ursanos.

Para o composto **1** também foram encontrados íons m/z 316, 301,284 e 269, característicos do taraxen-14-en - 3b-ol ME (sawamilletin ou crusgaline, BRYCE et al., 1967a, e JACOB et al., 2005). Após a comparação entre os tempos de retenção e do espectro de massa do padrão e da molécula em questão, o composto **1** foi identificado como e do padrão, esta foi identificada como taraxen-14-en - 3b-ol ME (crusgaline).

Através da injeção do padrão autêntico o composto **3** foi identificado como olean 12-en-3 α -ol ME (β -amyrin). Devido ausência de padrão, mas de acordo com a semelhança espectral (BRYCE et al., 1967 e JACOB et al., 2005) sugerimos a identificação do composto **2** como Urs-12-en-3 β -ol ME.

Composto **4**

O espectro de massa deste composto é dominado por forte dublete a m/z 261 e 229. Não foi detectado nenhum fragmento indicativo da perda do grupamento isopropil (íon m/z 408). De acordo com esta evidência e segundo Nashimoto et al., 1968; Bryce et al., 1967b, e Jacob et al., 2005 o composto **5** foi identificado como bauer-7-en-3 β -ol ME.

TABELA 23: LISTA DOS PTMES APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSA MOLECULAR E DADOS DE MASSA ESPECTRAL

n pico	tR	Identificação	MM	íons mais característicos
1	38,41	Taraxen-14-en - 3b-ol ME	440	425, 408, 393, 355, 316, 301, 284, 269, 218, 204 (100), 189, 175, 159
2	38,53	Urs-12-en-3b-ol ME	440	425, 408, 393, 355, 255, 243, 229, 218 (100), 203, 189, 175, 161
3	38,63	Olean 12-en-3a-ol ME	440	425, 408, 393, 323, 257, 243, 229, 218, 204, 189 (100), 177, 161
4	39,49	Bauer-7-en-3b-ol ME	440	425, 408, 393, 273, 261(100), 255, 241, 229, 215, 201, 189, 175, 163
5	40,43	Fern-9(11)-en-3b-ol ME	440	425, 408, 393, 365, 355, 323, 287, 273(100), 261, 255, 241, 229, 215, 201, 189, 175, 159

Legenda: tR = tempo de retenção,

ME = metil éter, MM = massa molecular,

(a) sawamilletin ou crusgaline, (b) isosawamilletin ou β -amyryn ME, (c) arundine, (d) cylindrine

Compostos em negrito identificados com padrões autênticos.

A identificação de outros compostos foi feita através da comparação com Jacob et al., 2005.

Fonte: Este trabalho

Compostos 5

Possui como íons dominantes m/z 393, 287, 273, 255, 241. O íon 273 $[M-167]^+$ é típico de D:C ou E:C encontrados em triterpenos como o arborane, fernane, bauereame e multiflorane. Pela perda do fragmento CH_3OH é produzido o íon 241. Um fragmento menor m/z 365 pode ser atribuído a perda do grupamento isopropil do fragmento 408 $[(M-32)^+]$. Desta forma o composto **5** foi identificado como D:C ou E:C fiedo triterpenos metil éteres com um grupo isopropil no anel E com dupla ligação nos carbonos de posição $\Delta^{9(11)}$ e Δ^8 (NISHIMOTO et al., 1968, BRYCE et al, 1967a e JACOB et al., 2005). Por comparação de seu tempo de retenção e massa espectral do padrão autêntico o composto **5** foi identificado como Fern-9(11)-en-3b-ol ME.

- Fase I (268 a 200 cm) – Fase representada por duas amostras localizadas a 212 e 240 cm. A amostra a 240 cm possui 0,017 $\mu\text{g/g}$ de PTMEs, onde praticamente toda concentração é derivada da aroundoine (composto **5**). A amostra a 212 cm apresenta o triplo da concentração de PTME que a amostra anterior e uma distribuição mais variada. São encontrados urs-12-en-3b-ol ME, bauer-7-en-3b-ol ME e Fern-9(11)-en-3b-ol ME (aroundoine) em quantidades semelhantes (0,018; 0,018 e 0,017 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, Tabela 24).
- Fase II (200 a 158 cm) – Fase representada pela amostra 196 cm. Esta amostra apresentou o maior valor de PTME de todas as amostras analisadas (0,182 $\mu\text{g/g}$, Tabela18). Esta amostra apresentou em sua distribuição de PTMEs o bauer-7-em-3b-ol ME (composto **4**) como majoritário (0,108 $\mu\text{g/g}$).
- Fase III (158 a 123 cm) – Fase caracterizada pelos menores valores de PTMEs encontrados. Somente a amostra mais próxima a base (240 cm) apresentou menores valores de concentração de PTME. Todas as amostras analisadas (4 amostras) apresentaram como composto principal o bauer-7-em-3b-ol ME (composto **4**). Durante esta fase todas as amostras apresentaram valores de Fern-9(11)-en-3b-ol ME (aroundoine) nulos.

TABELA 24: DESCRIÇÃO DE PTMES EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14.

		(1) Taraxen-14-en - 3b-ol ME	(2) Urs-12-en-3b-ol ME	(3) Olean 12-en-3a-ol ME (b amirin ME)	(4) Bauer-7-en-3b-ol ME	(5) Fern-9(11)-en-3b-ol ME (arundoine)	Total PTME
	tR	38,41	38,53	38,63	39,49	40,43	
	prof (cm)						
Fase V	10	0,008	0,007	0,005	0,083	0,054	0,157
Fase IV	50	0,010	0,003	0,022	0,030	0,006	0,071
	96	0,001	0,003	0,001	0,017	0,004	0,026
Fase III	124	0,000	0,001	0,000	0,022	0,000	0,023
	132	0,001	0,001	0,002	0,010	0,000	0,014
	140	0,002	0,002	0,004	0,013	0,000	0,021
	150	0,002	0,002	0,004	0,028	0,000	0,036
Fase II	196	0,002	0,041	0,000	0,108	0,031	0,182
Fase I	212	0,002	0,018	0,000	0,018	0,017	0,055
	240	0,002	0,005	0,000	0,000	0,011	0,017

Legenda: Total PTME = compostos 1+2+3+4+5; Numeração dos compostos de acordo com a tabela 14
tR = tempo de retenção

Fonte: Este trabalho

- Fase IV (123 a 33 cm) – Fase caracterizada pelo aumento dos valores de PTME em direção ao topo do testemunho. A amostra localizada a 96 cm apresenta o bauer-7-em-3b-ol ME (composto **4**) como seu componente principal. A amostra localizada a 50 cm apresenta o dobro do valor de PTMEs total que a amostra anterior e os compostos olean- 12-en-3a-ol ME (b amirin ME, composto **3**) e bauer-7-em-3b-ol ME (composto **4**) como constituintes principais.
- Fase V (33 a 0 cm) – Fase representada pela amostra localizada a 10 cm. Esta amostra apresenta o segundo maior valor do total de PTMEs (0,157 µg/g) encontrado dentre as amostras analisadas. Pode-se observar a maior distribuição dos compostos bauer-7-em-3b-ol ME e Fern-9(11)-en-3b-ol ME (**4** e **5** respectivamente).

Este testemunho apresentou baixos valores de PTME e o bauer-7-em-3b-ol ME (composto **4**) destacou-se em abrangência em todas as amostras analisadas. Desta forma a correlação entre seus valores alcança 0,947 (Figura 56).

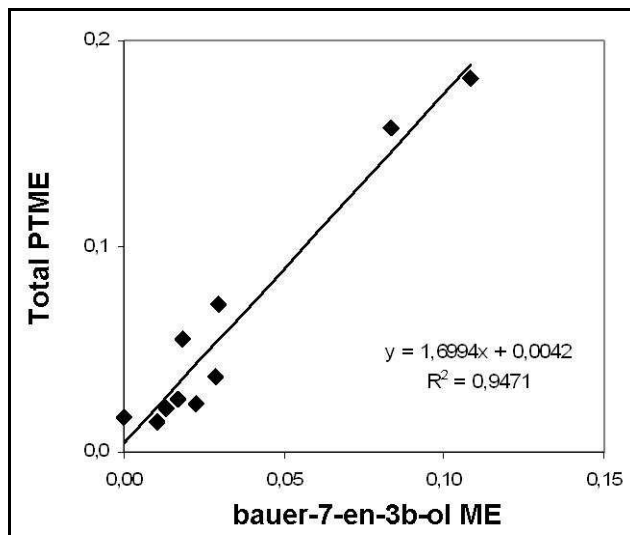


FIGURA 56: Correlação entre os valores de PTME e bauer-7-em-3b-ol ME para o testemunho TA14.

Hopanos

Nove compostos foram identificados como Hopanos. As características principais destes compostos são sumarizadas na Tabela 25. Foi observada a ocorrência dos hopanos de cadeia carbônica C27, C29, C30 e C31. A identificação dos hopanos foi feita de acordo com a comparação da ordem de saída, tempos de retenção, relação m/z dos fragmentos mais abundantes e da literatura (PEARSON e OBAJE, 1999 e JACOB et al., 2004).

- Fase I (268 a 200 cm) – Fase representada pelas amostras a 240 e 212 cm que apresentam comportamento e valores totais de Hopanos similares (0,95 e 1,03 $\mu\text{g/g}$ sedimento, Tabela 25). A amostra a 240 cm apresentou maior concentração de 17β trisnorhopano (composto **2**) seguido pelo 17β , 21β norhopano (composto **6**, 0,30 e 0,26 $\mu\text{g/g}$ respectivamente). A mostra 212 cm apresentou maior concentração de 17α , 21β homohopano (composto **7**) seguido pelo 17β , 21β norhopano e 17β trisnorhopano (compostos **6** e **2** respectivamente).

TABELA 25: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE HOPANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14

n pico	tR		Identificação	Massa Molecular	Fórmula Molecular	Íons mais característicos
1	34,27	C27	17 α trisnorhopano	370	C ₂₇ H ₄₆	191, 149, 161
2	34,77	C27	17 β trisnorhopano	370	C ₂₇ H ₄₆	191, 177, 205
3	36,05	C29	17 α , 21 β norhopano	398	C ₂₉ H ₅₀	191, 205, 177
4	36,69	C29	17 β , 21 α norhopano	398	C ₂₉ H ₅₀	177, 191, 205
5	37,15	C30	17 α , 21 β hopano	412	C ₃₀ H ₅₂	177, 191, 163
6	37,62	C29	17 β , 21 β norhopano	398	C ₂₉ H ₅₀	191, 205, 177
7	38,57	C31	17 α , 21 β homohopano	426	C ₃₁ H ₅₄	191, 205, 149
8	38,98	C30	17 β , 21 β hopano	412	C ₃₀ H ₅₂	191, 205, 149
9	40,59	C31	17 α , 21 β hopano	426	C ₃₁ H ₅₄	191, 205, 149

Fonte: Este trabalho

- Fase II (200 a 158 cm) – Fase representada pela amostra a 196 cm que apresentou um aumento do total de hopanos em relação as amostras da fase anterior (1,79 $\mu\text{g/g}$, Figura 57). Dentre os hopanos quantificados o 17 α , 21 β homohopano (composto **7**) apresenta maior distribuição seguido pelo 17 β , 21 β norhopano (composto **6**) e pelo 17 α trisnorhopano valor (0,47; 0,39 e 0,29 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, Tabela 26).
- Fase III (158 a 123 cm) – Fase caracterizada pelo forte decréscimo dos valores de hopanos totais para as quatro amostras analisadas. Em todas as amostras desta fase foi observada maior distribuição dos compostos 17 β , 21 β norhopano, 17 β , 21 β hopano e 17 α trisnorhopano respectivamente.
- Fase IV (33 a 123 cm) – Fase caracterizada pelo aumento dos valores dos hopanos totais em direção ao topo do testemunho (Figura 57). No que tange a sua distribuição, a Fase IV apresenta-se de forma similar a Fase III, de maior distribuição dos compostos 17 β , 21 β norhopano, 17 β , 21 β hopano e 17 α trisnorhopano respectivamente.

TABELA 26: DESCRIÇÃO DE HOPANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14

		(1) 17 α trisnorhopano	(2) 17 β trisnorhopano	(3) 17 α , 21 β norhopano	(4) 17 β , 21 α norhopano	(5) 17 α , 21 β hopano	(6) 17 β , 21 β norhopano	(7) 17 α , 21 β homohopano	(8) 17 β , 21 β hopano	(9) 17 β , 21 β homohopano	Total Hopanos
		C27	C27	C29	C29	C30	C29	C31	C30	C31	
	tR	34,27	34,78	36,07	36,7	37,15	37,63	38,58	39,00	40,56	
	prof. (cm)										$\mu\text{g/g}$
Fase V	10	0,01	0,28	0,01	0,02	0,00	0,52	0,01	0,07	0,06	0,99
Fase IV	50	0,01	0,07	0,04	0,04	0,01	0,27	0,01	0,12	0,02	0,59
	96	0,00	0,05	0,03	0,01	0,01	0,05	0,00	0,06	0,00	0,22
Fase III	124	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	0,11
	132	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,02	0,01	0,12
	140	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,05	0,00	0,02	0,01	0,11
	150	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,06	0,00	0,03	0,01	0,17
Fase II	196	0,07	0,29	0,12	0,11	0,02	0,39	0,47	0,19	0,14	1,79
Fase I	212	0,04	0,23	0,02	0,04	0,01	0,25	0,27	0,09	0,08	1,03
	240	0,05	0,30	0,04	0,05	0,01	0,26	0,10	0,09	0,05	0,95

Fonte: Este trabalho

- Fase I (0 a 33 cm) – Fase representada pela amostra localizada a 10 cm. Esta amostra apresentou maior valor de hopanos totais se comparada com as amostras da fase precedente (0,99 $\mu\text{g/g}$). Foi observada maior distribuição dos valores de 17 β , 21 β norhopano seguido por 17 β trisnorhopano (compostos **6** e **2** respectivamente).

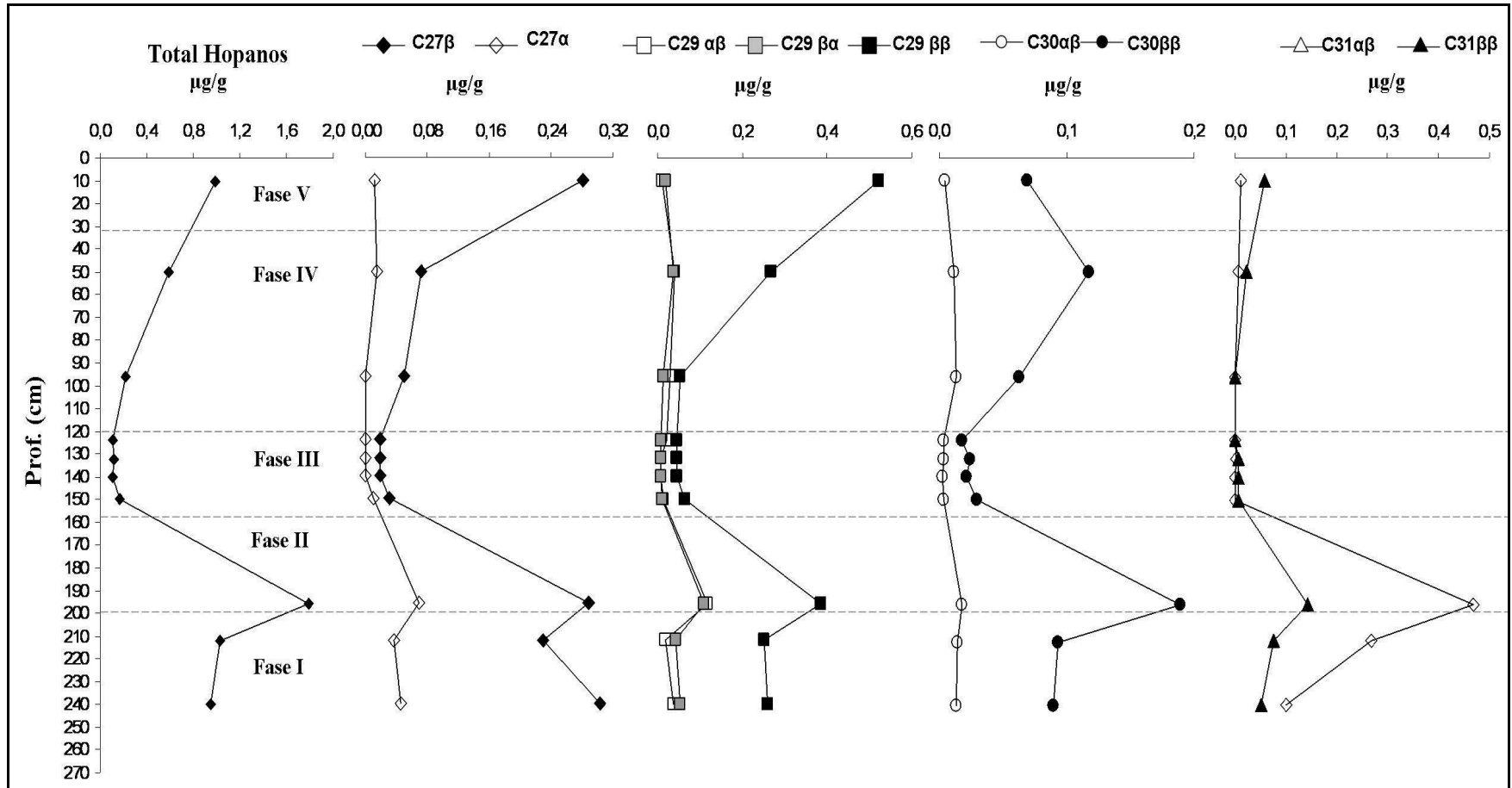


FIGURA 57: Perfil do Total dos Hopanos em µg/g de sedimento e os homólogos C27, C29, C30 e C31 no testemunho TA14.

Triterpenos Aromáticos

Nove compostos foram quantificados como triterpenos aromáticos. Suas características principais foram sumarizadas na tabela 27. Os compostos foram identificados de acordo com Stout, 1992, a partir de sua hipotética via de diagênese. Compostos do tipo α -Amyrin sofrem progressiva aromatização enquanto os compostos de tipo β -Amyrin apresentam a perda do anel A seguida da aromatização.

TABELA 27: LISTA DOS TRITERPENOS AROMÁTICOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, QUANTIFICADOS NO TESTEMUNHO TA14

n pico	tR	m/z	MM	Via diagênese	Tentativa de Identificação
1	28,29	156+172+308	308	β amyryn	A(14)
2	35,91	199+211+363	378	α amyryn	desconhecido
3	36,77	145+157+172	378	α amyryn	desconhecido
4	37,52	235+249+179	360	α amyryn	desconhecido
5	37,86	218+342+231	342	α amyryn	B(XIII)
6	38,04	257+342+242	342	α amyryn	A(39, 40 ou 42)
7	38,19	257+342+243	342	α amyryn	A(39, 40 ou 42)
8	38,52	342+327+313	342	α amyryn	A(39, 40, 42 ou 43)
9	39,70	295+324+280	324	α amyryn	B(51)

Legenda: tR = tempo de retenção; m/z = razão carga/massa; massa molecular;

A – Stout,1992; B- Hazai et al., 1986.

Fonte: Este trabalho

- Fase I (268 a 200 cm) – Fase representada por duas amostras que apresentam valores totais de triterpenos aromáticos similares (2,535 e 2,540 $\mu\text{g/g}$ de sedimento, Tabela 28).
- Fase II (200 a 158 cm) - Representada por única amostra a 196 cm. Esta amostra apresentou altíssimo valor de triterpenos aromáticos (76,224 $\mu\text{g/g}$), onde 99,68% deste material é composto de triterpenos provenientes da rota de degradação da α -Amyrine (RD α -Amyrine).
- Fase III (158 a 123 cm) – Fase representada por quatro amostras que apresentam valores extremamente baixos de triterpenos aromáticos (de 0,028 a 0,044 $\mu\text{g/g}$), onde 100% deste material são provenientes da rota de degradação da α -Amyrine (RD α -Amyrine).
- Fase II (123 a 33 cm) – Fase caracterizada por baixos triterpenos aromáticos, porém com tendência a aumento em direção ao topo do testemunho. A amostra a 50 cm apresenta o maior percentual de compostos derivados da rota de degradação da β -Amyrine (9,95%).

- Fase V (33 a 0 cm) – Fase representada pela amostra localizada a 10 cm. Esta amostra apresentou um aumento do valor de triterpenos aromáticos em relação a fase precedente (0,067 µg/g) onde 100% deste material são provenientes da rota de degradação da α -Amyrine (RD α -Amyrine).

TABELA 28: DESCRIÇÃO DOS TRITERPENOS AROMÁTICOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO TA14

	Prof. (cm)	Total Triterpenos Aromáticos	RD α -Amyrin	RD β -Amyrin	RD α -Amyrin (%)	RD β -Amyrin (%)
Fase V	10	0,067	0,067	0,000	100,00	0,00
Fase IV	50	0,035	0,032	0,004	90,05	9,95
	96	0,023	0,023	0,000	100,00	0,00
Fase III	124	0,028	0,028	0,000	100,00	0,00
	132	0,044	0,044	0,000	100,00	0,00
	140	0,040	0,040	0,000	100,00	0,00
	150	0,029	0,029	0,000	100,00	0,00
Fase II	196	76,224	76,120	0,104	99,86	0,14
Fase I	212	2,535	2,511	0,025	99,03	0,97
	240	2,540	2,534	0,006	99,78	0,22

Legenda: RD = rota de diagênese sugerida por Stout, 1992. Fonte: Este trabalho

4.3 DISCUSSÃO - VÁRZEA DO LAGO GRANDE CURUAI

Os resultados sedimentológicos, estratigráficos, de geoquímica elementar e os biomarcadores orgânicos permitiram distinguir cinco fases. Estas fases serão descritas no que diz respeito variabilidade da composição do sedimento depositado. A matriz mineral do sedimento possui origem do rio Amazonas que influencia diretamente a deposição, uma vez que transporta alta carga de minerais. A matéria orgânica depositada apresenta predominantemente características da vegetação do entorno do lago e do fitoplâncton.

4.3.1 Sedimentação recente

O testemunho TA11 possui aproximadamente 100 anos. Em sua base são observados valores de TOC (%) que variam entre 2 e 0,5% e razão C/N que apresenta tendência de diminuição em direção ao topo do testemunho. O aumento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ juntamente com o aumento da razão C/V indica aumento da MO de origem macrofítica na região. Porém, mesmo durante este evento os valores da razão S/V apresentam-se maiores.

Durante a Fase II os valores de TOC (%) e Norg diminuem em relação à fase precedente e permanecem constantes. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentam diminuição e os $\delta^{15}\text{N}$

apresenta aumento sugerindo um possível aumento do material de origem fitoplanctônica devido ao aumento do nível do lago. Os valores da razão (Ad/Al)_v indicam alta degradação da matéria orgânica onde os valores variam de 0,22 a 4,36.

A Fase III é marcada pela volta da variabilidade dos valores de TOC (%) e dos valores de C/N. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ aumentam em direção ao topo sugerindo a presença de uma vegetação do tipo C3, porém é observado comportamento contrário de fenóis da lignina. Também é observado o aumento dos valores de lignina em relação com as fases precedentes, com maiores valores da razão S/V em relação à razão C/V. Este fato indica maior entrada de matéria orgânica ligno-celulósica transportada pelo amazonas para dentro da várzea, embora os valores de $\delta^{13}\text{C}$ não corroborem com esta afirmação.

A Fase IV apresenta menor variabilidade dos valores de TOC(%). Os valores de lignina apresentam-se baixos, mais uma vez os valores da razão S/V são mais altos que da razão C/V. Durante todo o perfil os valores da razão S/V apresentam maior concentração indicando maior característica de origem de vegetais terrestre lignificados possivelmente transportada pelo amazonas.

4.3.2 Sedimentação pretérita

4.3.2.1 5700 a 5100 anos cal AP (270 a 200 cm)

O diagrama da razão C/N e valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentada na Figura 58 agrupa todas as amostras deste período no círculo em azul (1), confirmando origem terrestre do material orgânico depositado. Os baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ indicam provavelmente material terrestre é do tipo C3. A petrografia da matéria orgânica confirma a origem terrestre de parcialmente bem preservação devido forte presença de material ligno-celulósico gelificado, assim como os valores de IH (Figura 59) e o alto índice CPI (Figura 60). O CPI é a medida do estágio de degradação da MO estimado por Bray e Evans em 1961. Altos valores, como o encontrado neste período, entre 3 e 10 apresentam características terrígenas de boa preservação (HOLLERBACH,1985 e KNIES, 2005). Foram encontrados altos valores de triterpenos aromáticos de rota de degradação α Amyrin (pouco transportado) e de $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ hopanos que se caracterizam como os mais estáveis (Figura 60).

Durante este período todos estes resultados revelam que a matéria orgânica sedimentada é proveniente de vegetação tipo C3, depositada “*in loco*”. A dominância do material ligno-celulósico gelificado sugere a existência neste período de vegetação do tipo floresta inundada na região. Baseado no sistema atual, considerando por hipótese a ausência

de variação na topografia (tectônica) durante o Holoceno, sugere-se que a altura da coluna d'água durante este período era mais baixa do que o nível atual, que segundo Barbosa et al., 2006 chega a medir 5,5 metros nos períodos de cheia nos dias atuais.

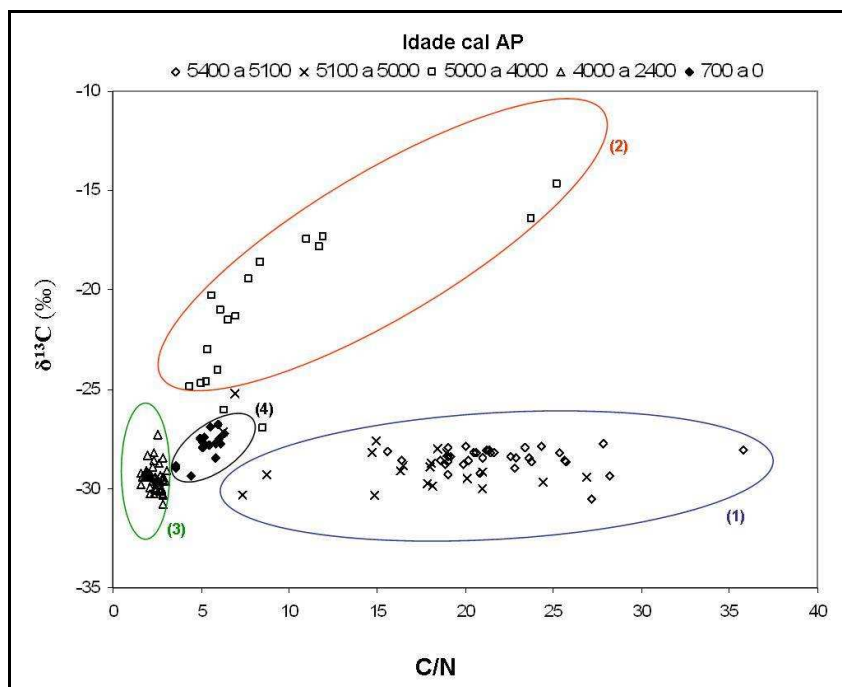


Figura 58: Correlação entre os valores da razão C/N e os isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) divididos em quatro grupos, em função das fases pré estabelecidas do testemunho TA14.

4.3.2.2 5100 a 5000 anos cal AP (200 a 160 cm)

Durante este período a taxa de sedimentação aumenta, indicando maior influência do rio Amazonas, que aumenta o transporte e a deposição de material mineral no lago Santa Nina em relação ao período anterior, também foi observado forte diminuição dos valores de TOC (%). A matéria orgânica apresenta boa preservação, condição atestada pelos altos valores de IH e alto valor de CPI. O diagrama da razão C/N e dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ mostram que as amostras deste período estão dentro do grupo 1, porém, deslocadas à esquerda onde os valores da razão C/N são menores. Estes resultados e a presença dos n-alcanos de origem fitoplanctônica em maior distribuição durante este período sugerem aumento da produtividade devido a uma subida do nível do lago causada por enchentes mais fortes.

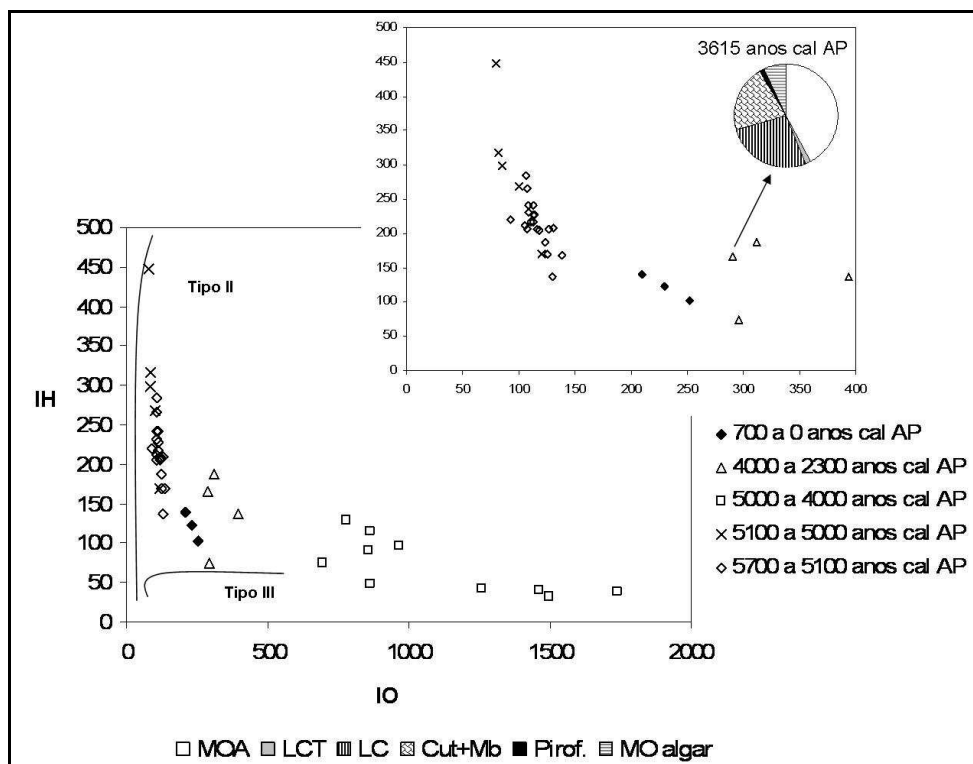


Figura 59: Diagrama de Van Krevelen e a distribuição dos fragmentos de MO observados para 3615 anos cal AP em gráfico pizza.

Legenda: Tipo II – característica algar; Tipo III – característica terrestre; MOA = matéria orgânica amorfa; LCT = MO ligno-celulósica translúcida; LC = MO ligno-celulósica; Cut+ Mb = cutículas e membranas; pirof = pirofusinita; MO algar = matéria orgânica algar

4.3.2.3 5000 a 4000 anos cal AP (160 a 123 cm)

Durante este período foram observados baixos valores de TOC (%) e baixíssimos valores de CPI. Valores de CPI próximos de 1, como os encontrados são descritos por Knies, 2005 como característicos de MO fortemente degradada. Porém, os valores da razão C/N e os baixos valores de Hopanos não indicam um ambiente propício para o desenvolvimento bacteriano. Neste período, nenhuma das classes de triterpenos pentacíclicos analisadas apresentou-se em altas concentrações. Este comportamento pode ter sido causado pelos baixos valores de TOC (%) aliados a forte degradação do material orgânico encontrado.

Os altos valores de IO e de $\delta^{13}\text{C}$ mostrados nas Figuras 58 e 59 podem induzir a uma interpretação precipitada de sucessão vegetal devido ao estabelecimento de um clima seco. Valores extremamente altos como os apresentados não indicam mudança de fonte, mas sim a presença de carbonato na matriz mineral. Marchand et al, 2008, Disnar et al., 2003 e Jacob, 2003 mostram que este sinal anômalo de Rock-Eval é resultante da liberação do CO_2 em baixas temperaturas (450°C) proveniente do carbonato, que apresenta baixa estabilidade.

Segundo Marchand et al., 2008 num ambiente anóxico com disponibilidade de metais, a matéria orgânica ao se degradar propicia a formação de carbonato. Oliveira, 2008, verificou altos valores de $\delta^{13}\text{C}$ no carbono inorgânico dissolvido (CID) nos lagos Várzea do Lago Grande Curuai.

Cardoso, 2004 observou na Lagoa do Caçó formação de siderita após uma fase de altos valores de IH. Fases de IH elevado possuem baixa demanda de oxigênio deixando o ferro na sua forma reduzida (Fe^{2+}), dissolvido na água. Na Fase seguinte, de acordo com a queda dos valores de IH o sistema começa a possuir condições oxidantes favoráveis para a formação de siderita. Cardoso destaca que a formação de siderita é dependente da concentração de Fe que aporta na lagoa, mas também do tempo de residência da água no sistema. Os baixíssimos valores de PTMEs (biomarcadores de gramíneas) observados durante este período é um outro dado que não corrobora a interpretação de mudança na composição vegetal e desenvolvimento de gramíneas. Sugerimos que durante este período a coluna d'água manteve-se estável, óxica com elevado tempo de residência promovendo a precipitação de carbonato.

4.3.2.4 4000 a 2300 anos cal AP (123 a 34 cm)

Neste período são observadas mudanças nas características ambientais no Lago Santa Ninha. Os valores de TOC (%) e da razão c/N mantêm-se muito baixos. Durante toda esta fase. Os baixos da razão C/N (~3) podem indicar um ambiente degradado, propício para o desenvolvimento de bactérias. O aumento dos valores de Hopanos e os baixos valores de CPI corroboram a informação precedente. Lâminas de palinofácies indicam o aumento da degradação do material orgânico em sedimentos menos profundos dentro desta fase.

Foi observado o aumento dos valores de PTMEs, marcadores de gramíneas, e o aumento da pirofusinita (%) sugerindo a presença de um período mais seco com o possível aumento de eventos de queimadas na região.

4.3.2.5 2300 a 700 anos cal AP (hiato – 34 cm)

Evento caracterizado pela ausência de sedimentação num período de aproximadamente 1600 anos.

4.3.2.6 700 anos cal AP aos dias atuais (33 a 0 cm)

Período marcado pela volta da sedimentação lacustre onde os valores de TOC (%) são baixos. A correlação entre a razão C/N e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ agrupa as amostras deste período separadamente do período precedente devido aos maiores valores da razão C/N. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ maiores que os valores encontrados na base do perfil (Figura 60) também indicam diferença entre estes períodos. O alto valor de CPI e as lâminas de palinofácies, com aproximadamente 50% de material figurado atestam boa preservação da matéria orgânica. Como descrito por Moreira (2008) e Amorim (2007), estes dados sugerem a presença de algas lacustres, refletindo alta atividade fitoplactônica, como encontrado em sedimentos superficiais do Lago Santa Nina.

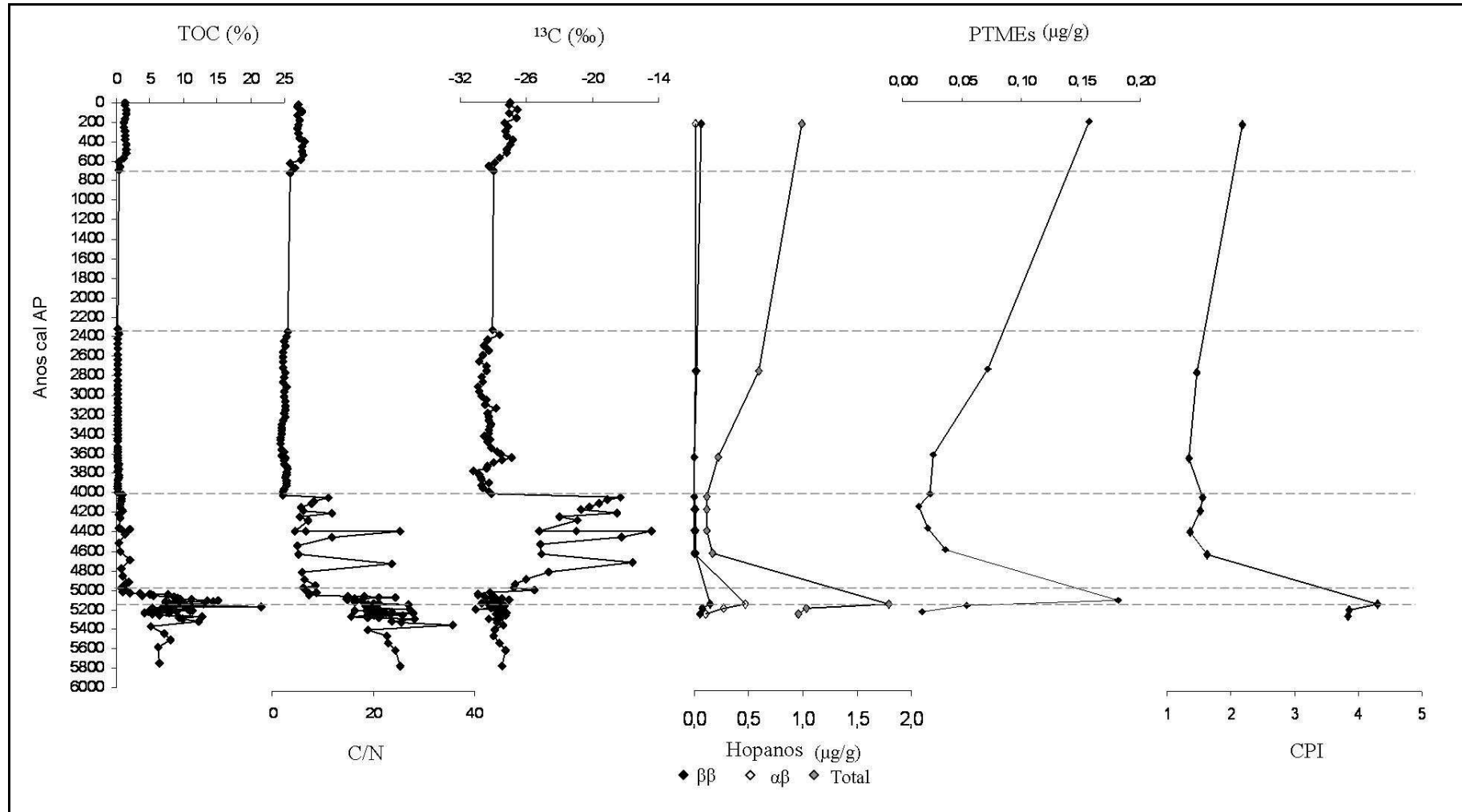


Figura 60: Distribuição em função da idade cal AP de TOC (%), razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$ (‰), total de hopanos e as formas $\beta\beta$ e $\alpha\beta$ do Hopano C31 em $\mu\text{g/g}$, Total de PTMEs em $\mu\text{g/g}$ e o índice preferencial de carbono - CPI.

Legenda: PTME = Total de triterpenos pentacíclicos metil éter; $\text{CPI} = 2(\text{ímpares C23 a C31}) / (\text{pares C22 a C30} + \text{pares C24 a C32})$

5 LAGOA DO BOQUEIRÃO

Neste capítulo serão descritos em sub-capítulos a área de estudo, os resultados e a discussão. A conclusão será feita de num capítulo a parte que englobara as duas áreas de estudo reunidas neste trabalho.

5.1 ÁREA DE ESTUDO

A Lagoa do Boqueirão é um lago de água doce situado no curso médio do Rio Boqueirão no Estado do Rio Grande do Norte (RN), nas coordenadas $35^{\circ}30' - 35^{\circ}40' W$ e $5^{\circ}10' - 5^{\circ}20' S$ a aproximadamente 10 km da cidade de Touros (Figura 61). A bacia ocupa uma superfície de $250,5 \text{ km}^2$, correspondendo a cerca de 0,5% do território estadual (Secretaria de Recursos Hídricos, UEGP, 2001). A lagoa apresenta orientação NE-SW e possui cerca de 6 Km de extensão, largura média de 200 m e profundidade máxima em torno de 10 m. A bacia hidrográfica do rio Boqueirão localiza-se, quase que exclusivamente, no município de Touros, no extremo nordeste do Estado. Somente uma pequena porção desta bacia, no curso superior do rio, pertence ao município de Pureza.

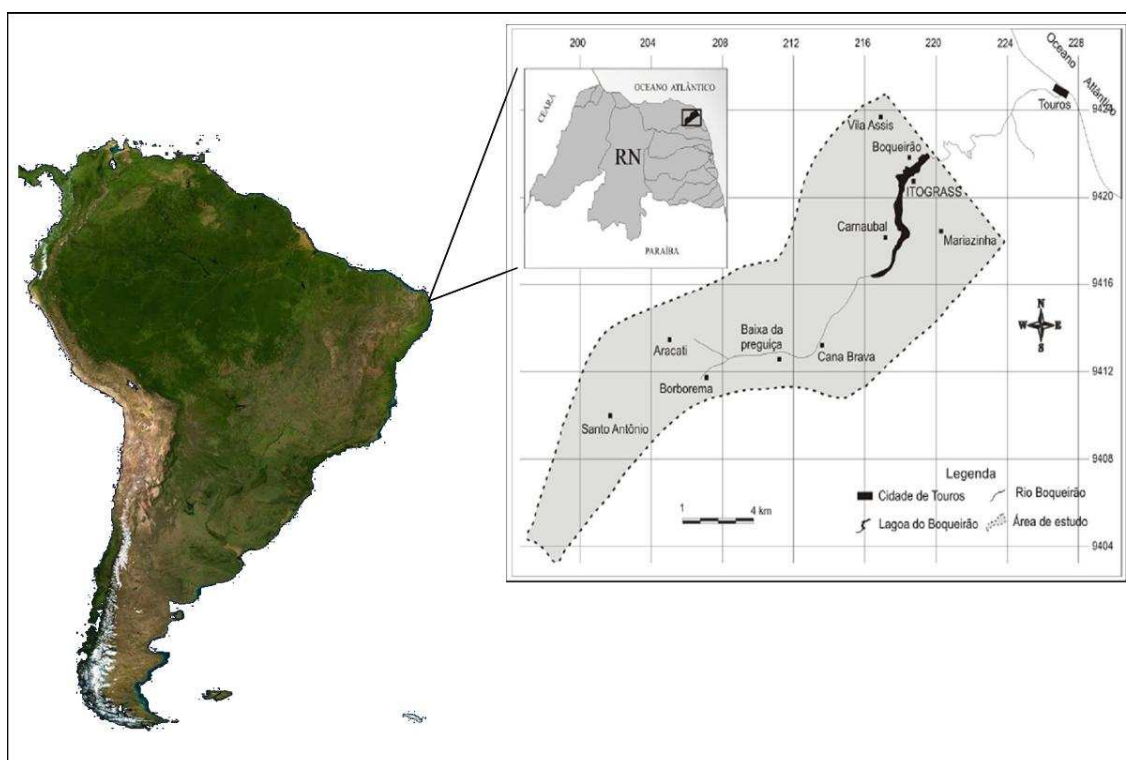


FIGURA 61: Área de estudo – Lagoa do Boqueirão, adaptada de MELO et al., 2006.

5.2 CLIMA

Na região da Lagoa do Boqueirão as variações climáticas anuais estão associadas às mudanças sazonais da zona de convergência intertropical (ZCIT) e às monções de verão (Figura 62), que são responsáveis por grande parte das precipitações de verão nesta região (CLIVAR, 1998). Sua posição e tempo de permanência sobre a região resultarão em períodos úmidos e secos. ZCIT é uma área de convecção relativamente fina, bem definida sobre o oceano Atlântico, que conecta duas regiões de convecção continental, no nosso caso, África e América do Sul.

No que diz respeito à variabilidade interanual, em anos chuvosos a ZCIT localiza-se ligeiramente mais a sul de sua posição climatológica sobre a parte norte da região nordeste. Considera-se que sua permanência por mais ou por menos tempo em torno de sua posição mais a sul seja o fator preponderante na determinação da qualidade da estação chuvosa desta região (MARENGO e HASTENRATH 1993, NOBRE e SHUKLA, 1996).

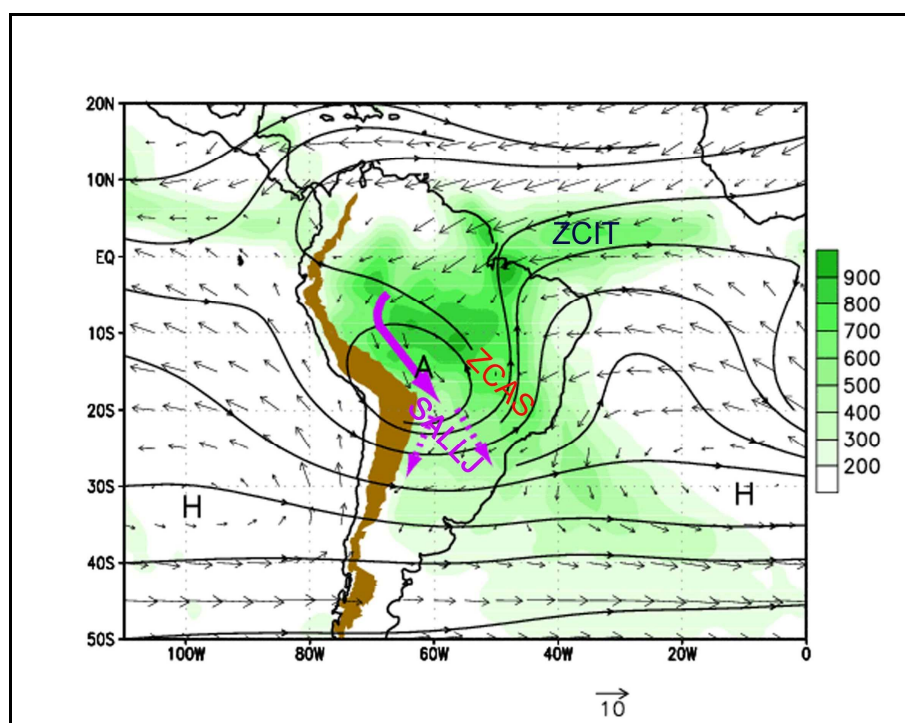


FIGURA 62: Zona de Convergência Inter Tropical (ZCIT) e feições da monção Sulamericana no verão: Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) e jato de baixo nível da América do Sul (sallj).
Modificado de Nogues-paegle et al., submetido

Este processo é mantido pelas características da circulação atmosférica e oceânica de forma que os anos chuvosos são associados ao fortalecimento do anticiclone subtropical do Atlântico Norte e o simultâneo enfraquecimento do Anticiclone do Atlântico Sul, associados às anomalias positivas de temperatura da superfície marinha (TSM) no Atlântico Sul tropical

e negativas no Atlântico Norte tropical. Desta forma, tais características podem ser consideradas as principais responsáveis pelo prolongamento da estação chuvosa, enquanto os anos de persistência de condições de estiagem são atribuídos a padrões opostos (NOBRE e SHUKLA, 1996).

Além do ciclo estacionário, o clima na região apresenta uma série de modificações interanuais geralmente associadas ao fenômeno El Niño. Conceitualmente, o fenômeno El Niño caracteriza-se pelo aquecimento das águas superficiais do setor centro-oeste do Oceano Pacífico, predominantemente na franja equatorial. Segundo a FUNCEME (Fundação de Meteorologia do Ceará), as principais anomalias climáticas observadas na região Nordeste associadas à presença do El Niño são:

→ Seca ou períodos de estiagem durante o quadrimestre de fevereiro-maio no setor norte do Nordeste (centro-oeste do Estado do Piauí, Estado de Ceará, centro-oeste dos estados do Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco), norte do Estado de Bahia e extremo nordeste dos estados de Sergipe e Alagoas.

O fenômeno inverso é denominado La Niña, que se caracteriza pelo resfriamento das águas na franja equatorial do Oceano Pacífico. É importante destacar que a magnitude das anomalias negativas de temperatura na superfície do mar observadas durante este episódio é menor que a das anomalias positivas observadas nos episódios do El Niño. Nos anos de La Niña, persiste um forte movimento ascendente (formação de nuvens e presença de chuvas) no setor centro-oeste do Oceano Pacífico, principalmente na região da Indonésia e setores norte/nordeste da Austrália e um fortalecimento do movimento de descenso na parte centro-oeste da bacia oceânica, em particular na costa oeste da América do Sul. Este fenômeno impede a formação de nuvens e causa pouca chuva nesta região (MARENGO, 2006).

De acordo com o relatório de 2001 da Secretaria Regional de Recursos Hídricos, a apesar das características do clima do Nordeste o enquadrar como semi-árido, ao longo da faixa litorânea verifica-se uma tendência à caracterização de condições úmidas a semi-úmidas, definindo uma climatologia litorânea úmida, onde domina a atuação da massa tropical atlântica, produzindo características de clima quente e chuvoso. As precipitações médias anuais na região variam de 1.100 mm, na faixa litorânea, a 700 mm nas nascentes do rio, com as isoietas decrescendo paralelamente à costa (Figura 63).

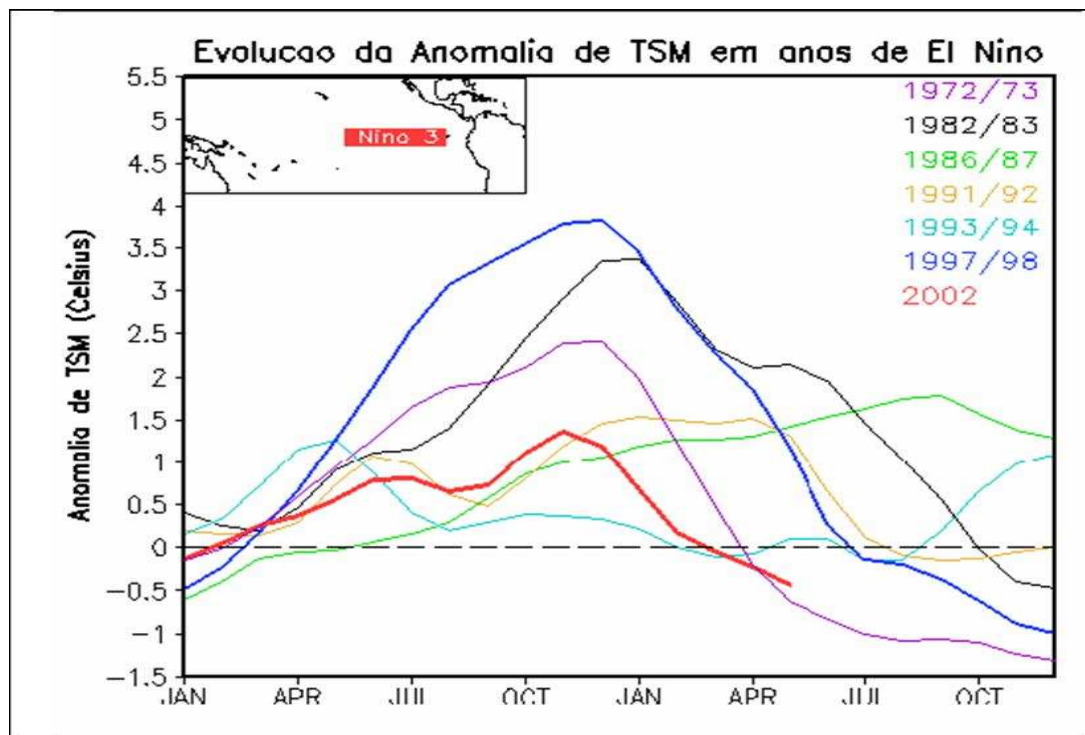


FIGURA 63: Evolução da temperatura em anos de El Niño. (Estudo de quantificação da oferta hídrica da lagoa do Boqueirão, 2001)

De acordo com a classificação de Köppen, o clima dominante na bacia é do tipo As', ou seja, um clima tropical chuvoso, com verão seco e estação chuvosa se atrasando para o outono.

5.3 VEGETAÇÃO

Atualmente a cobertura vegetal da área é uma combinação de plantas cultivadas com uma pequena regeneração da vegetação natural (CUNHA, 1982). A vegetação da área em estudo apresenta-se bastante descaracterizada em conformidade com o ambiente, em razão da perda da cobertura florestal natural.

De acordo com o relatório produzido no ano de 2001 pela Secretaria de Estado dos Recursos Hídricos/RN em termos de cobertura dos solos, a maior parte da bacia, ca. 39% estão ocupados pela agricultura intensiva, em especial o cultivo de grama e frutas, que substituiu as vegetações originais, formadas por campo cerrado com elementos de caatinga aberta (Figura 64).

Classes de usos do solo	Área	
	Km ²	%
Caatinga arbórea	32,0	12,7
Restinga arbórea	13,9	5,5
Mata antropizada	18,7	7,5
Campo cerrado	82,3	32,9
Dunas/Areias	1,7	0,7
Agricultura	99,1	39,6
Lagoas e açudes	2,8	1,1
Total	250,5	100,0

FIGURA 64: Distribuição das classes de uso dos solos na bacia do rio Boqueirão. Fonte: SERHID, 2001.

A faixa litorânea do município de Natal - RN é dominada por grandes extensões de dunas de areia, sendo algumas nuas e outras revestidas com uma vegetação de porte variado. Os estratos herbáceos, representados por indivíduos que ficam fora do alcance do mar, localizam-se nas dunas interiores. A partir da zona de transição entre as ante-dunas e as dunas interiores, encontram-se plantas psamófitas, que são plantas perenes e conhecidas como boas fixadoras de dunas.

No pós-praia a diversidade de espécies e formas biológicas difere em relação aos outros habitats, sendo composta por plantas de porte com até 4 m. Muitas arbóreas utilizam como suporte as arbustivas e se fixam na região.

As dunas interiores à areia, com mobilidade muito diminuída, suportam uma vegetação de aspecto xerofítico. Esse tipo de vegetação sofre ação de degradação intensa, devido à retirada de areia para a construção civil.

Encontra-se também presente na área a vegetação de restinga, que se limita a uma faixa larga ou menos larga em diferentes pontos e é constituída de arvoretas e árvores como *Chrysobalanus icaco*, *Dalbergia hecatophyllum*, de mistura com plantas de pequeno porte, como uma orquídea terrestre (*Epidendron* sp) e grandes Bromeliaceae de folhas espinhosas, em rosetas *Neoglaziovia variegata*. Misturam-se outras xerófilas mais nítidas ainda, o *Cereus pernambuscensis*, uma das grandes Cactáceas e colunares, bem como certas árvores que avançam na restinga e são características da caatinga. Dentre essas espécies podemos fazer referência ao juazeiro (*Zyziphus joazeiro*), que é uma planta de copa densa e com altura entre 5 e 10 metros.

A vegetação antrópica está representada por espécies ornamentais, frutíferas e medicinais cultivadas em espaços públicos e privados. As espécies mais comuns são: coqueiro-da-baia (*Cocos nucifera*), mangueira (*Mangifera indica*) e gramíneas.

Em menor quantidade são encontradas: bananeira (*Musa sp*), goiabeira (*Psidium guajava*), jaqueira (*Artocarpus integrifolia*), frutapão (*Artocarpus communis*), sirigoela (*Spondias purpurea*), pitombeira (*Talisia esculenta*), sapotizeiro (*Achras sapota*). Algumas espécies nativas são também bem representadas, como o cajueiro (*Anacardium occidentale*), cajarana (*Simaba cuneata*), pau-d'arco-roxo (*Tabebuia serratifolia*), coité (*Crescentia cujete*), tamarineira (*Tamarindus indica*), azeitona-do-mato (*Syzygium jambolana*), jatobá (*Hymenea courbaril*), jenipapo e também plantas cultivadas como a macaxeira (*Manihot dulcis*), batata-doce (*Ipomoea batata*), jerimum (*Cucurbita pepo*).

Segundo um relatório de 2001 da Secretaria de Estado dos Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte pode-se observar:

Margem direita - As principais culturas irrigadas são: a fruticultura de coco, melancia, abacaxi e banana, seguida do cultivo de grama, algodão e culturas de subsistência (feijão, abóbora, batata, etc).

Margem esquerda - As principais culturas são as Fruticulturas de mamão, melancia, abacaxi, banana e melão seguidos do cultivo de culturas de subsistência (feijão, abóbora, batata, mandioca e milho); e em menor escala, olericulturas de verduras, pimentão e tomate.

5.4 GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA

A bacia do rio Boqueirão, que é uma das menores do Estado do Rio Grande do Norte, tem sua porção de extremo jusante situada sobre um relevo de dunas e cordões litorâneos, pertencente à unidade geomorfológica da Faixa Litorânea, paralela à costa, com uma extensão em torno de 4 quilômetros. A maior parte da bacia faz parte da unidade geomorfológica dos Tabuleiros Costeiros, que nesta região são pouco dissecados, não dando origem a planícies aluviais e apresentando extensas superfícies com relevos planos a suave ondulados (SERHID, 2001).

De acordo com o Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte, 1998 e a Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte na região da Lagoa do Boqueirão ocorrem as seguintes unidades geológicas em ordem litotrotigráfica:

→ Formação Jandaira: são sedimentos carsticos de idade cretácica que ocorrem em pequenas exposições no extremo superior da bacia hidrográfica do Boqueirão, sendo constituídos por calcáreos bioclásticos, calcarenitos e calcáreos dolomíticos; esta é a unidade

basal que ocorre na área de estudo e está sobreposta a arenitos cretáceos da Formação Açú da Bacia Potiguar;

→ O Grupo Barreiras, reconhecido, quanto a sua distribuição, no Nordeste do Brasil, em toda faixa litorânea, recobrando as formações, mais antigas. Esta unidade é a dominante na bacia (Estudo Hidrogeológico Regional detalhado do Estado do Rio Grande do Norte, 1982).

→ Depósitos Recentes (quaternários): No setor ao sul da Lagoa do Boqueirão os sedimentos Barreiras estão recobertos por uma expressiva ocorrência de paleoconglomerados com seixos de quartzo, sílex e fragmentos líticos, matriz arenoargilosa avermelhada. Nos limites norte e leste da área ocorrem areias quaternárias bem selecionadas, amareladas, inconsolidadas ou parcialmente consolidadas, que constituem as paleodunas e cordões litorâneos.

5.5 SOLOS

Os solos apresentam a dominância das classes relacionadas na Figura 66. Não há açudes de maior importância na bacia (SERHID, 1998), portanto a maior parte da área de espelho de água é devida à Lagoa do Boqueirão.

Classes de solos	Área	
	Km ²	%
<i>Areias quartzosas distróficas</i>	199,7	79,7
Latossolo amarelo distrófico	29,6	11,8
Areias quartzosas marinhas distróficas	18,4	7,4
Lagoas e açudes	2,8	1,1
Total	250,5	100,0

FIGURA 65: Classificação dos solos - bacia do rio Boqueirão (SERHID, 2001)
(www.semarh.rn.gov.br, acesso: 09/04/2009)

5.6 RESULTADOS - LAGOA DO BOQUEIRÃO, TOUROS, RN

Os resultados mostram separadamente os resultados dos vegetais, sedimento superficial e dos testemunhos estudados

5.6.1 Vegetação amostrada

Guagirú - *Chysobalanus icaco* L. espécie originária da América tropical e África ocidental, é amplamente distribuída nos tabuleiros costeiros do Estado do Rio Grande do Norte. As flores são brancas, pequenas e agrupadas em pequenos cachos ramosos.

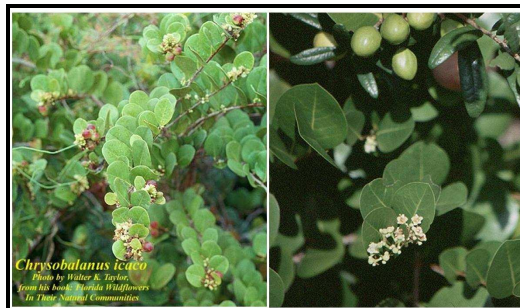


FIGURA 66: Guagiru - *Chysobalanus icaco* L.

Araçá - *Psidium araçá* Raddi. Árvores que podem variar de 70 cm a 6 m de altura, de casca lisa escamosa e copa esparsa. As folhas são geralmente avermelhadas quando jovens e flores branca-esverdeadas. Fruto arredondado, de coloração verde, amarela ou vermelha, de acordo com a espécie. Polpa branca-amarelada ou avermelhada, mucilaginosa, aromática, contendo muitas sementes.



FIGURA 67: Araçá - *Psidium araçá* raddi.

Manimbú - *Cyperus esculentus* L., - Planta perene, herbácea, com estatura variável de 0,40 a 0,60m. A parte subterrânea é constituída de bulbos basais próximos à superfície do solo. O pseudocaule (caule aéreo) emerge dos bulbos basais; que são eretos e trígonos esverdeados. Apresentam folhas verdadeiras basais emergindo em conjunto de três. Em áreas ensolaradas, apresentam crescimento vigoroso.



FIGURA 68: Manimbú - *Cyperus esculentus* L

Taboa - *Typha domingensis* Pers. A *Typha* é uma depuradora de águas poluídas absorvendo metais pesados, planta de brejo. Indicadora de ambientes de baixa salinidade e de terrenos alagados. Simônimos botânicos – *Typha tenuifolia* Kunt, *Typha Truxillensis* Kunt, *Typha angustata*.



FIGURA 69: Taboa - *Typha domingensis* Pers.

Nymphaea – *Nymphaea* sp. São plantas aquáticas (macrófitas) flutuantes de grandes rizomas e folhas cujo órgão de sustentação situa-se na face inferior da folha (peltada) em formato achatado ou cordiforme.

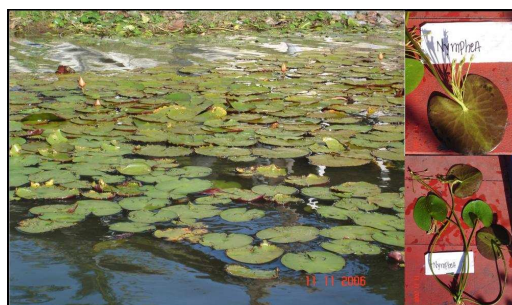


FIGURA 70: Nymphaea – *Nymphaea* sp.

Eleocharis – *Juncus* L. São plantas herbáceas, perenes. As folhas são persistentes, estreitas, geralmente cilíndricas, e desenvolvidas em formação basal numa haste ereta. São alternadas e com três fileiras de folhas numa haste.



FIGURA 71: Foto Eleocharis – *Juncus L.*

A Figura 72 mostra um mapa com as localizações aproximadas dos diferentes tipos de vegetação encontrados no entorno da lagoa do Boqueirão e a localização do testemunho BOQC0701 em vermelho e do testemunho LB0201 em amarelo.

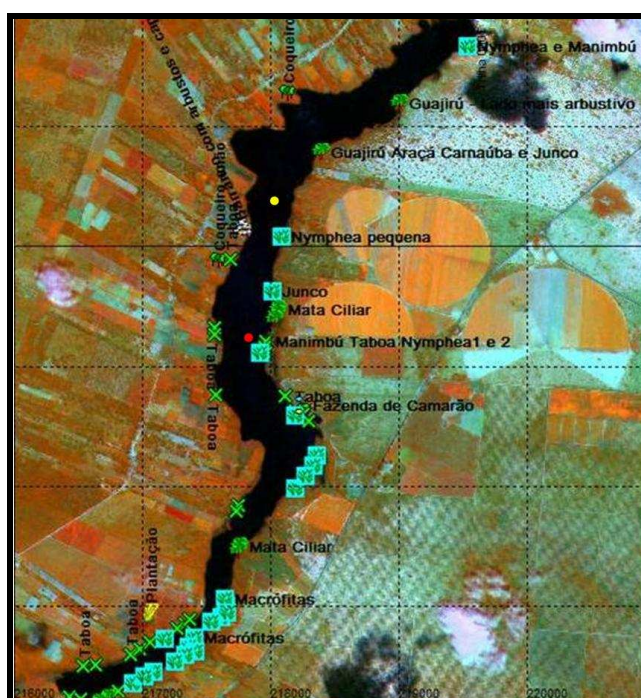


FIGURA 72: Representação da vegetação de entorno da lagoa do Boqueirão. Em vermelho, BOQC0701 e em amarelo LB0201.

As amostras de sedimento e da vegetação foram secas em estufa sem que fosse atingida a temperatura de 50 °C, maceradas e homogeneizadas. Para a homogeneização foi utilizado um moinho analítico Q-298A21 marca Quimis.

5.6.1.1 Composição Elementar – C, N, S

A Tabela 29 mostra os valores de carbono, nitrogênio e enxofre para as amostras de vegetais coletadas no entorno da lagoa do Boqueirão. Maiores valores de carbono orgânico

foram encontrados para o Manimbú (44,9%) e menores valores para a gramínea (35,6%). Para a *Nhymphea sp.*, macrófita de folhas flutuantes foi encontrado o maior valor de nitrogênio orgânico (1,8%).

TABELA 29: ANÁLISES ELEMENTARES REALIZADAS PARA AS AMOSTRAS DE VEGETAIS COLETADOS NO ENTORNO DA LAGOA DO BOQUEIRÃO

Vegetais	C org (%)	N org (%)	S (%)	C/N
Guajirú - <i>Chysobalanus icaco L.</i>	43,3	0,8	0,3	51,4
Araçá - <i>Psidium araçá Raddi</i>	44,6	0,7	0,2	61,0
Taboa - <i>Typha domingensis Pers.</i>	42,6	1,0	2,2	40,6
Manimbú - <i>Cyperus esculentus L.,</i>	44,9	0,7	0,4	61,8
Eleocharis - <i>Eleocharis</i>	41,8	1,0	1,1	40,7
Nymphea - <i>Nymphea sp.</i>	40,9	1,8	0,6	22,4
Gramínea. - <i>Zoysia japonica</i>	35,6	0,6	0,3	58,5

Fonte: Este trabalho

Através do valor da razão C/N foi possível separar as amostras de vegetais de grupos: Árvores (vegetais lenhosos) como guajirú e araçá com razão C/N altas, entre 50 e 65%; vegetação de margem como taboa e cyperus, característica de ambientes alagados, com valores entorno de 40%; *Nymphea sp.* de valor de 22%; e gramíneas características de ambientes mais secos como Maninbú e gramínea *Zoysia japonica* com altos valores da razão C/N entorno de 60%, valores mais altos que os encontrados para os vegetais lenhosos.

5.6.1.2 Composição Molecular

n-Alcanos

Foram quantificados os percentuais relativos dos principais n-alcanos distribuídos nos vegetais de maior dominância no entorno da lagoa do Boqueirão (Figura 73).

As macrófitas emergentes Taboa (*Typha domingensis Pers*) e o Eleocharis apresentaram distribuição diferenciada. Para o Eleocharis foram observados percentuais relativos de nC23 e nC25 (16,2 e 41,3% respectivamente) mais abundantes, como o descrito em Ficken et al., 2000 para macrófitas emergentes. A Taboa apresentou uma distribuição mais uniforme entre os n-alcanos nC23, nC25, nC27 e nC29 possivelmente por apresentar maior característica terrestre.

A nymphae obtve distribuição uniforme entre os n-alcanos nC23, nC25, nC27 e nC29 com maiores valores para o nC23 e nC25 (18,7 e 17,3% respectivamente) como o descrito por Ficken et al., 2000 para macrófitas enraizadas de folhas flutuantes.

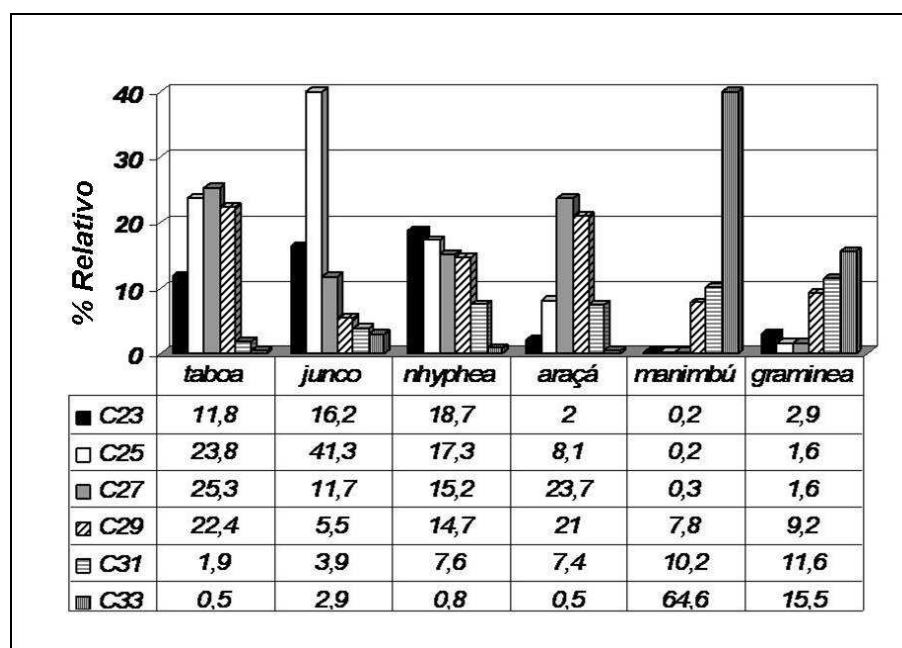


FIGURA 73: Distribuição em percentual relativo dos n-alcenos dominantes encontrados nos vegetais de entorno da lagoa do Boqueirão.

O araçá, árvore de grande porte, obteve maior percentual relativo dos n-alcenos nC27 e nC29 (23,7 e 21% respectivamente), característicos de plantas terrestres.

As gramíneas manimbú e *zoysia japonica* apresentaram maior distribuição do n-alceno nC31 (10,2 e 11,6% respectivamente) como descrito na literatura (FICKEN et al., MEYERS, 2003) e do nC33 (64,4 e 15,5% respectivamente).

5.6.2 Sedimentos superficiais

Foram coletados sedimentos superficiais em 29 pontos divididos em 5 transectos longitudinais. A Tabela 30 mostra a posição GPS de cada ponto coletado e os pontos contidos em cada transect.

TABELA 30: TRANSECTS DE COLETA DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS NA LAGOA DO BOQUEIRÃO

Transects	Pontos	Latitude		Longitude			
1	8	5°	13'	43,1"	35°	32'	11,4"
	9	5°	13'	45"	35°	32'	8,8"
	10	5°	13'	45,4"	35°	32'	7,6"
	11	5°	13'	46,9"	35°	32'	4"
	12	5°	13'	47,3"	35°	32'	2,4"
	13	5°	13'	48"	35°	32'	1,7"
2	5	5°	13'	54,8"	35°	32'	33,6"
	4	5°	13'	56,8"	35°	32'	31,5"
	3	5°	13'	59,1"	35°	32'	28,9"
	2	5°	14'	0,7"	35°	32'	25"
	1	5°	14'	4,4"	35°	32'	24,5"
3	24	5°	15'	49,4"	35°	32'	44,7"
	23	5°	14'	10,4"	35°	32'	42,6"
	22	5°	14'	13,11"	35°	32'	38,93"
	21	5°	14'	13,9"	35°	32'	34,04"
	20	5°	14'	14,6"	35°	32'	31,1"
4	29	5°	14'	51,9"	35°	32'	50,7"
	28	5°	14'	51,4"	35°	32'	46,2"
	27	5°	14'	51,9"	35°	32'	43,6"
	26	5°	14'	52,1"	35°	32'	41"
	25	5°	14'	52,53"	35°	32'	39,06"
5	14	5°	16'	24,6"	35°	33'	18,3"
	15	5°	16'	26,2"	35°	33'	18,4"
	16	5°	16'	28,5"	35°	33'	18,3"
	17	5°	16'	29,9"	35°	33'	18,8"
	18	5°	16'	30,9"	35°	33'	18,5"
	19	5°	16'	32,4"	35°	33'	18,3"

Fonte: Este trabalho

As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas em junho de 2007. As Figuras 74 e 75 mostram o mapa com a localização dos transects coletados na Lagoa do Boqueirão.



FIGURA 74: Transects coletados na lagoa do Boqueirão – coleta de junho de 2007

A Tabela 31 mostra os parâmetros de Rock-Eval analisado para todos os pontos de coleta de sedimento superficial.

TABELA 31: PONTOS DOS TRANSECTS COLETADOS NA LAGOA DO BOQUEIRÃO, ALTURA DA COLUNA D' ÁGUA E PARÂMETROS DE ROCK-EVAL.

Transects	Pontos	Coluna d'água (mt)	TOC(%)	PC(%)	RC(%)	TpkS2	S2	S3	HI	OI
1	8	0,1	0,1	0,06	0,04	438	0,4	0,5	370	520
	9	5,1	6,7	2,89	3,82	465	29,0	10,7	433	159
	10	8,3	10,6	4,63	5,95	468	47,9	14,6	453	138
	11	9,3	11,7	4,98	6,68	468	50,9	17,1	437	146
	12	8,4	6,5	2,8	3,74	466	28,7	9,1	439	139
	13	1,9	11,9	5,12	6,77	467	52,4	17,7	440	148
2	5	4,6	8,1	3,39	4,75	466	34,2	11,9	420	147
	4	7,9	5,6	2,23	3,41	465	22,2	8,7	393	155
	3	9,1	11,1	4,51	6,57	467	45,2	17,0	408	154
	2	9,8	10,5	4,13	6,33	465	40,6	17,5	388	167
	1	0,3	0,4	0,12	0,26	430	0,7	1,4	182	379
3	24	0,9	15,5	6,2	9,31	461	49,8	25,7	321	166
	23	4,1	17,5	7,98	9,51	458	61,9	28,3	354	162
	22	4,7	17,5	7,94	9,59	458	62,7	28,5	358	162
	21	3,2	15,3	6,67	8,59	458	52,4	25,5	343	167
	20	1,4	11,3	5,14	6,13	465	53,2	15,7	472	139
4	29	2,2	0,9	0,33	0,53	448	2,3	1,9	266	217
	28	6,8	9,1	4,05	5,08	459	33,7	14,2	369	155
	27	7,3	13,7	5,94	7,71	460	50,6	21,9	370	160
	26	6,7	14,2	6,28	7,95	458	52,6	22,2	370	156
	25	1,4	20,9	9,53	11,38	459	78,8	32,2	377	154
5	14	0,8	10,4	4,06	6,3	374	40,8	14,1	393	136
	15	3,0	8,9	2,95	5,92	463	26,8	16,1	302	182
	16	3,5	9,2	2,85	6,32	465	25,7	16,8	280	183
	17	3,9	9,4	2,97	6,46	462	26,9	17,4	285	184
	18	4,3	8,2	2,39	5,82	463	20,5	16,1	250	196
	19	2,0	8,6	2,68	5,96	462	23,1	18,3	267	212

Fonte: Este trabalho

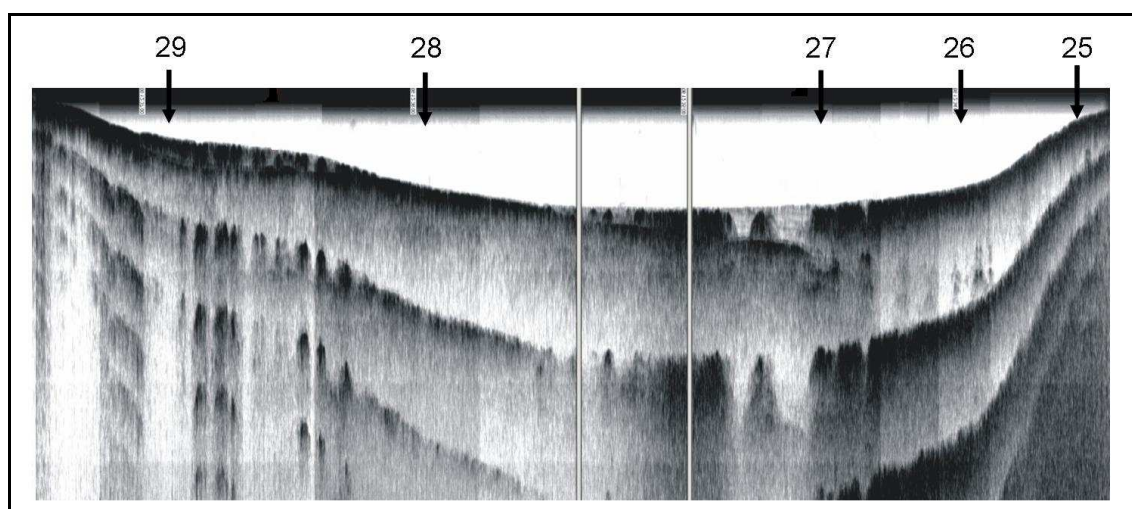


FIGURA 75: Transect 4 - localização dos pontos de coleta e do testemunho BOQC0701

5.6.3 Testemunhos

Em novembro de 2006 foi realizado um trabalho de campo cuja finalidade foi adquirir perfis sísmicos de toda a Lagoa do Boqueirão. Foram feitos aproximadamente 40 perfis utilizando o aparelho StrataBox™ Marine Geophysical (Figura 76). Este aparelho é portátil, de baixo poder e alta resolução, com penetração no sedimento de até 40 metros. Faz leituras em colunas d'água de até 150 metros de profundidade e opera a 10 kHz.

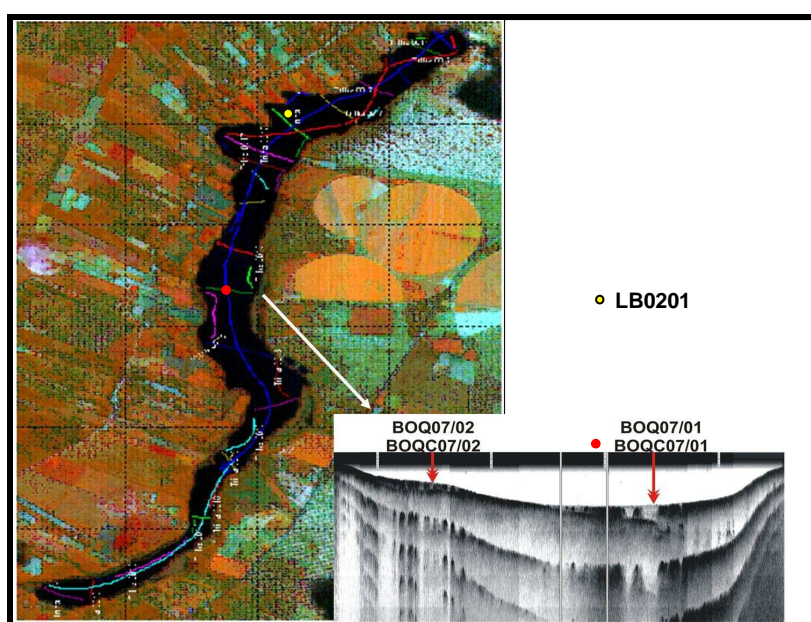


FIGURA 76: Sísmicas realizadas na lagoa do Boqueirão e perfil 21 e localização do testemunho LB0201.

De 40 perfis sísmicos foram escolhidos dois perfis que se mostraram mais propícios para a coleta de testemunhos. Na Figura 76 é mostrado o perfil 21, escolhido para a coleta de quatro testemunhos. Nesta tese será analisado o testemunho BOQC 0701 e retirado abaixo de uma coluna d'água de 7,5 m na porção central do lago. O testemunho BOQC0701 está localizado nas coordenadas $5^{\circ} 14' 57,1''$; $35^{\circ} 32' 48,2''$. Também será analisado o testemunho LB0201 coletado previamente no ano de 2002, destacado na figura em amarelo.

5.6.3.1 Testemunho BOQC0701

O testemunho BOQC0701 ($5^{\circ} 14' 57,1''\text{N}$, $35^{\circ} 32' 42,5''\text{O}$) foi coletado no campo de junho de 2007. Durante a campanha foi extrudado e fatiado a cada 0,7 cm até a profundidade de 32,2 e a cada 0,5 cm até sua base. Este testemunho foi coletado em um tubo de acrílico de 20 cm de diâmetro.

Litologia

No testemunho BOQC0701 foram reconhecidas duas principais unidades devido à presença de água e coloração: Um material mais escuro e mais fluido de 0 a 30 cm e de 30 a 100 cm um material mais claro e mais denso (Figura 77).

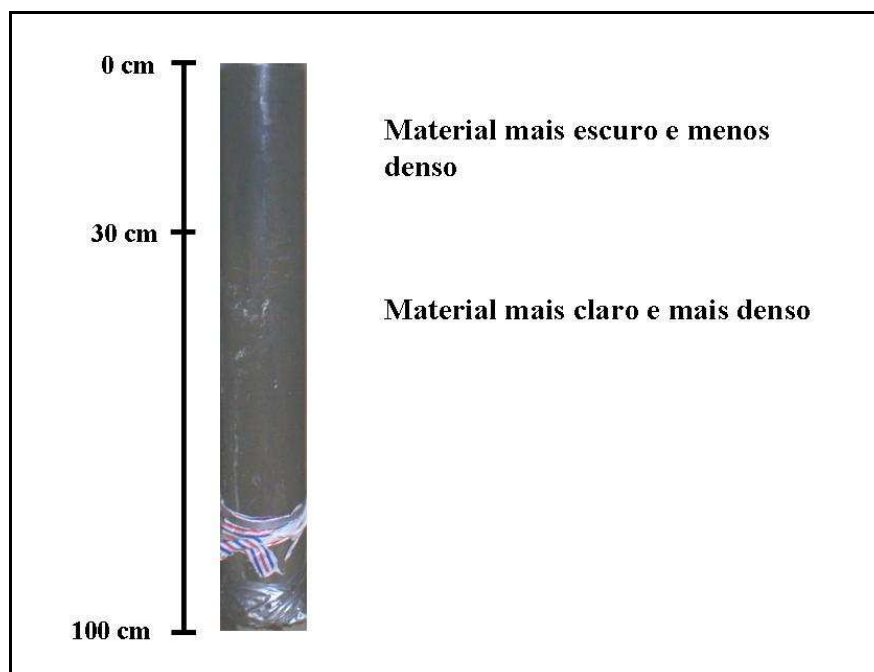


FIGURA 77: Foto do testemunho BOQC0701 e observações feitas durante fatiação.

Densidade e Teor em água

No testemunho BOQC0701 foi possível observar como os valores de densidade aparente e teores em água se comportam de maneira oposta. A densidade aparente aumenta em direção a base do testemunho enquanto o teor em água diminui (Figura 78).

O teor em água do testemunho BOQC0701 apresentou valores altos em todo o seu registro com m média de 87% na base e 91% no topo, como apresentado na Figura 80. A

densidade apresentou valores médios de $0,12 \text{ g.cm}^{-3}$ em sua base e de $0,09 \text{ g.cm}^{-3}$ em seu topo.

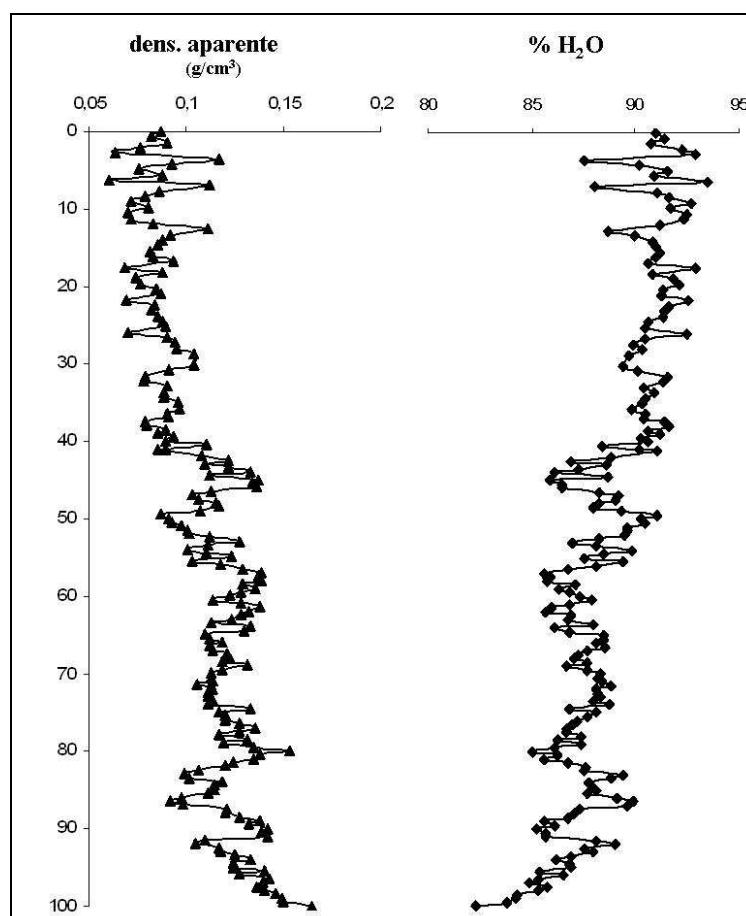


FIGURA 78: Densidade aparente e teor em água do testemunho BOQC0701

Datação ^{14}C

Dez amostras foram enviadas para o Laboratoire de Mesure du Carbone 14, França. Estas amostras foram examinadas em uma lupa, tratadas com ataques ácido/base/ácido anteriormente a análise. As amostras foram analisadas e os valores de idade radio-carbone calculadas (idade ^{14}C yr BP). Após o recebimento dos dados foram calculadas as idades interpoladas através de programa Calib, de M. Stuiver, P.J. Reimer, and R. Reimer, versão executável 5.0.2html disponível na internet (acesso 20/01/2009).

TABELA 32: IDADE RADIOCARBÔNICAS PARA AS MOSTRAS ANALISADAS DO TESTEMUNHO BOQC0701

Nº lab	Amostra	Natureza	Idade ¹⁴ C yr BP	$\delta^{13}\text{C}$	Idades Interpoladas Calibradas (1 sigma)
SacA 11585	11,2-11,9	sedimento total	580 ± 30	-28,7	542
SacA 11586	21,7-22,4	sedimento total	660 ± 30	-26,7	563
SacA 11587	31,5-32,2	sedimento total	975 ± 30	-26,2	804
SacA 11588	40,4-40,9	sedimento total	1660 ± 30	-25,1	1425
SacA 11589	50,9-51,4	sedimento total	1645 ± 30	-21,8	1422, 1455, 1518
SacA 11590	59,9-60,4	sedimento total	1915 ± 30	-23	1745, 1820
SacA 11591	69,9-70,4	sedimento total	2000 ± 30	-20,7	1988
SacA 11592	79,9-80,4	sedimento total	2160 ± 30	-24,4	2080
SacA 11593	90,9-91,4	sedimento total	2425 ± 30	-24,4	2353
SacA 11594	99,4-99,9	sedimento total	2860 ± 30	-26,6	2885,2910,2922

Fonte: Este trabalho

Geoquímica Orgânica

Composição Elementar

O conjunto dos resultados obtidos para o testemunho BOQC0701 permitiu o reconhecimento de cinco unidades nomeadas de I a V da base do testemunho a seu topo.

As Fases dividem o testemunho da seguinte forma:

Fase I – 100 a 80 cm / Fase II – 80 a 50 cm / Fase III – 50 a 30 cm

Fase IV – 30 a 13 cm / Fase V – 13 a 0 cm

Ao longo do testemunho BOQC07001 o TOC variou entre 7,66% e 17,82% com valor médio de 13,25% e razão C/N entre 8,75% e 16,63% com valor médio de 11,87%. As Tabelas 33 e 34 apresentam os valores máximo, mínimo e a média do TOC e da razão C/N para as cinco Fases do testemunho BOQC0701. De forma geral os perfis de TOC e Norg apresentaram a mesma tendência.

TABELA 33: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE TOC EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

	TOC(%)		
	Mínimo	Máximo	Média
Fase V (0 a 13 cm)	11,6	13,85	12,72
Fase IV (13 a 30 cm)	12,99	17,8	16,27
Fase III (30 a 50 cm)	11,8	17,11	15,02
Fase II (50 a 80 cm)	9,44	14,34	12,27
Fase I (80 a 100 cm)	7,66	15,37	11,92

Fonte: Este trabalho

TABELA 34: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE C/N EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

	C/N		
	Mínimo	Máximo	Média
Fase V (0 a 13 cm)	8,8	12,7	12,0
Fase IV (13 a 30 cm)	10,0	11,5	10,7
Fase III (30 a 50 cm)	10,8	13,1	11,5
Fase II (50 a 80 cm)	11,7	14,0	12,5
Fase I (80 a 100 cm)	9,5	16,6	12,3

Fonte: Este trabalho

- Fase I (100 a 80 cm) – Esta Fase é caracterizada por dois momentos: da base até 89,4 cm, de valores mais baixos de TOC (%), de Norg (%) e os mais altos valores da razão C/N encontrados para todo o testemunho. A partir de 89,4 cm os valores de TOC aumentam acompanhados dos valores de Norg (%), acarretando numa diminuição dos valores da razão C/N. Os valores de S (%) apresentaram uma tendência de diminuição da base em direção ao topo do testemunho (Figura 79).
- Fase II (80 a 50 cm) – Fase marcada pela subida dos valores de TOC (%) e de Norg (%) em duas etapas (80 a 65,4 cm e 60,9 a 50,4 cm). Os valores da razão C/N apresentaram diminuição em direção ao topo do testemunho marcada por uma variabilidade de seus valores. A mesma tendência pode ser observada para o S (%), porém sem tal variabilidade.
- Fase III (50 a 30 cm) – Observou-se para esta Fase um aumento dos valores de TOC (%) e Norg (%). Os valores da razão C/N apresentaram diminuição em direção ao topo do testemunho marcada por uma variabilidade de seus valores.

A mesma tendência pode ser observada para o S(%), porém sem tal variabilidade.

- Fase IV (13 a 0 cm) – Nesta Fase pode-se observar um aumento dos valores de TOC e Norg até a profundidade de 23,8cm. A 23,8 cm foram encontrados os maiores valores de TOC (%) e Norg (%) para todo testemunho (TOC = 17,82% e Norg = 1,634%). Após esta profundidade os valores de TOC (%) e Norg (%) começam a diminuir em direção ao topo do testemunho. Durante toda esta Fase pode-se observar a diminuição dos valores da razão C/N em direção ao topo do testemunho. O mesmo comportamento é observado no perfil de S (%) com exceção dos últimos pontos desta Fase, de 16,8 a 13,3 cm.
- Fase V (13 a 0 cm) – Esta Fase é marcada pela diminuição dos valores de TOC(%), de Norg(%) e S(%). Esta Fase apresenta valores médios intermediários em comparação com outras Fases do testemunho para os valores de TOC (12,72%), Norg (1,2%) e C/N (11,97). Já para o S(%) o valor médio desta Fase foi a menor média entre todas as Fases (2,36%).

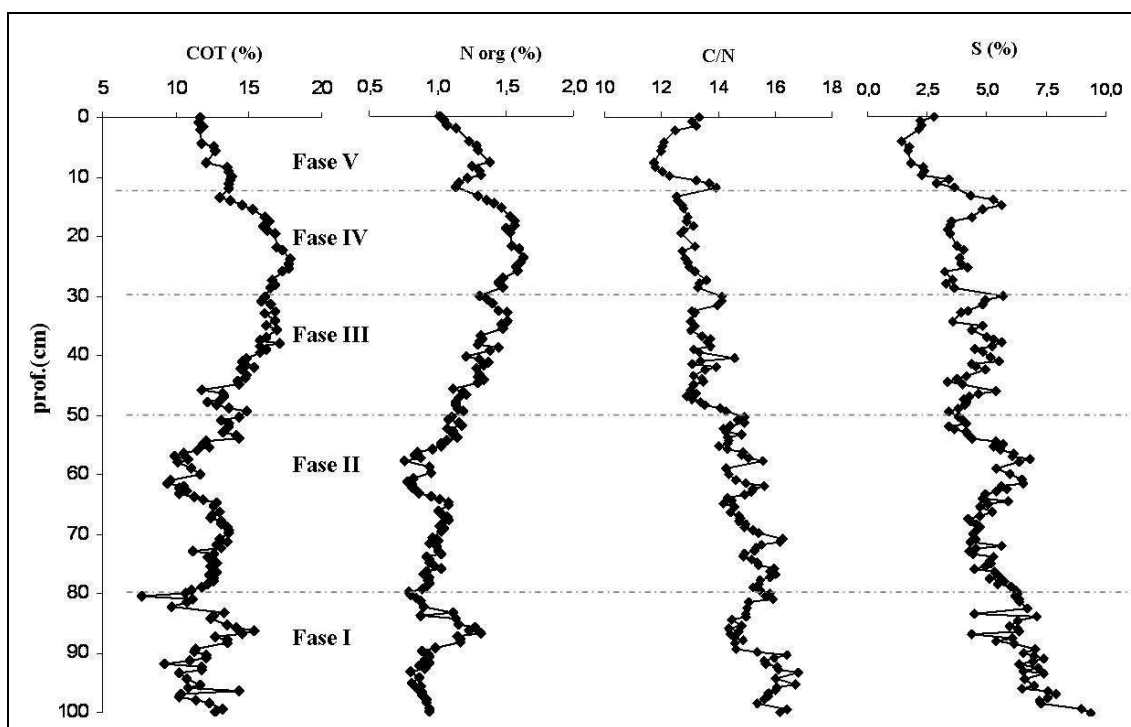


FIGURA 79: Análises elementares de carbono orgânico total, nitrogênio orgânico, razão C/N e enxofre no testemunho BOQC0701.

Parâmetros de Rock Eval

Ao longo do testemunho BOQC0701 os valores de T_{pickS2} variaram entre 440°C e 460°C com valor médio de 454°C. O índice de hidrogênio (IH) varia de 175 a 436 mg HC/g TOC com valor médio de 332 mg HC/g TOC. Observando o valor médio das cinco Fases podemos observar tendência de aumento de T_{pickS2} e do IH em direção ao topo do testemunho (Tabela 35 e Figura 80). Para os valores de índice de oxigênio (IO) foram observados valores baixos, entre 96 e 189 mg CO₂/ g TOC com valor médio de 131 mg CO₂/ g TOC. Os perfis de carbono pirolisável (CPirol) e carbono residual (CRes) acompanham a tendência do perfil de TOC ao longo do testemunho BOQC0701 (Figura 81). Os valores de carbono mineral (CMinc (%)) apresentaram-se baixos (média = 0,71%), com valor máximo a 42,9cm (1,4%).

TABELA 35: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE ROCK-EVAL EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

		S2	T _{pkS2} (°C)	C Pirol (%)	CRes (%)	CMin (%)	IH (mgHC/gTOC)	IO (mgHC/gTOC)
FASE V (0 a 13 cm)	Mín	28,1	453,0	2,9	4,6	0,32	354,0	125,0
	Máx	51,4	460,0	5,3	8,6	0,59	434,0	150,0
	Méd	46,7	456,8	4,8	7,6	0,50	377,7	139,6
Fase IV (13 a 30 cm)	Mín	41,5	452,0	4,7	8,3	0,51	318,0	129,0
	Máx	65,7	458,0	6,9	11,0	0,79	387,0	159,0
	Méd	59,1	455,9	6,3	10,0	0,68	361,6	148,2
Fase III (30 a 50 cm)	Mín	31,4	449,0	3,7	8,0	0,47	266,0	111,0
	Máx	91,6	459,0	6,6	10,9	1,40	436,0	155,0
	Méd	53,6	454,1	5,6	9,4	0,68	347,7	131,9
Fase II (50 a 80 cm)	Mín	20,8	449,0	2,6	6,6	0,47	220,0	96,0
	Máx	57,1	460,0	5,9	8,5	0,96	426,0	145,0
	Méd	40,6	454,4	4,4	7,8	0,73	329,8	120,8
Fase I (80 a 100 cm)	Mín	17,0	440,0	2,5	4,8	0,69	175,0	96,0
	Máx	54,4	460,0	5,8	9,6	1,19	436,0	189,0
	Méd	44,9	452,2	3,9	8,5	0,96	284,2	135,6

Fonte: Este trabalho

- Fase I (80 a 100 cm) – Nos 20 cm que compreendem esta Fase os valores de IO e IH apresentam a maior variabilidade de todo o testemunho. Na Fase I foi observada a menor média dos valores de T_{pickS2} (452,2 °C) e menor mínimo (440 °C). Os valores de carbono pirolisável (C_{pirol}) e carbono residual (C_{Res}) acompanham os valores do TOC. A média do valor de carbono mineral

apresentou o maior valor observado para todo o testemunho (0,96%) e de CPirol o menor valor (3,9%).

- Fases II (50 a 80 cm) – Fase marcada pela subida dos valores de TOC(%) em duas etapas (80 a 65,4 cm e 60,9 a 50,4 cm). Na primeira etapa (80 a 65,4 cm) foram observados os maiores valores de TpickS2 e de IH em relação à segunda etapa (60,9 a 50,4 cm) que apresentou por sua vez maiores valores de IO em relação aos centímetros anteriores. Esta Fase obteve o menor valor médio de IO (120,8 mg CO₂/g TOC). Os valores de CPirol e CRes apresentaram mesma tendência que os valores de TOC (Figura 81).

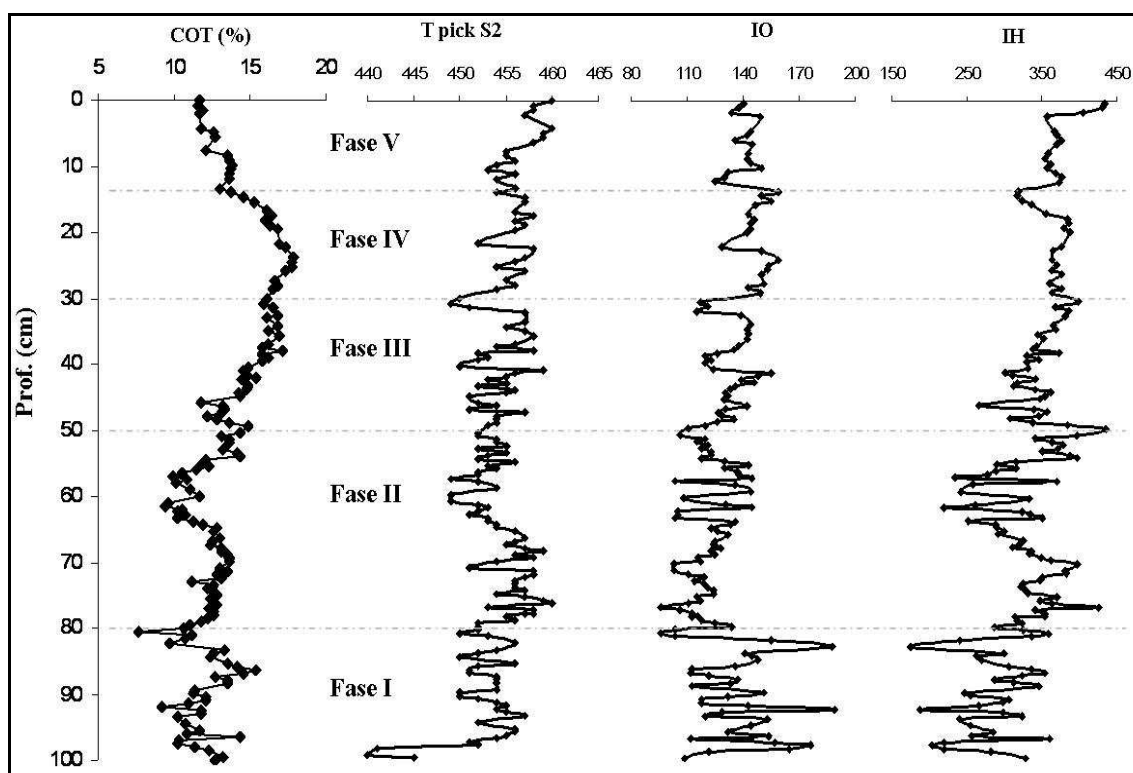


FIGURA 80: Perfis de TOC, TPickS2, IO e IH no testemunho BOQC0701

- Fase III (30 a 50 cm) – Esta Fase é marcada pelo aumento dos valores de TOC(%). Observou-se para a profundidade de 42,9 os maiores valores do pico S2 e de CMinc(%) (91,6 e 1,40%, respectivamente). Valores de IH apresentaram aumento em direção ao topo do testemunho com o maior valor máximo de todo o perfil, 436 mg CO₂/g TOC aos 49,4 cm.
- Fase IV (13 a 30 cm) – Nesta Fase pode-se observar um aumento dos valores de TOC até a profundidade de 23,8 cm (maior valor de TOC (%) de todo o testemunho, 17,82%). Mais uma vez os valores de CPirol e CRes

acompanharam a evolução dos valores de TOC. Nesta Fase foi observado o maior valor médio de CPirol, de CRes e de IO, de 6,3%, 10,0% e 148,2 mg CO₂/g TOC, respectivamente.

- Fase V (13 a 0 cm) – Esta Fase é marcada pela diminuição dos valores de TOC(%). Os valores médios de CPirol e CRes acompanharam a evolução dos valores de TOC e foram as menores médias encontradas para todo o testemunho (7,6% e 0,50%, respectivamente). Também foi observada a maior média para o IH (377 mg HC/g TOC).

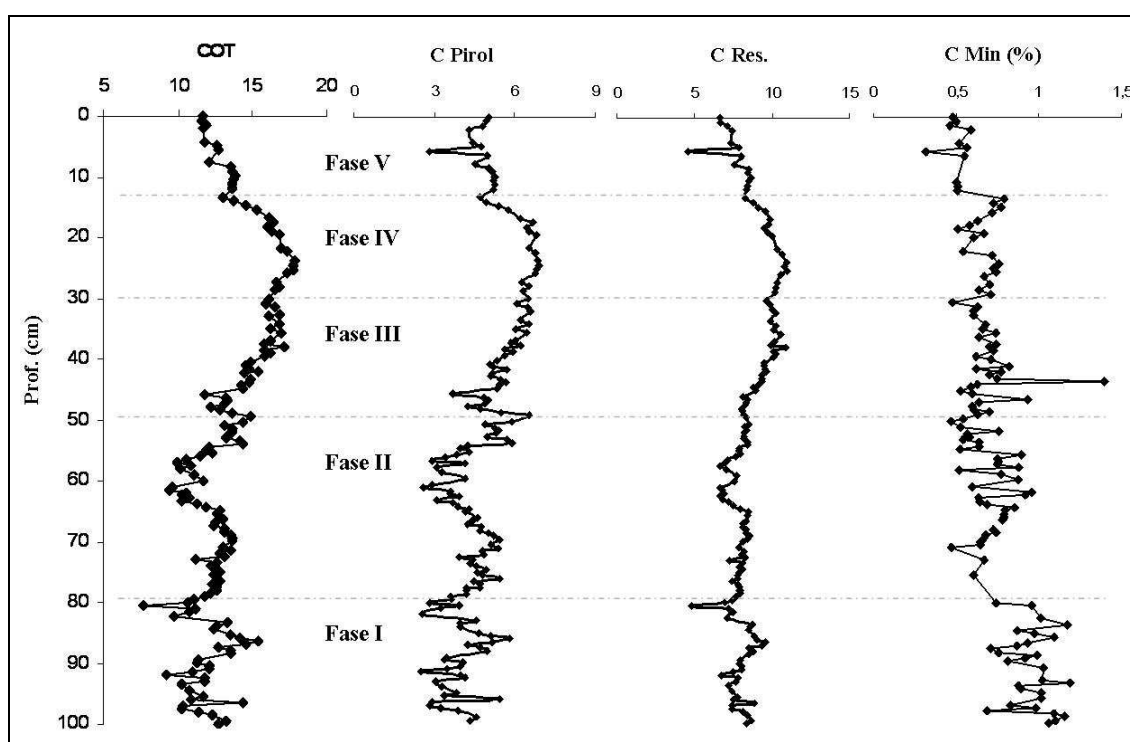


FIGURA 81: Perfis de TOC, CPirol., CRes e CMinc (%) no testemunho BOQC0701

A Figura 82 mostra as Fases do testemunho BOQC0701 plotadas no Diagrama de Van Kevelen. Este diagrama é utilizado na tentativa de identificar possíveis distinções do tipo de matéria orgânica presente na MO.

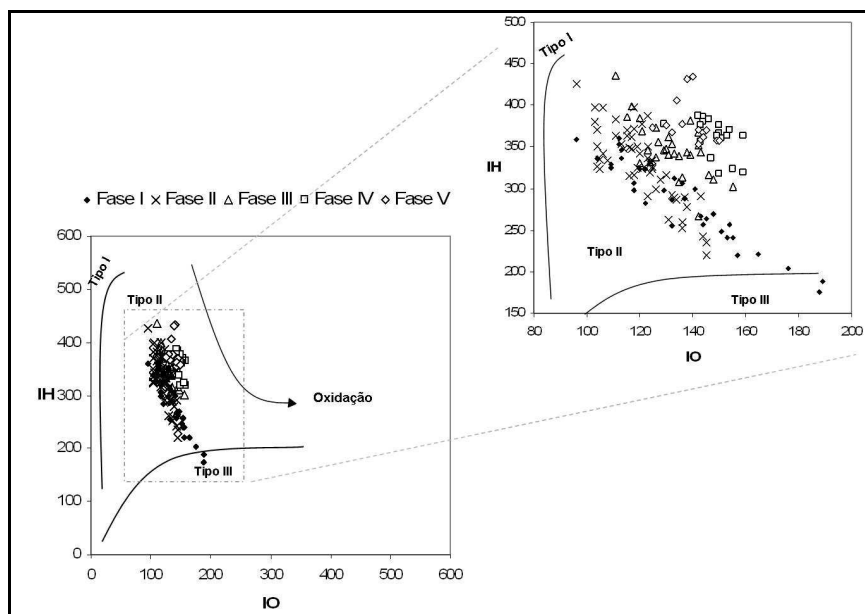


FIGURA 82: Diagrama de Van Keulen – IH (mg HC/g TOC) versus IO (mg CO₂/g TOC)

Em paralelo segundo Langford & Blanc-Valleron, (1990) em Tyson (1995), para uma melhor separação dos tipos de MO pode ser utilizado um diagrama de dispersão dos valores de S2 *versus* TOC (Figura 83).

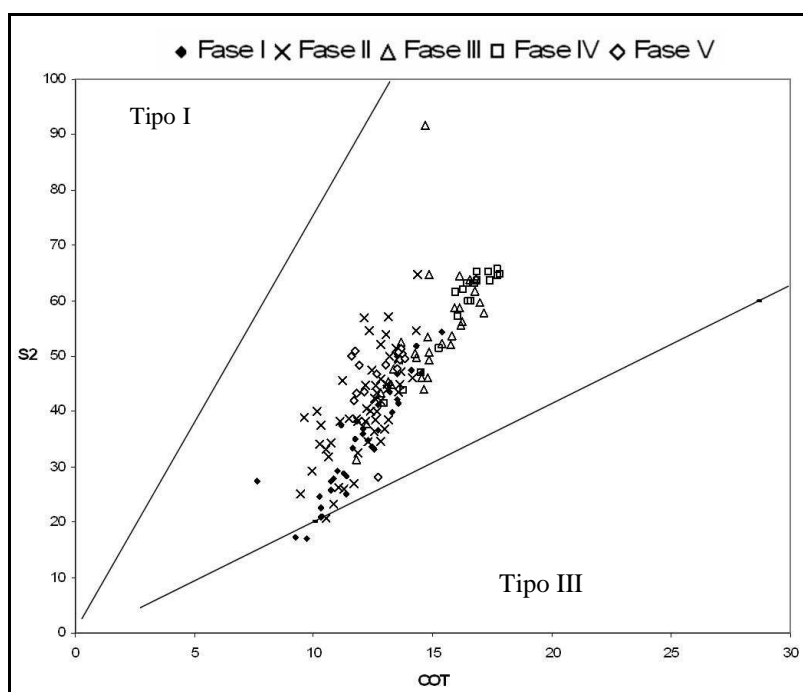


FIGURA 83: Diagrama de dispersão dos valores de S2 *versus* TOC.

Palinofácies

A observação das lâminas de palinofácies de um total de 23 amostras (Tabela 37) permitiu a identificação de 13 frações orgânicas e adicionalmente da pirita (Tabela 36), já que em algumas amostras ela se mostrou abundante. Através da contagem deste material foram contabilizadas suas proporções relativas e reagrupadas em famílias maiores, supondo sua origem autóctone ou alóctone. Foram descritas neste trabalho somente as frações onde as porcentagens foram significativas. A Figura 84 mostra a distribuição destes fragmentos no perfil BOQC0701.

TABELA 36: DESCRIÇÃO BÁSICA DOS FRAGMENTOS OBSERVADOS E QUANTIFICADOS, SIGLAS E SUPOSTA ORIGEM PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

Matéria Orgânica Amorfa	Sigla	Origem
MO Amorfa Floconar	MOAF	Autóctone
MO Amorfa Gelificada	MOAG	Autóctone
MO Algar	MOAlg	Autóctone
Matéria Orgânica Figurada	Sigla	Origem
MO Ligno-celulósica Translúcida	LCT	Alóctone
MO Ligno-celulósica	LC	Alóctone
MO Ligno-celulósica Opaca	LCO	Alóctone
MO Ligno-celulósica Geilificada	LCGelif	Alóctone
Membrana	Memb	Alóctone
Cutícula	Cut	Alóctone
Pirofusinita	Pirof	Alóctone
Pólen	Pólen	Alóctone
Sporo e Mega-Sporo	Sp	Alóctone
Outros	Sigla	Origem
Pirita	Pir	Autóctone

Fonte: Este trabalho

TABELA 37: PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS ESTUDADAS EM PALINOFÁCIES BOQC0701

Fase V	Fase IV	Fase III	Fase II	Fase I
0,7	13,3	30,8	53,9	86,9
2,1	18,9	37,9	56,9	92,9
4,2	23,8	41,9	60,9	99,4
5,6		47,4	65,4	
8,4			69,9	
			72,9	
			77,4	
			79,9	

Fonte: Este trabalho

- Fase I (100 a 800 cm) – Esta Fase foi descrita pelo estudo e quantificação de 3 lâminas. Esta Fase apresentou os maiores valores médios de material lignocelulósico translúcido (LCT) e de pirita (8,9 e 6,7% respectivamente). Foram quantificados para esta Fase os menores valores médios de LCO e LC (1,0 e 1,7% respectivamente, Tabela 38).

TABELA 38: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE PALINOFÁCIES EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

		MOAG	MOAF	LCT	LC	LCO	Cut+Mb	Pirof.	Mat	Pir
	(%)						Sp+Polén		algar	
FASE V (0 a 13 cm)	Mín	0	32,9	0	1,9	1,6	3,1	0,9	2,7	0
	Máx	2,8	64,7	18,6	11,1	4,0	21,3	2,7	26,0	0,5
	Média	1,4	53,4	5,7	7,2	3,2	9,8	2,1	11,0	0,1
Fase IV (13 a 30 cm)	Mín	0,6	68,6	0,0	2,0	0,6	3,5	2,9	5,6	0,0
	Máx	0,9	76,6	8,2	2,9	3,8	10,2	3,5	11,7	0,0
	Média	0,7	72,4	3,7	2,3	2,2	7,2	3,3	8,2	0,0
Fase III (30 a 50 cm)	Mín	1,4	71,1	0,2	2,5	0,6	0,7	2,6	0,7	0,0
	Máx	15,0	75,1	12,2	4,2	3,6	7,4	5,0	2,5	3,9
	Média	5,8	72,3	6,1	3,4	2,5	3,2	4,0	1,4	1,6
Fase II (50 a 80 cm)	Mín	0,7	43,9	0,0	2,0	1,3	2,2	2,9	0,0	0,0
	Máx	16,0	78,9	14,5	10,8	3,5	9,2	20,6	6,4	12,2
	Média	3,2	67,1	3,7	4,5	2,2	5,0	6,7	2,7	4,7
Fase I (80 a 100 cm)	Mín	0,6	63,6	1,4	1,0	0,3	3,6	0,7	0,2	0,0
	Máx	2,8	77,1	13,4	3,0	1,5	7,9	3,9	4,4	10,5
	Média	1,8	70,1	8,9	1,7	1,0	5,7	2,6	1,6	6,7

Fonte: Este trabalho

- Fase II (80 a 50 cm) – Fase marcada por maior média de pirofusinita (6,7%) e alto valor médio de pirita. Apresenta o menor valor médio de LCT juntamente com a Fase IV (3,7%). Foi observado o maior valor máximo de MOAF de todo o testemunho, na profundidade de 72,9cm (78,9%), de pirofusinita na profundidade de 79,9cm (20,6%), de pirita 60,9cm (12,2%) e de MOAG a 77,4cm (16%).
- Fase III (50 a 30 cm) – Apresentou valor médio de MOAG entre as Fases (5,8%). Também foi observado um alto valor médio de MOAF (72,3%). Portanto o valor médio para o somatório das partículas: cutícula, membrana, pólen e sporo foi o menor encontrado entre as Fases estabelecidas (3,2%). Também foi encontrado o menor valor médio de material orgânico algar, 1,4%.

- Fase IV (30 a 13 cm) – Esta Fase se caracterizou por valores médios de todos os parâmetros quantificados. O material algar apresenta um crescimento em relação à Fase anterior (Figura 84).
- Fase V (13 a 0 cm) – Esta Fase foi caracterizada pelos maiores valores médios do material algar, LC, LCO e do somatório das partículas: cutícula, membrana, pólen e sporo (11,0; 7,2; 3,2 e 9,8% respectivamente). Porém, também foram encontrados os menores valores médios para os seguintes parâmetros: MOAF e pirofusinita (53,4 e 2,1%, respectivamente).

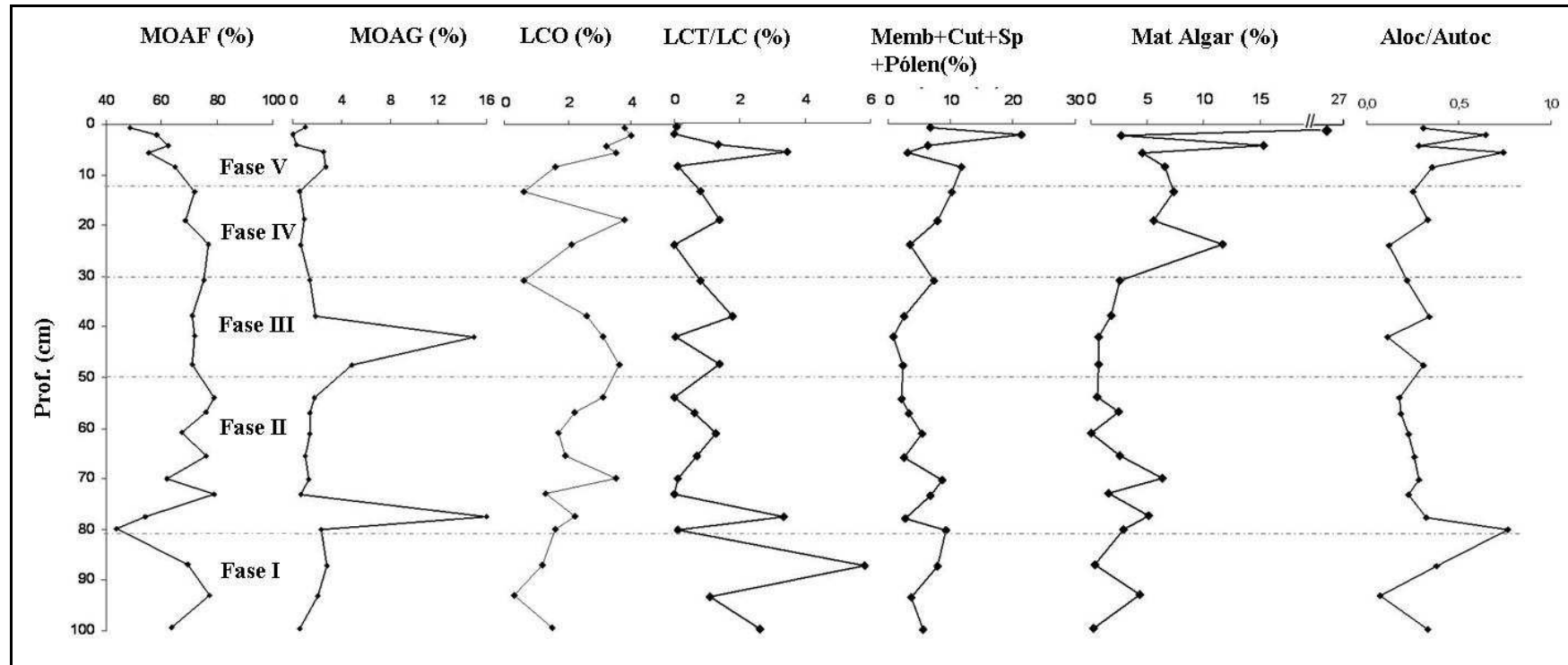


FIGURA 84: Evolução das proporções relativas em função da profundidade dos fragmentos de suposta origem autóctone e alóctone no testemunho BOQC0701.

Distribuição de lipídeos

Ao longo do testemunho BOQC07/01 foi realizada a extração lipídica para 49 amostras apresentadas e separadas por Fases na Tabela 39:

TABELA 39: EXTRATOS LIPIDICOS DO TESTEMUNHO BOQC0701 EM CM

Fase V	Fase IV	Fase III	Fase II	Fase I
0,0	13,3	30,8	50,4	80,4
0,7	14	31,5	50,9	80,9
1,4	16,8	32,2	53,4	89,9
2,1	21	35,7	53,9	90,9
4,2	21,7	37,9	56,9	98,9
5,6	23,8	40,4	59,9	99,4
8,4	25,2	41,9	60,9	99,9
10,5	25,9	43,9	64,9	
11,2	28,7	47,4	65,9	
11,9		49,9	69,9	
			70,9	
			75,4	
			79,9	

Fonte: Este trabalho

n-Alcanos

No testemunho BOQC0701 os n-alcanos são representados por cadeias de 16 a 37 carbonos (tabela 40). Sua distribuição é controlada pelo grupo de n-alcanos de cadeia longa (nC24 a nC37) que representa em média 81,60% de seu total. O grupo de n-alcanos curtos (nC16 a nC23) possui em média 18,40% do valor total de n-alcanos observados no perfil BOQC0701.

Em todo o perfil os valores de n-alcanos variaram de 1,6 a 8,1 $\mu\text{g/g}$ sedimento, com valor médio de 4,5 $\mu\text{g/g}$. O tamanho médio da cadeia (ACL) de n-alcanos variou de 18,6 a 27,3 ao longo do perfil. O valor de CPI (índice de preferência de carbono) varia de 2,0 a 5,0, com média de 3,5 devido aos altos valores de cadeias longas e ímpares.

- Fase I (100 a 80 cm) – Fase caracterizada por valores de n-alcanos entre 2,4 e 7,8 $\mu\text{g/g}$ sedimento e valor médio de 5,6 $\mu\text{g/g}$ sedimento. Todas as amostras analisadas desta fase apresentaram nC31 em maior abundância (Hmáx) que os demais homólogos. Observaram-se os maiores valores médios de CPI e TAR (3,94 e 131 respectivamente) e os menores valores médios de ACL, Paq e da

razão (C27+C29/C31) (22,4; 0,19 e 1,12 respectivamente) em comparação com as demais fases (Figura 85).

- Fase II (80 a 50 cm) – Esta fase apresenta uma ligeira diminuição nos valores de n-alcanos totais em direção ao topo do testemunho (Figura 85). Os valores de ACL e de Paq apresentam pouca variabilidade durante esta fase e menores valores que na fase anterior. A razão que determina maior contribuição de vegetais arbustivos em comparação as gramíneas (C27+C29/C31) apresenta-se praticamente constante.
- Fase III (50 a 30 cm) – Fase caracterizada pelo aumento dos valores de n-alcanos em direção ao topo (Figura 94). Ainda se observa o nC31 como homólogo mais abundante, porém os valores de ACL (tamanho médio da cadeia) diminui em direção ao topo e apresentam tendência inversa a Paq, que mostra um gradual aumento.
- Fase IV (30 a 13 cm) – Fase onde se observa pela maior variabilidade do valor total de n-alcanos e o maior valor médio de Paq (1,9 a 8,1 $\mu\text{g/g}$ e 0,34 respectivamente). Os valores de ACL e CPI apresentam leve tendência à diminuição em direção ao topo do testemunho. Os n-alcanos nC27 e nC29 foram observados como os mais abundantes em algumas amostras como a 25,9 e 28,7 cm e a 13,3 e 16,8 cm respectivamente.
- Fase V (13 a 0 cm) – Nesta fase o nC29 é o homólogo mais abundante em todas as amostras, com exceção da amostra do topo, que apresenta o nC27 como mais abundante. São observados os menores valores médios de ACL e CPI dentre as cinco fases. É observado um aumento dos valores da razão (C27+C29)/C31 em direção ao topo do testemunho.

TABELA 40: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE N-ALCANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

		TOTAL (µg/sed)	Faixa	Hmax	ACL	CPI	Paq	(C27+C29)/ C31
Fase V (0 a 13 cm)	min	2,4	16 a 37	27	18,6	2,0	0,23	1,8
	max	7,8	16 a 37	29	24,6	4,0	0,46	2,9
	média	5,6	16 a 37	29	22,4	3,0	0,31	2,3
Fase IV (13 a 30 cm)	min	1,9	16 a 37	27	21,7	2,9	0,26	1,3
	max	8,1	16 a 37	31	24,7	3,9	0,42	2,0
	media	4,9	16 a 37	30	22,9	3,3	0,34	1,7
Fase III (30 a 50 cm)	min	1,9	16 a 37	31	19,2	3,1	0,18	1,2
	max	7,2	16 a 37	31	25,3	4,2	0,42	2,0
	média	4,7	16 a 37	31	23,0	3,5	0,26	1,4
Fase II (50 a 80 cm)	min	1,7	16 a 37	31	22,8	3,2	0,14	1,1
	max	5,2	16 a 37	31	26,2	4,0	0,23	1,5
	media	3,5	16 a 37	31	24,5	3,6	0,18	1,3
Fase I (80 a 100 cm)	min	1,6	16 a 37	31	23,6	3,0	0,15	0,5
	max	5,4	16 a 37	31	27,3	5,0	0,29	1,4
	media	3,8	16 a 37	31	26,1	3,9	0,19	1,1

Σ = somatório de n-alcenos; Faixa = faixa de distribuição de n-alcenos; Hmáx = n-alceno de cadeia mais abundante ACL (average chain length) = $(\Sigma[Ci]xi)/\Sigma[Ci]$ onde i = nº de carbonos de 23-33; CPI = $2(\text{ímpares C23 a C31})/(\text{pares C22 a C30} + \text{pares C24 a C32})$;

Paq = $(C23+C25)/(C23+C25+C29+C31)$;

$(C27+C29)/C31$ = razão arbustivos/gramíneas

Fonte: Este trabalho

A Figura 86 apresenta a distribuição de n-alcenos em algumas camadas ao longo do testemunho BOQC0701. A Figura 87 mostra o perfil de abundância relativa dos lipídeos selecionados por Ficken et al., 2000 como traçadores do material macrofítico, terrestre e de proveniência bacteriana microbiana para o lago Nhunga no Quênia. Em seu trabalho Ficken e colaboradores citam que plantas submersas e flutuantes, coletadas no entorno do lago apresentaram em sua distribuição de n-alcenos os homólogos C23 e C25 como os mais abrangentes. Vale lembrar que para a *Nymphaea* coletada no entorno da Lagoa do Boqueirão apresentou os homólogos nC23, nC25, nC27 e nC29 de distribuições relativas bastante próximas (18,7; 17,3; 15,2 e 14,7 % respectivamente).

De forma geral a Figura 87 mostra uma tendência de aumento de lipídeos de origem macrofítica e também dos lipídeos de origem bacteriana e microbiana em direção ao topo do testemunho, tendência inversa ao perfil de lipídeos de origem terrestre.

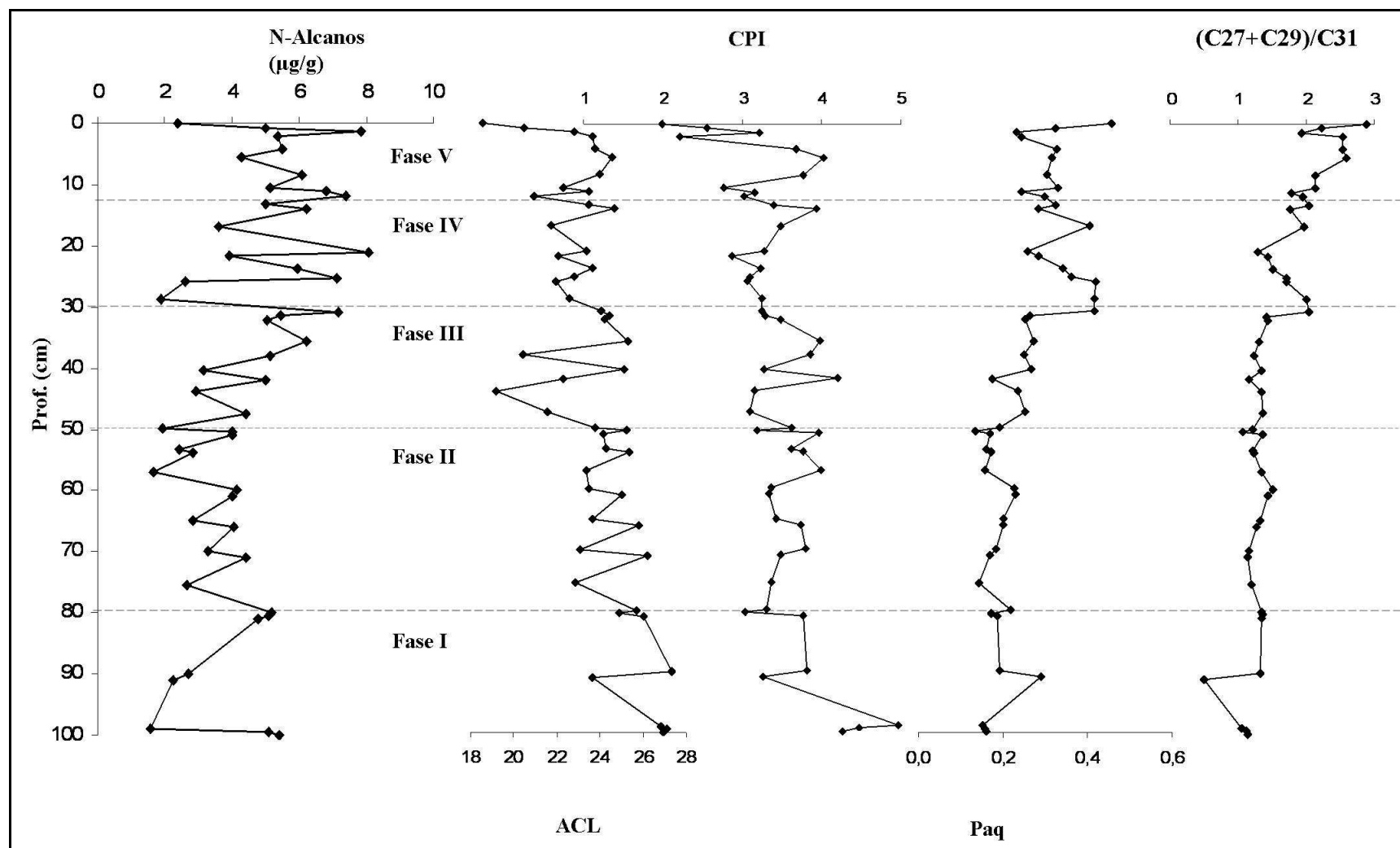


FIGURA 85: Distribuição em função da profundidade da concentração de n-Alcanos, o tamanho médio da cadeia (ACL), índice preferencial de carbono (CPI), razão Paq e razão (C27+C29)/C31 dos n-Alcanos to testemunho BOQC0701.

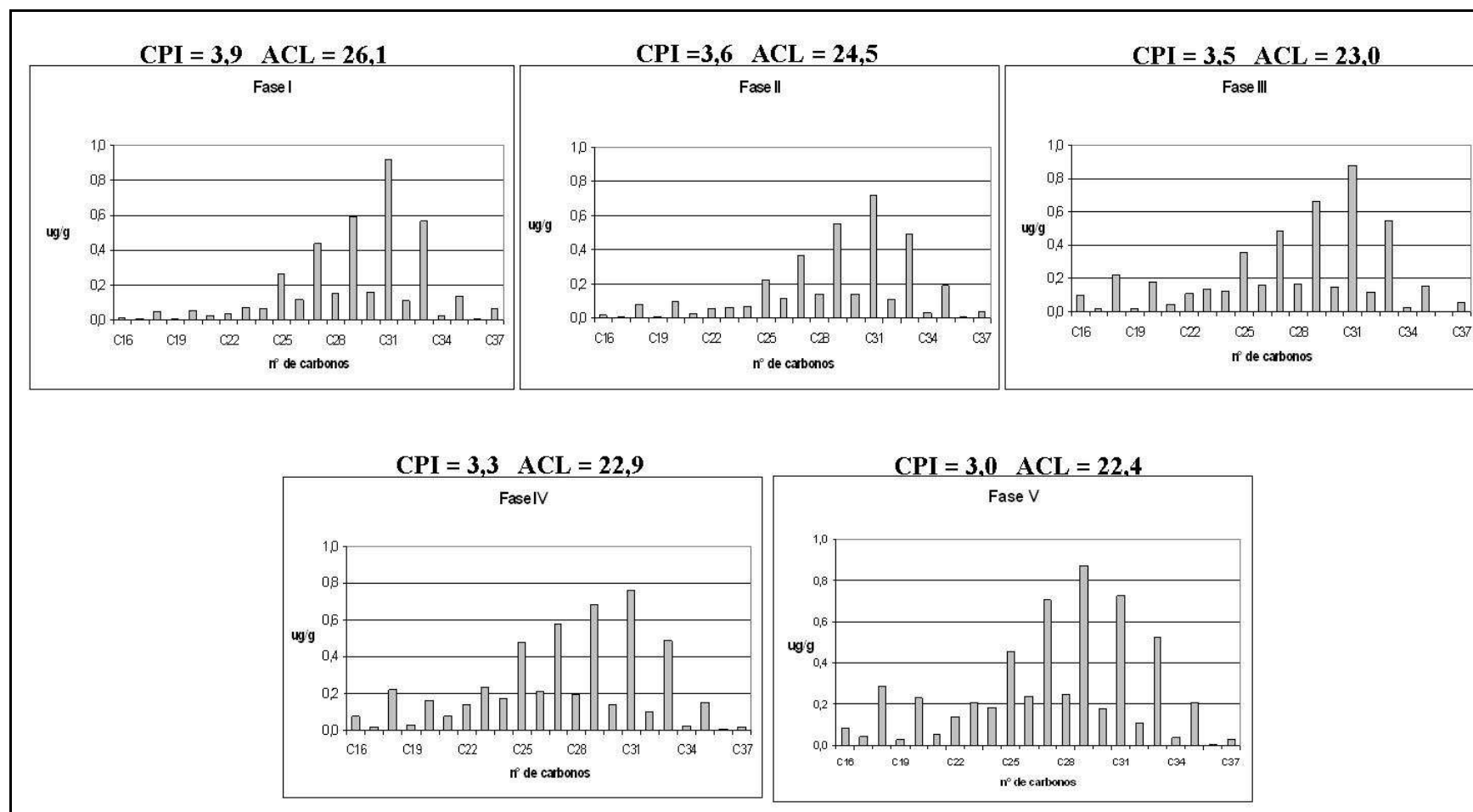


FIGURA 86: Exemplos da distribuição de n-alcenos em algumas camadas ao longo do testemunho BOQC0701.

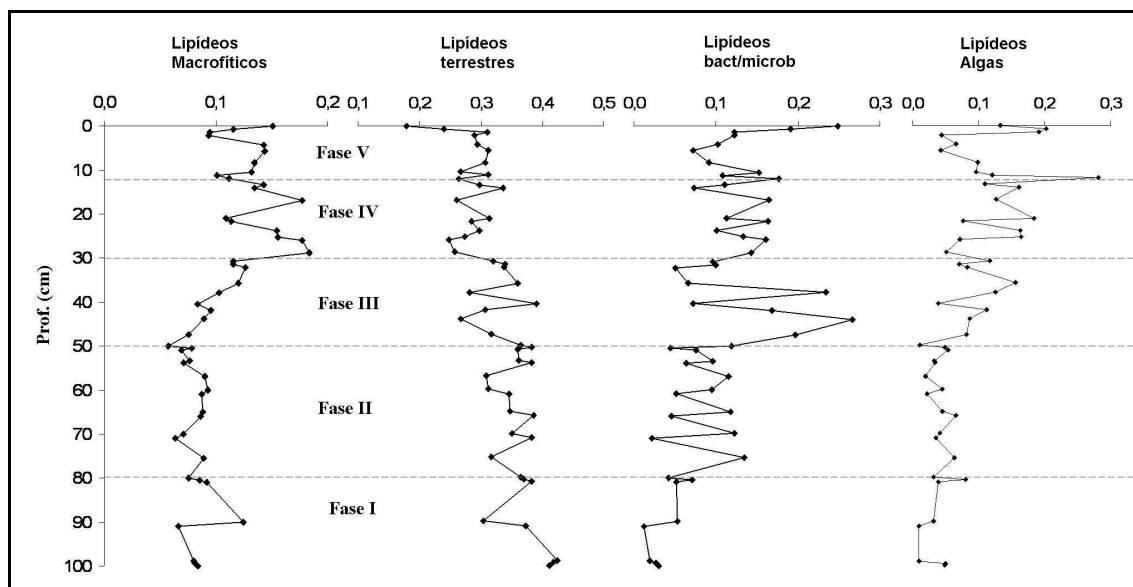


FIGURA 87: Perfil de abundância relativa dos lipídeos selecionados como biomarcadores do material macrofítico, terrestre e de proveniência bacteriana/microbiana proposto por FICKEN et al., 2000.

des-A-Triterpenos

Seis compostos eluídos entre o n-C23 e n-C26 foram identificados como des-A-triterpenos (Figura 88). Suas massas espectrais e suas características foram sumarizadas na Tabela 49. Os compostos de **1** a **4** e o composto **6** apresentaram massa molecular de 328 *uma* ($C_{24}H_{40}$) foram identificados como des-A-triterpenos insaturados (ligação dupla c=c). O composto **5** apresenta o íon molecular 330 *uma* ($C_{24}H_{42}$) e não possui ligações duplas como os outros compostos. Os compostos de **1** a **4** e o composto **6** não apresentam o fragmento característico da perda do grupo isopropil $[M-43]^+$, fato observado no composto **5** (Tabela 41).

Através da comparação de seus tempos de retenção e massa espectral com de estruturas propostas em outros trabalhos (CORBERT, 1980; LOGAN e EGLINTON, 1994, JACOB et al., 2007 e HUANG et al., 2008) foram identificados os compostos **1**, **2**, **3** e **4** (Tabela 41). O composto **5** foi identificado como des-A-lupano através da comparação entre os espectros de massa publicados por Corbert, 1980; Philip, 1985; Trendel et al., 1989; Woolhouse et al., 1992, Jacob et al., 2007 e Huang et al., 2008.

TABELA 41: LISTA DOS DES-A-TRITERPENOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, DADOS DE MASSA ESPECTRAL, IDENTIFICAÇÃO E REFERÊNCIAS

n° pico	tR	Massa Molecular	Íons de maior significância (em ordem de abundância relativa)	Fórmula	Identificação	Referências
1	25,89	328	189, 204, 313, 161, 328, 161, 218	C ₂₄ H ₄₀	des-A-olean-13(18)-ene	A, B e C
2	25,97	328	203, 218, 189, 231, 313, 161, 175, 328, 243	C ₂₄ H ₄₀	des-A-olean-12-ene	A, B e C
3	26,15	328	313, 189, 161, 175, 204, 328, 218	C ₂₄ H ₄₀	des-A-urs-13(18)-ene	A, B e C
4	26,7	328	218, 313, 189, 231, 203, 243, 0 328	C ₂₄ H ₄₀	des-A-urs-12-ene	A, B e C
5	27,11	330	163, 149, 191, 177, 206, 287, 217, 315, 330	C ₂₄ H ₄₂	des-A-lupane	B, C, D, E e G
6	28,53	328	161, 313, 175, 149, 191, 328, 231, 257, 243	C ₂₄ H ₄₀	des-A-arbor-9(11)-ene	F e C

Referências - A: Logan e Eglinton (1994); B: Colbert (1980); C: Jacob et al., 2007; D: Philp (1985); E: Trendel et al., 1989; F: Jaffé e Hausmann (1995), G: Woolhouse et al., 1992

Fonte: Este trabalho

As estruturas dos compostos das famílias dos oleananos (compostos **1** e **2**) e ursanos (compostos **3** e **4**) apresentam abundância dos fragmentos m/z 189, 203, 204 e 218, típicos da clivagem do anel C devido ao rearranjo retro-Diels Alder (DJERASSI et al., 1962; BUDZIKIEWICZ et al., 1962, JACOB et al., 2007).

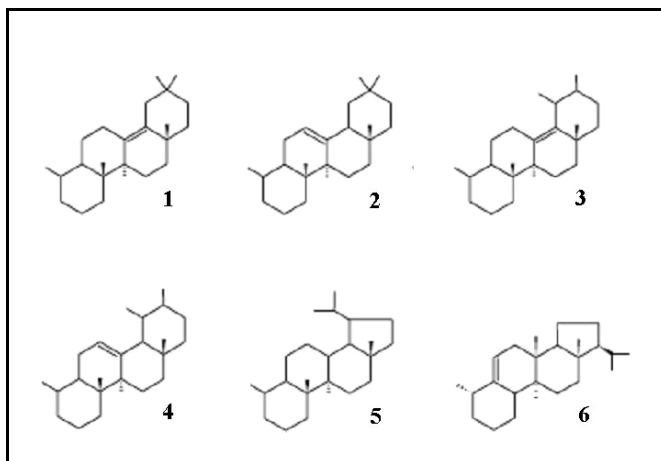


FIGURA 88: Estrutura dos des-A-lupanos quantificados no testemunho BOQC0701, estruturas numeradas como apresentado Tabela 41.

O composto **6** apresentou fragmentos de massa m/z 175, 161 e 149, comumente encontrados em D:C ou E:C friedotriterpenos (SHIOJIMA et al., 1992) e de acordo com Jaffé e Hausman, 1995 e Jacob et al., 2007 foi identificado como 10β-des-A-arbor-9(11)-eno.

De forma geral o somatório de des-A-triterpenos apresentou tendência à diminuição em direção ao topo do testemunho (Figura 89). Porém a distribuição dos compostos de cada família sofre variações distintas nas fases pré-estabelecidas.

- Fase I (100 a 80 cm) – Fase caracterizada pelo maior valor médio de des-A-triterpenos se comparada com as demais fases (2,59 $\mu\text{g/g}$ de sedimento). A tendência de diminuição do somatório des-A-triterpenos em direção ao topo do testemunho pode ser observada principalmente devido à diminuição do composto des-A-arbor-9(11)-eno (composto **6**). Os compostos das famílias oleanano (**1** e **2**), ursano (**3** e **4**) e o composto des-A-lupano (**5**) não apresentam claramente mesma tendência o que pode ser observado na tabela de correlações entre todos os compostos em cada fase (Tabela 42).
- Fase II (80 a 50 cm) - Caracterizada por forte diminuição do somatório dos des-A-triterpenos (média = 1,75 $\mu\text{g/g}$ de sedimento) e tendência à diminuição de todos os compostos em direção ao topo do testemunho (Figura 89). Porém foi observado um pico entre 64,9 e 69,9 cm onde os valores de todos os compostos aumentam consideravelmente (65,4 cm \rightarrow Σ des-A-triterp = 2,33 $\mu\text{g/g}$), com exceção do des-A-arbor-9(11)-eno (composto **6**) que sofre forte diminuição durante esta fase.
- Fase III (50 a 30 cm) – Fase caracterizada pela tendência contrária a fase anterior dos valores totais de des-A-triterpenos. Todos os compostos apresentam aumento de suas concentrações em relação às amostras analisadas precedentemente (Figura 89). O compostos do des-A-arbor-9(11)-eno (composto **6**) foi o único a apresentar forte tendência a diminuição em direção ao topo do testemunho apresentando valores de concentração próximos de zero.
- Fase IV (30 a 13 cm) – Foi observada diminuição dos valores do somatório de des-A-triterpenos em direção ao topo do testemunho para os compostos das famílias oleanano e arborano (compostos **1**, **2** e **6** respectivamente). A mesma tendência foi observada pelas famílias dos compostos ursano e pelo des-A-

lupano (compostos **3**, **4** e **5** respectivamente), porém para estes compostos foi observado um pico a profundidade de 23,8 e 25,2 cm (Figura 89).

- Fase V (13 a 0 cm) – Fase caracterizada por baixos valores do somatório de des-A-triterpenos, porém foi observada a mesma tendência de evolução entre os compostos da família oleanano e pelo des-A-lupano (compostos **1**, **2** e **5** respectivamente).

De acordo com a Tabela 41 que apresenta a correlação entre todos os compostos em cada fase podemos observar que o des-A-arbor-9(11)-eno (composto **6**) não apresenta correlação linear satisfatória ($>0,65$) com nenhum dos outros compostos durante as cinco fases. O composto des-A-lupano (composto **5**) apresenta uma melhor correlação com a família dos des-A-ursanos (composto **3** e **4**) durante as Fases I, II, III e IV. Porém na Fase V o des-A-lupano (composto **5**) apresenta melhor correlação com a família dos des-A-oleananos (compostos **1** e **2**) porém ainda fraca.

A Figura 90 mostra a distribuição relativa dos valores médios dos des-A-triterpenos em cada fase do testemunho BOQC0701. Podemos observar a diminuição da concentração relativa de des-A-arbor-9(11)-eno (composto **6**) em direção ao topo do testemunho. O des-A-lupano apresenta característica contrária aumentando sua concentração relativa da base em direção ao topo.

Compostos similares têm sido observados em petróleo e vários tipos de sedimentos e através de reações fotoquímicas e/ou mais provavelmente, de ação microbiana perdem seu anel A. A presença destes compostos não só atesta a entrada de material de origem de plantas angiospermas, como também confirma a comum via de transformação dos terpenóides de plantas superiores (STOUT, 1992).

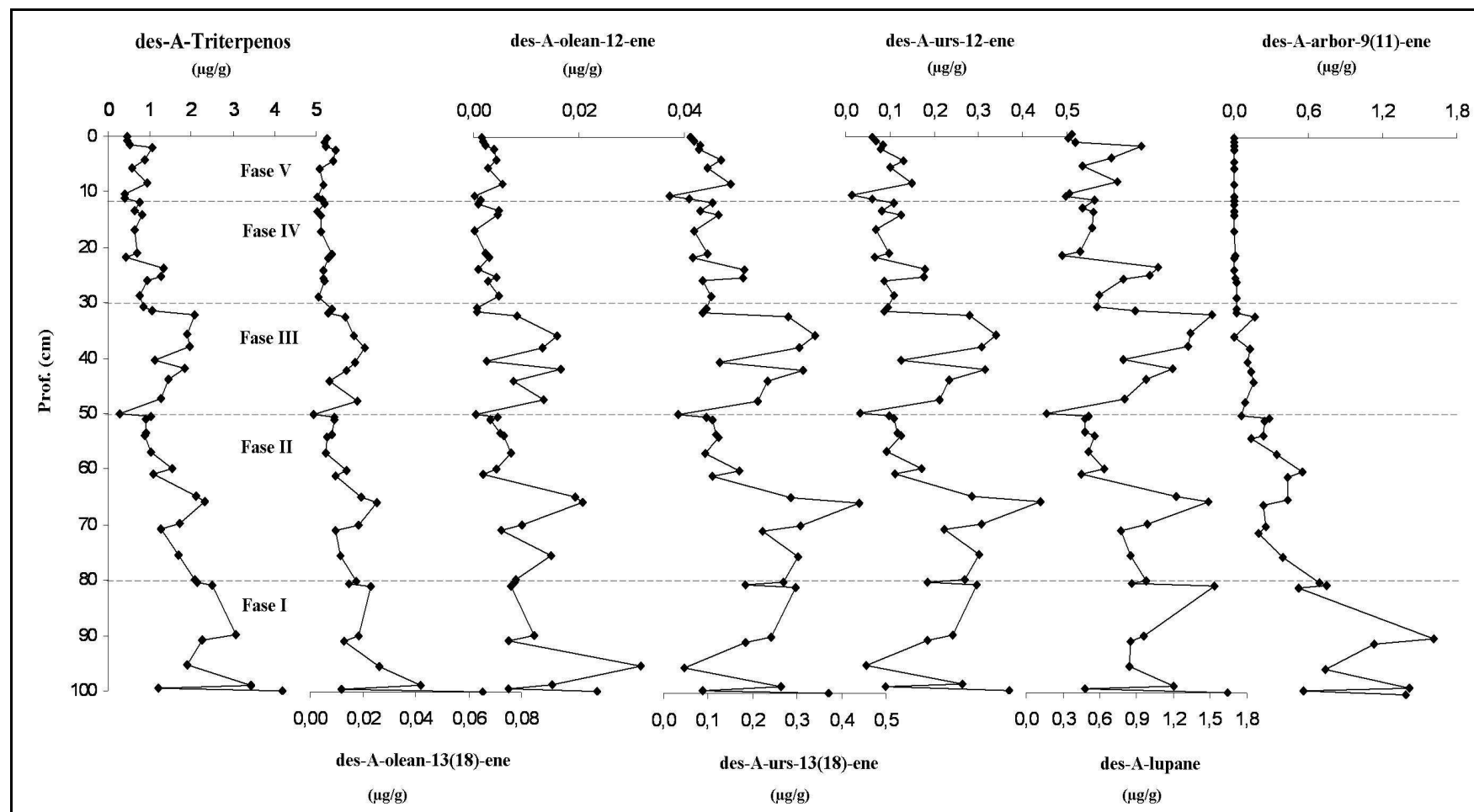


Figura 89: Distribuição em função da profundidade da concentração dos des-A-triterpenos, em µg/g de sedimento para o testemunho BOQC0701.

TABELA 42: CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE DOS DES-A-TRITERPENOS NO TESTEMUNHO BOQC0701

	FASES	(2) des-A-olean-12-eno	(3) des-A-urs-13(18)-eno	(4) des-A-urs-12-eno	(5) des-A-lupano	(6) des-A-arbor-9(11)-eno
(1) des-A-olean-13(18)-eno	V	0,282	0,206	0,138	0,503	0,016
	IV	0,634	0,674	0,697	0,496	0,430
	III	0,209	0,196	0,311	0,389	0,001
	II	0,555	0,699	0,682	0,856	0,001
	I	0,346	0,962	0,429	0,568	0,221
(2) des-A-olean-12-eno	V		0,868	0,613	0,575	0,047
	IV		0,784	0,761	0,418	0,207
	III		0,889	0,734	0,605	0,027
	II		0,861	0,698	0,784	0,023
	I		0,384	0,011	0,055	0,034
(3) des-A-urs-13(18)-eno	V			0,691	0,399	0,019
	IV			0,892	0,707	0,422
	III			0,912	0,771	0,006
	II			0,600	0,795	0,004
	I			0,467	0,620	0,289
(4) des-A-urs-12-eno	V				0,348	0,014
	IV				0,805	0,349
	III				0,901	0,005
	II				0,855	0,082
	I				0,768	0,256
(5) des-A-lupano	V					0,084
	IV					0,431
	III					0,018
	II					0,028
	I					0,081

Fonte: Este trabalho

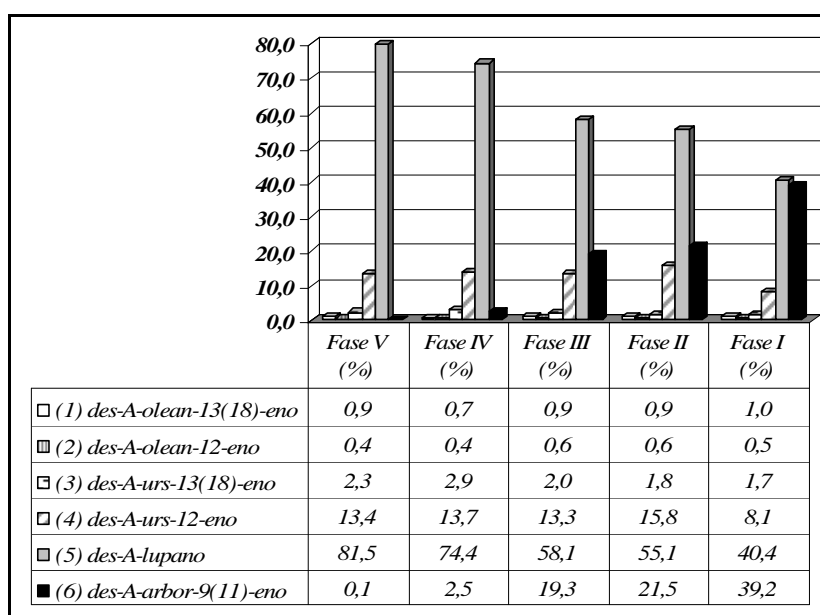


FIGURA 90: Distribuição relativa dos valores médios dos des-A-triterpenos para as fases do testemunho BOQC0701.

Triterpenos pentacíclicos metil éteres - PTMEs

Sete compostos foram identificados como triterpenos pentacíclicos metil éter (PTME). As características principais destes compostos são sumarizadas na Tabela 43. Os PTME encontrados neste trabalho apresentam massa molecular de 440 *uma* e 438 *uma* e fórmula molecular de C₃₁H₅₂O e C₃₁H₅₀O respectivamente. São comumente observados os fragmentos m/z 408 [(M-32)⁺] e m/z [(M-15)-32⁺] que representam a perda de um grupo metoxi na forma de metanol (CH₃OH) durante a fragmentação (BRYCE et al., 1967 e JACOB et al., 2005).

Compostos 1, 2 e 3

Intensos fragmentos m/z 218, 203/204, e 189, típicos da clivagem do anel C devido ao rearranjo retro-Diels Alder (DJERASSI et al., 1962; BUDZIKIEWICZ et al., 1962 e JACOB et al., 2005) foram encontrados nestes compostos caracterizados como PTMEs derivados dos oleananos e ursanos.

Para o composto **1** também foram encontrados íons m/z 316, 301,284 e 269, característicos do taraxen-14-en-3b-ol ME (sawamilletin ou crusgaline, BRYCE et al., 1967a, e JACOB et al., 2005). Após a comparação entre os tempos de retenção e do espectro de massa do padrão e da molécula em questão, o composto 1 foi identificado como e do padrão, esta foi identificada como taraxen-14-en - 3b-ol ME (crusgaline).

Através da injeção do padrão autêntico o composto **3** foi identificado como olean 12-en-3 α -ol ME (β -amyrin). Devido ausência de padrão, mas de acordo com a semelhança espectral (BRYCE et al., 1967 e JACOB et al., 2005) sugerimos a identificação do composto **2** como Urs-12-en-3 β -ol ME.

Compostos 4

O composto **4** é o único composto identificado que apresenta massa molecular de 438 *uma*. Seus fragmentos de massa característicos são m/z 423 [m-15]⁺ e m/z 391 [(M-15)-32]⁺. Seu espectro de massa apresenta características de uma molécula de PTME triterpenicas di insaturada D:C ou E:C friedo como os esqueletos das famílias fernane ou arborane (JACOB et al., 2005).

TABELA 43: LISTA DOS PTMES APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSA MOLECULAR E DADOS DE MASSA ESPECTRAL

n pico	tR	Identificação	MM	Íons mais característicos
1	38,41	Taraxen-14-en - 3b-ol ME (a)	440	425, 408, 393, 355, 316, 301, 284, 269, 218, 204 (100), 189, 175, 159
2	38,53	Urs-12-en-3 β -ol ME	440	425, 408, 393, 355, 255, 243, 229, 218 (100), 203, 189, 175, 161
3	38,63	Olean 12-en-3α-ol ME (b)	440	425, 408, 393, 323, 257, 243, 229, 218, 204, 189 (100), 177, 161
4	39,18	Arbor-9(11)-dien-3-ol ME	438	423, 406, 391 (100), 363, 355, 323, 285, 267 (100), 253, 239, 227, 213, 227, 213, 199, 185, 171, 159
5	39,49	Bauer-7-en-3 β -ol ME	440	425, 408, 393, 273, 261(100), 255, 241, 229, 215, 201, 189, 175, 163
6	40,43	Fern-9(11)-en-3 β -ol ME (c)	440	425, 408, 393, 365, 355, 323, 287, 273(100), 261, 255, 241, 229, 215, 201, 189, 175, 159
7	40,64	Arbor-9(11)-en-3 β -ol ME (d)	440	425, 408, 393, 365, 355, 323, 287, 273(100), 261, 255, 241, 229, 215, 201, 187, 173, 161

Legenda: tR = tempo de retenção,

ME = metil éter, MM = massa molecular,

(a) sawamilletin ou crusgaline, (b) isosawamilletin ou β -amyryn ME, (c) arundine, (d) cylindrine

Compostos em negrito identificados com padrões autênticos.

A identificação de outros compostos foi feita através da comparação com Jacob et al., 2005.

Fonte: Este trabalho

Através da comparação de seu espectro de massa com de compostos do tipo fernane e arborane e a comparação com dados da literatura (JACOB et al., 2005) foi proposta como Arbor-7,9(11)-dien-3-ol ME como estrutura para o composto **4**.

Composto 5

O espectro de massa deste composto é dominado por forte dublete a m/z 261 e 229. Não foi detectado nenhum fragmento indicativo da perda do grupamento isopropil do íon m/z 408. De acordo com esta evidência segundo Nashimoto et al., 1968, Bryce et al., 1967b, e Jacob et al., 2005 o composto **5** foi identificado como bauer-7-en-3 β -ol ME.

Compostos 5 e 6

Possuem como íons dominantes m/z 393, 287, 273, 255, 241. O íon 273 $[M-167]^+$ é típico de D:C ou E:C encontrados em triterpenos como o arborane, fernane, bauereame e multiflorane. Pela perda do fragmento CH_3OH este fragmento produz íon 241. Um fragmento menor m/z 365 pode ser atribuído a perda do grupamento isopropil do fragmento 408 $[(M-32)^+]$. Desta os compostos **6** e **7** foram identificados como D:C ou E:C friedo triterpenos metil éteres com um grupo isopropil no anel E com dupla ligação nos carbonos de posição $\Delta^{9(11)}$ e Δ^8 (NISHIMOTO et al., 1968, BRYCE et al, 1967a e JACOB et al., 2005). Por comparação com seu tempos de retenção e massa espectral dos padrões autênticos os compostos **6** e **7** foram identificados.

De forma geral os valores do total de PTME variam de 0,254 a 13,09 $\mu\text{g/g}$ de sedimento com valor médio de 1,718 $\mu\text{g/g}$. Porém estes valores não representam fielmente a distribuição de PTMEs durante as fases do testemunho devido a picos de concentração extremamente altos de alguns PTMEs quantificados em determinadas fases (Figura 92).

- Fase I (100 a 80 cm) – Corresponde a base do testemunho apresenta 0,89 $\mu\text{g/g}$ de valor médio de PTMEs (Tabela 44). Nenhum dos compostos quantificados se destacou em relação aos outros. Nesta fase a crusgaline (composto **1**) é observada em maior concentração que os demais PTME em todas as amostras, salvo a de profundidade de 95,4 cm, onde o valor de urs-12-em-3 β -ol ME (composto **2**) é ligeiramente maior (Figura 92).

TABELA 44: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE PTMES EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

		TOTAL	T Parcial	(1) taraxen-14-en - 3b-ol ME	(2) Urs-12-en-3b-ol ME	(3) olean 12-en-3a-ol ME (b-myrrin ME)	(4) Arbor9(11)-dien-3-ol ME	(4) bauer-7-en-3b-ol ME	(5) Fern-9(11)-en-3b-ol ME (Aroudoine)	(6) Arbor-9(11)-en-3b-ol ME (Cylindrine)
		ug /g sedimento								
Fase V	min	0,50	0,24	0,03	0,04	0,03	0,02	0,09	0,12	0,03
	máx	1,20	0,62	0,08	0,27	0,19	0,30	0,19	0,54	0,06
	média	0,83	0,45	0,05	0,13	0,11	0,09	0,12	0,29	0,04
Fase IV	min	0,70	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,23	0,00
	máx	13,08	1,16	0,43	0,23	0,22	1,07	0,29	11,69	0,10
	média	3,42	0,61	0,18	0,10	0,09	0,27	0,20	2,54	0,04
Fase III	min	0,25	0,21	0,06	0,05	0,03	0,00	0,03	0,05	0,01
	máx	2,71	2,42	1,01	0,52	0,58	0,12	0,40	0,56	0,09
	média	1,71	1,38	0,52	0,28	0,30	0,06	0,22	0,28	0,05
Fase II	min	0,63	0,56	0,10	0,00	0,07	0,01	0,08	0,04	0,02
	máx	1,88	1,71	0,66	0,52	0,54	0,07	0,30	0,20	0,15
	média	1,01	0,88	0,26	0,18	0,23	0,03	0,15	0,10	0,07
Fase I	min	0,39	0,30	0,13	0,04	0,01	0,00	0,00	0,04	0,01
	máx	1,23	1,07	0,45	0,28	0,23	0,10	0,21	0,17	0,08
	média	0,89	0,72	0,30	0,16	0,14	0,05	0,09	0,11	0,04

Legenda: Total PTME = compostos 1+2+3+4+5+6+7; Total parcial = compostos 1+2+3+5+7, Numeração dos compostos de acordo com a tabela 42

Fonte: Este trabalho

- Fase II (80 a 50 cm) – Esta fase é marcada pela presença de um pico nas profundidades a 64,9 e 65,4 cm. Foi observado um aumento de todos os compostos quantificados salvo de aroudoine (composto 5).
- Fase III (50 a 30 cm) – Fase caracterizada pelos maiores valores médios dos compostos 1, 2, 3, 5 (0,52; 0,28; 0,30 e 0,22 µg/g respectivamente), onde estes compostos aparentam ter a mesma evolução, de aumento significativo. Os compostos 4, e 6 não apresentaram a mesma tendência dentro desta fase que os outros compostos citados precedentemente.
- Fase IV (30 a 13 cm) - Esta fase apresenta os maiores valores de PTMEs total encontrados em todo o testemunho e maior valor médio de PTMEs (3,42 µg/g). Estes valores são influenciados pelos valores extremamente altos de Arbor 9(11)-dien-3-ol ME e de Fern-9(11)-en-3b-ol ME (compostos 4 e 6) observados nas profundidades de 13,3 a 18,2 cm.

- Fase V (13 a 0 cm) – De forma geral os valores de PTME diminuem em direção ao topo nesta fase do testemunho. Os valores de arundoine (composto **6**) apresentaram queda significativa assim como o Arbor 9(11)-dien-3-ol ME (composto **4**).

Quando observado o perfil do valor total de PTME neste testemunho a evolução do total dos PTMEs é mascarada pelos valores altíssimos de arundoine e de Arbor 9(11)-dien-3-ol ME (composto **6** e **4**). Este fato nos leva a suspeitar de um possível evento que tenha causado a entrada abrupta destes dois compostos (**4** e **6**) nesta faixa de 13 a 18,2 cm. Desta forma foram somados os demais compostos e este valor foi chamado de total parcial. Portanto o valor parcial de PTME é a soma dos compostos **1, 2, 3, 5** e **7**. O valor do total parcial de PTMEs pode ser interpretado como a evolução natural de PTME neste sistema nos 100 cm de sedimentos analisados. Os valores de crusgaline apresentam boa correlação com os valores parciais de PTME (Figura 91).

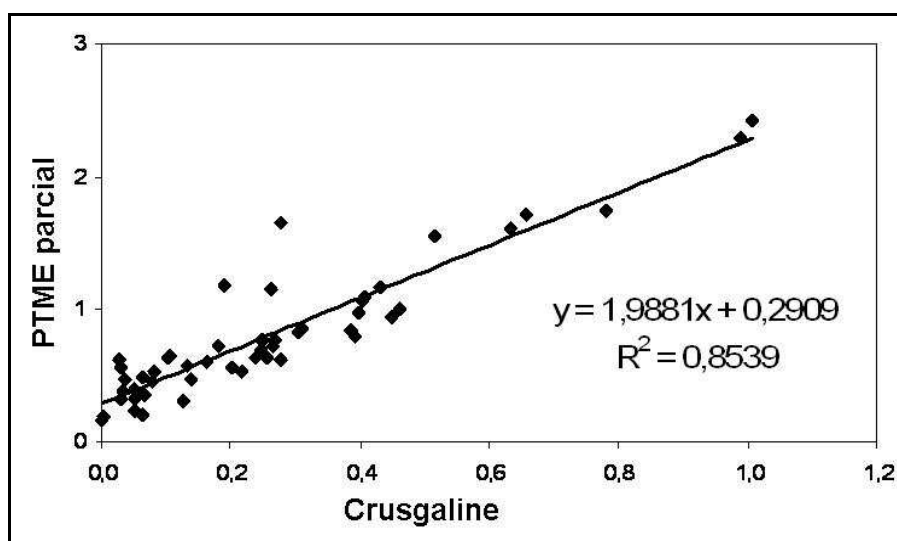


FIGURA 91: Correlação entre os valores de PTME parcial e crusgaline para o testemunho BOQC0701

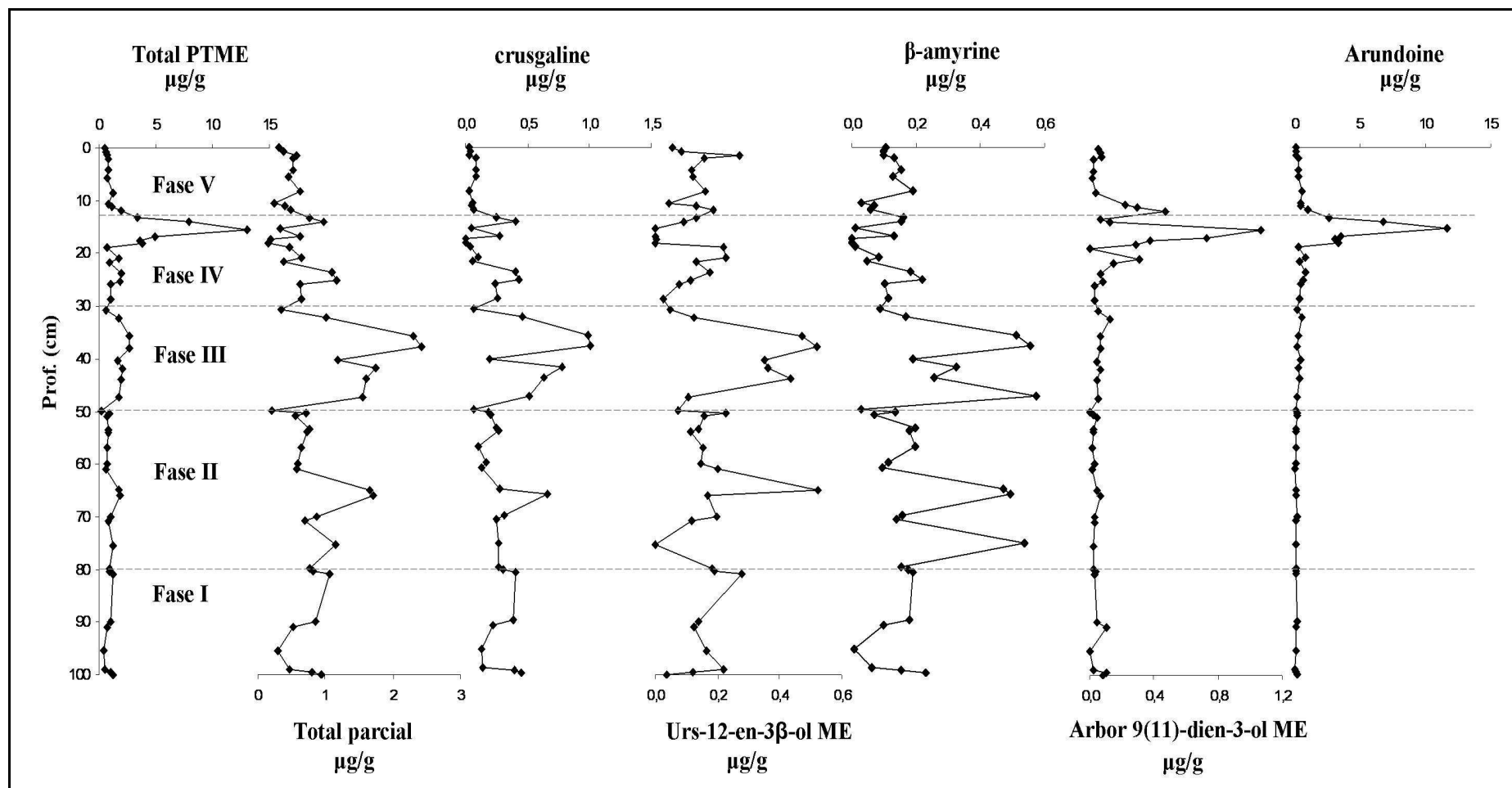


FIGURA 92: Distribuição em função da profundidade da concentração dos PTMEs, em µg/g de sedimento para o testemunho BOQC0701.

Legenda: Total PTME = compostos 1+2+3+4+5+6+7; Total parcial = 1+2+3+5+7; Numeração dos compostos de acordo com a tabela 14

Hopanos

Nove compostos foram identificados como Hopanos. As características principais destes compostos são sumarizadas na Tabela 45. Foi observada a ocorrência dos hopanos de cadeia carbônica C27, C29, C30 e C31. A identificação dos hopanos foi feita de acordo com a comparação da ordem de saída, tempos de retenção, relação m/z dos fragmentos mais abundantes e da literatura (PEARSON e OBAJE, 1999 e JACOB et al., 2004). Apresentou-se como hopano predominante o 17β 21β homohopano, seguido por 17β 21β norhopano e 17β 21β hopano (Tabela 46).

Os fragmentos mais comumente observados são m/z 191 e 177. A Figura 93 mostra, como um exemplo, o espectro iônico total e o espectro de massa do íon m/z 199 para a amostra a 4,2 cm.

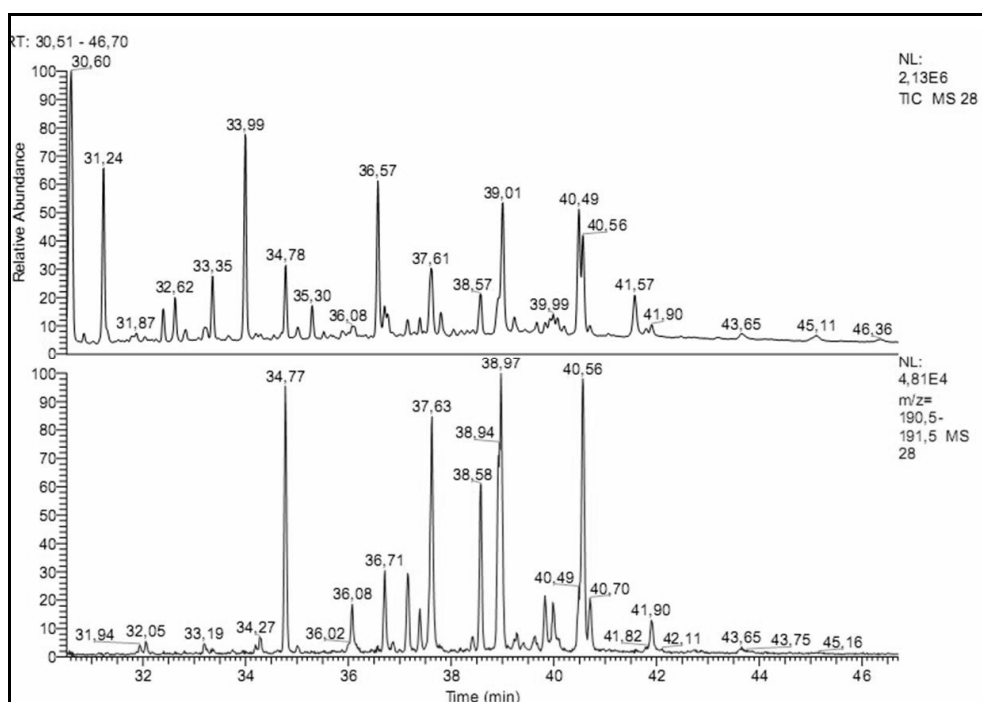


FIGURA 93: Cromatograma iônico total e espectro de massa do íon m/z 191 para a amostra a 4,2 cm de profundidade – BOQC0701.

- Fase I (100 a 80 cm) – Caracterizada pela predominância de 17β 21β hopano (composto **8**) seguido por 17β 21β homohopano (composto **9**) e 17β 21β norhopano (composto **6**). O valor médio observado do total de hopanos para esta fase é $6,90 \mu\text{g/g}$. Pode-se observar percentuais relativos próximos entre os três compostos citados anteriormente (35,4%; 30,5% e 25,4% respectivamente).

TABELA 45: LISTA DOS HOPANOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSAS E FÓRMULAS MOLECULARES E MASSAS ESPECTRAIS

n pico	tR		Identificação	Massa Molecular	Fórmula Molecular	Íons mais característicos
1	34,27	C27	17 α trisnorhopano	370	C ₂₇ H ₄₆	191, 149, 161
2	34,77	C27	17 β trisnorhopano	370	C ₂₇ H ₄₆	191, 177, 205
3	36,05	C29	17 α , 21 β norhopano	398	C ₂₉ H ₅₀	191, 205, 177
4	36,69	C29	17 β , 21 α norhopano	398	C ₂₉ H ₅₀	177, 191, 205
5	37,15	C30	17 α , 21 β hopano	412	C ₃₀ H ₅₂	177, 191, 163
6	37,62	C29	17 β , 21 β norhopano	398	C ₂₉ H ₅₀	191, 205, 177
7	38,57	C31	17 α , 21 β homohopano	426	C ₃₁ H ₅₄	191, 205, 149
8	38,98	C30	17 β , 21 β hopano	412	C ₃₀ H ₅₂	191, 205, 149
9	40,59	C31	17 α , 21 β hopano	426	C ₃₁ H ₅₄	191, 205, 149

Fonte: Este trabalho

TABELA 46: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE HOPANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

		(1) 17 α trisnorhopano	(2) 17 β trisnorhopano	(3) 17 α , 21 β norhopano	(4) 17 β , 21 α norhopano	(5) 17 α , 21 β hopano	(6) 17 β , 21 β norhopano	(7) 17 α , 21 β homohopano	(8) 17 β , 21 β hopano	(9) 17 β , 21 β homohopano	Total Hopanos
		C27	C27	C29	C29	C30	C29	C31	C30	C31	
		tR	34,27	34,78	36,07	36,7	37,15	37,63	38,58	39	40,56
Fase V	min	0,01	0,17	0,04	0,06	0,04	0,56	0,12	0,53	0,82	2,40
	max	0,20	0,50	0,11	0,17	0,15	2,35	0,32	1,30	1,72	6,73
	med	0,08	0,31	0,07	0,11	0,07	1,04	0,21	0,83	1,11	3,84
Fase IV	min	0,02	0,26	0,05	0,09	0,07	0,82	0,19	0,98	1,16	3,91
	max	0,22	0,88	0,17	0,28	0,36	3,12	0,60	2,98	4,04	12,42
	med	0,09	0,49	0,09	0,16	0,16	1,61	0,35	1,64	2,02	6,61
Fase III	min	0,02	0,26	0,07	0,05	0,05	0,59	0,18	0,90	0,74	2,87
	max	0,23	0,80	0,18	0,26	0,29	3,29	0,80	3,78	2,77	11,70
	med	0,12	0,54	0,13	0,17	0,19	2,13	0,48	2,51	1,91	8,18
Fase II	min	0,02	0,27	0,06	0,07	0,08	0,81	0,27	1,02	0,82	3,45
	max	0,27	0,88	0,27	0,20	0,25	3,05	0,69	3,26	2,43	11,20
	med	0,11	0,51	0,12	0,14	0,16	1,82	0,50	2,30	1,71	7,37
Fase I	min	0,03	0,22	0,06	0,06	0,07	0,58	0,14	0,85	0,56	2,54
	max	0,25	0,71	0,21	0,23	0,23	2,32	0,52	3,05	2,25	9,67
	med	0,12	0,48	0,13	0,14	0,15	1,48	0,41	2,28	1,70	6,90

Fonte: Este trabalho

- Fase II (80 a 50 cm) – Apresenta aumento do valor médio de hopanos (7,37 $\mu\text{g/g}$) em relação à fase anterior. Todos os hopanos quantificados apresentaram a mesma tendência de aumento (Figura 94). É observada a predominância do 17 β 21 β hopano (composto 8) seguido pelo composto 17 β 21 β norhopano

(composto **6**). São observados os seguintes percentuais relativos: 33,5% e 29,9% respectivamente.

- Fase III (50 a 30 cm) – Mais uma vez fase caracterizada pelo aumento do valor médio de hopanos (8,18 $\mu\text{g/g}$) em relação à fase anterior. Todos os hopanos quantificados apresentaram a mesma tendência de aumento. É observada a predominância do 17 β 21 β hopano (composto **8**) seguido pelo composto 17 β 21 β norhopano (composto **6**). São observados os seguintes percentuais relativos: 33,3% e 30,1% respectivamente.
- Fase II (30 a 13 cm) – Fase caracterizada pela diminuição do valor médio de hopano total. Com exceção das profundidades de 23,8 e 25,2 cm é observada uma tendência à diminuição dos valores de hopano total em direção ao topo do testemunho. Nesta fase o 17 β 21 β homohopano (composto **9**) apresenta-se em maior concentração que os demais hopanos, seguido do 17 β 21 β hopano (composto **5**).
- Fase I (13 a 0 cm) – Possui o menor valor médio de hopano total (3,84 $\mu\text{g/g}$) em relação às fases precedentes. É observada a predominância do 17 β 21 β homohopano (composto **9**; 1,11 $\mu\text{g/g}$) acompanhado por 17 β 21 β norhopano (composto **6**, 1,04 $\mu\text{g/g}$).

Em todas as amostras analisadas foi observado um comportamento similar, onde as formas $\beta\beta$ (17 β 21 β hopano, 17 β 21 β homohopano e 17 β 21 β norhopano) são mais abundantes uma vez que estas são comumente encontradas em sedimentos recentes (FARRIMOND et al., 2003).

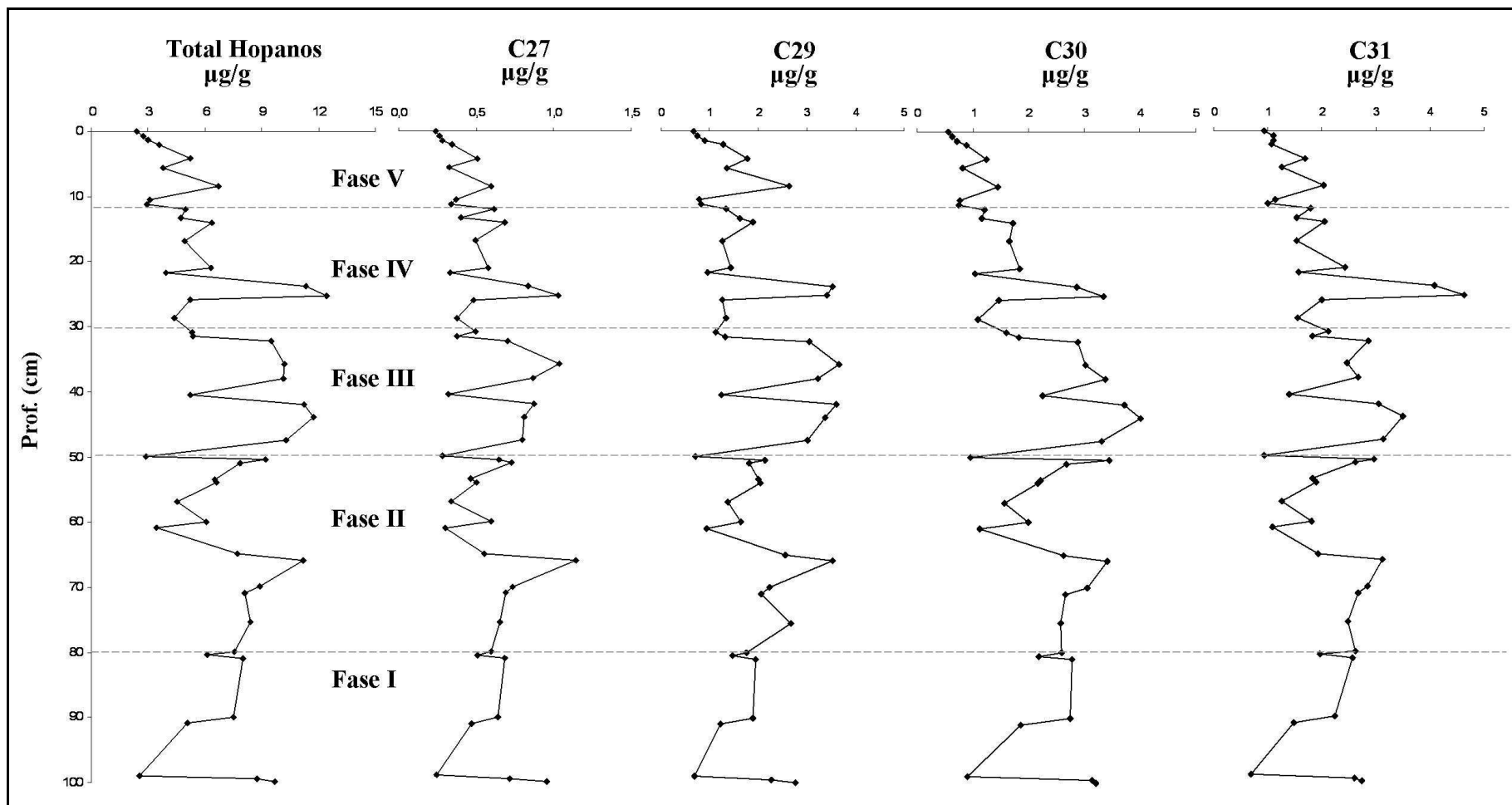


FIGURA 94: Distribuição em função da profundidade da concentração do total dos Hopanos, em $\mu\text{g/g}$ de sedimento para o testemunho BOQC0701.

Legenda: Total PTME = compostos 1+2+3+4+5+6+7+8+9; C27 = composto 1+2; C29 = compostos 3+4+6; C30 = compostos 5+8; C31 = compostos 7+9

Triterpenos Aromáticos

Dezessete compostos foram quantificados como triterpenos aromáticos. Suas características principais foram sumarizadas na Tabela 47. Os compostos foram identificados de acordo com Stout, 1992, a partir de sua hipotética via de diagênese. Compostos do tipo α -Amyrin sofrem progressiva aromatização enquanto os compostos de tipo β -Amyrin apresentam a perda do anel A seguida da aromatização.

TABELA 47: LISTA DOS TRITERPENOS AROMÁTICOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, QUANTIFICADOS NO TESTEMUNHO BOQC0701

n pico	tR	m/z	MM	Via diagênese	Tentativa de Identificação
1	23,64	119+215+342	342	α amyrin	desconhecido
2	24,37	119+215+342	342	α amyrin	A(39, 40, 42 ou 43)
3	24,88	119+215+342	342	α amyrin	A(39, 40, 42 ou 43)
4	28,29	156+172+308	308	β amyrin	A(14)
5	28,68	295+145+157	310	β amyrin	A(5)
6	29,53	145+157+171	324	α amyrin	A(45 ou 47)
7	34,40	145+157+171	384	α amyrin	desconhecido
8	35,91	199+211+363	378	α amyrin	desconhecido
9	36,41	157+171+145	380	α amyrin	desconhecido
10	36,77	145+157+172	378	α amyrin	desconhecido
11	37,00	259+274	274	β amyrin	A(15), C(22) - dinor-lupa-1,3,5(10)-trieno
12	37,52	235+249+179	360	α amyrin	desconhecido
13	37,86	218+342+231	342	α amyrin	B(XIII)
14	38,04	257+342+242	342	α amyrin	A(39, 40 ou 42)
15	38,19	257+342+243	342	α amyrin	A(39, 40 ou 42)
16	38,52	342+327+313	342	α amyrin	A(39, 40, 42 ou 43)
17	39,70	295+324+280	324	α amyrin	B(51)

Legenda: tR = tempo de retenção; m/z = razão carga/massa; massa molecular;

A – Stout, 1992; B- Hazai et al., 1986; C – Jacob et al., 2007

Fonte: Este trabalho

De forma geral, para produtos de degradação é esperado que os valores aumentem de acordo com o aumento da profundidade, porém este comportamento não claramente observado. Foi observado o valor médio triterpenos aromáticos de 4,82 $\mu\text{g/g}$ de sedimento, onde 98 % constituem-se de triterpenos provenientes da rota de degradação da α -Amyrine (RD α -Amyrine).

- Fase I (100 a 80 cm) – Fase caracterizada por uma ligeira tendência a aumento dos valores de triterpenos aromáticos em direção ao topo do testemunho. Este fato não é observado para os triterpenos aromáticos de rota de diagênese do β -Amyrine (RD β -Amyrine, Figura 95).
- Fase II (80 a 50 cm) – Fase caracterizada pela diminuição dos valores de triterpenos aromáticos em direção ao topo do testemunho, comportamento regido pelos valores de RD α -Amyrine. Porém é observada forte variabilidade

dos valores dos compostos de RD β -Amyrine o seu valor máximo a 65,9 cm (0,366 $\mu\text{g/g}$, Tabela 48). Esta variabilidade também pode ser observada no percentual relativo de compostos RD β -Amyrine nas profundidades de 75,4; 65,9 e 53,9 cm.

- Fase III (50 a 30 cm) – É observada a diminuição do valor médio de triterpenos aromáticos em direção ao topo. Este comportamento ocorre de forma intensa, com diminuição de aproximadamente 50% de triterpenos aromáticos. Este comportamento é observado para os compostos de ambas as rotas, porém mais expressivamente aos compostos RD β -Amyrine (Figura 95).
- Fase IV (30 a 13 cm) – Fase marcada por aparente estabilidade em comparação com a fase anterior. O valor médio de compostos de RD α -Amyrine apresenta aumento em relação à fase anterior (de 3,96 a 4,29 $\mu\text{g/g}$) enquanto os compostos RD β -Amyrine apresentam significativa baixa (0,091 a 0,054 $\mu\text{g/g}$). O perfil de percentual relativo de compostos RD β -Amyrine apresenta gradual diminuição (e forte variabilidade) em direção ao topo do testemunho.
- Fase V (13 a 0 cm) – Fase marcada pela forte diminuição dos valores de triterpenos aromáticos em direção ao topo observada em para os dois grupos de compostos. Porém quando observados o perfil de percentual relativo de compostos RD β -Amyrine é observado um proeminente pico que alcança o valor máximo de 9,1% a profundidade de 10,5cm.

TABELA 48: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE HOPANOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO BOQC0701

		Composto 11	Total Triterpenos Aromáticos	RD α -Amyrin	RD β -Amyrin	RD α -Amyrin (%)	RD β -Amyrin (%)
Fase V	min	0,04	0,32	0,31	0,01	90,92	0,50
	max	0,19	1,98	1,93	0,07	99,50	9,08
	med	0,10	0,99	0,96	0,03	96,69	3,31
Fase IV	min	0,01	2,86	2,80	0,02	97,91	0,49
	max	0,08	6,50	6,41	0,10	99,51	2,09
	med	0,05	4,34	4,29	0,05	98,77	1,23
Fase III	min	0,04	1,48	1,47	0,01	94,61	0,18
	max	0,39	5,79	5,71	0,30	99,82	5,39
	med	0,10	4,05	3,96	0,09	98,05	1,95
Fase II	min	0,04	4,15	4,03	0,03	95,44	0,35
	max	0,36	12,52	12,46	0,37	99,65	4,56
	med	0,11	7,62	7,51	0,11	98,32	1,68
Fase I	min	0,05	0,94	0,92	0,02	97,58	0,34
	max	0,24	11,40	11,36	0,14	99,66	2,42
	med	0,14	6,54	6,48	0,06	98,80	1,20

Legenda: composto 11 = dinor-lupa-1,3,5(10)-trieno; RD = rota de diagênese sugerida por Stout, 1992.

Fonte: Este trabalho

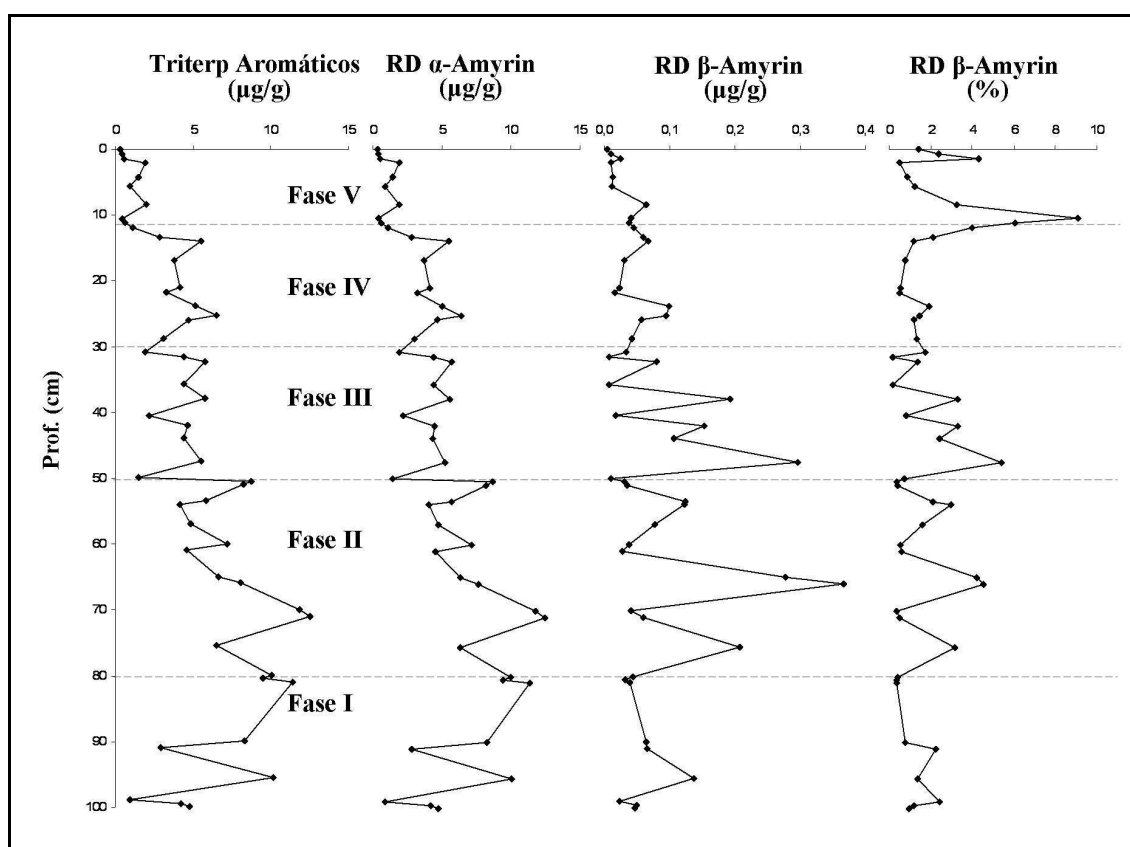


FIGURA 95: Distribuição em função da profundidade da concentração do total de triterpenos aromáticos, em μg/g de sedimento para o testemunho BOQC0701.

Legenda: Total Aromáticos = compostos 1- 17; RD β Amyrin = composto 4+5+11;

RD β Amyrin% = composto 4+5+11/ Total de triterpenos Aromáticos

5.6.3.2 LB0201

Testemunho coletado na campanha de 2001, trabalhado também na tese de Doriedson Ferreira. Apresenta aproximadamente 7.000 anos.

Composição elementar e isotópica

O conjunto dos resultados obtidos para o testemunho LB0201 permitiu o reconhecimento de cinco Fases nomeadas de I a V da base do testemunho a seu topo.

As Fases dividem o testemunho da seguinte forma:

Fase I – 94 a 88 cm / Fase II – 88 a 67cm
 Fase III – 67 a 47cm / Fase IV – 47 a 11cm

Ao longo do testemunho LB0201 o TOC variou entre 0,06% e 18,48% com valor médio de 12,63% e razão C/N entre 13 e 16,77% com valor médio de 15,30%. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{15}\text{N}$ variaram de -28,42‰ a -21‰ e de -0,41‰ a 5,79‰ com valores médios de -25,85‰ e 1,94‰ respectivamente. A Tabela 49 apresenta os valores máximo, mínimo e a média de TOC, Norg, razão C/N, composição isotópica de carbono e nitrogênio para as quatro Fases do testemunho LB0201.

TABELA 49: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS ELEMENTARES E ISOTÓPICOS EM FUNÇÃO DAS FASES ESTABELECIDAS PARA O TESTEMUNHO LB0201

		TOC (%)	Norg (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Fase IV (11 a 47 cm)	mín	12,9	0,9	13,8	-26,8	-0,4
	máx	18,5	1,2	16,7	-24,0	3,3
	média	15,7	1,0	15,5	-25,7	0,6
Fase III (47 a 67 cm)	mín	6,8	0,5	14,5	-28,4	1,2
	máx	16,0	1,1	16,2	-24,7	5,8
	média	11,3	0,7	15,2	-26,6	3,3
Fase II (67 a 88 cm)	mín	6,9	0,5	14,5	-28,3	1,3
	máx	15,9	1,0	16,3	-25,0	5,0
	média	11,7	0,7	15,7	-27,3	2,9
Fase I (88 a 94 cm)	mín	0,1	0,0	13,0	-25,4	1,4
	máx	16,1	1,1	15,1	-21,0	3,7
	média	6,8	0,5	14,0	-22,9	2,6

Fonte: Este trabalho

- Fase I (94 a 88 cm) - Esta Fase é caracterizada por forte aumento da base em direção ao topo nos teores de TOC acompanhada por um decréscimo nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{15}\text{N}$. Nesta Fase observaram-se os maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ (máx = -21‰ e méd = $-22,9\text{‰}$) e os menores para a razão C/N (mín = 13,0 e média = 14,0).
- Fase II (88 a 67 cm) – Fase marcada pela tendência de aumento dos valores da razão C/N e de diminuição de $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 96). Esta Fase apresenta um pico de $\delta^{15}\text{N}$ bem marcado a 80,5cm. Após este momento os valores de $\delta^{15}\text{N}$ sofrem crescente diminuição. A variação dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ acompanha a tendência inversa dos valores de TOC. Apresenta o menor valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ de $-27,3\text{‰}$.
- Fase III (67a 47cm) – Mais uma vez a variação dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ acompanha a tendência inversa dos valores de TOC. Nesta Fase observam-se os maiores valores de $\delta^{15}\text{N}$ (máx = $5,8\text{‰}$ e méd = $3,3\text{‰}$). Os valores da razão C/N diminuem em comparação com a Fase anterior.
- Fase IV (47 a 11 cm) – Apresenta o maior valor máximo ($18,5\%$) de TOC e médio ($14,7\%$) em relação as outras fases. É observada uma tendência de diminuição dos valores de C/N e de $\delta^{15}\text{N}$ e aumento de $\delta^{13}\text{C}$ em direção ao topo do testemunho.

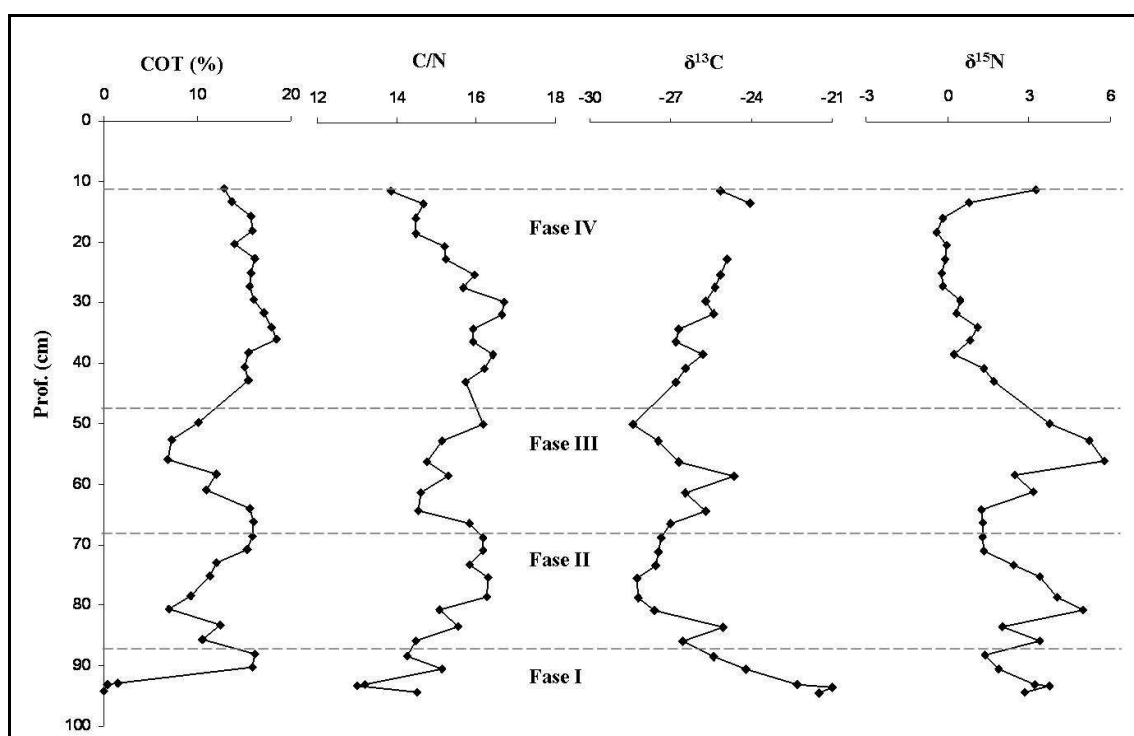


FIGURA 96: Análises elementares de carbono orgânico total, razão C/N, composição isotópica de carbono e nitrogênio do testemunho LB0201.

Parâmetros de Rock Eval

Par o testemunho LB0201 foram feitas somente análises de Rock-Eval para um total de 6 amostras.

- Fase I (94 a 88 cm) - A amostra analisada da Fase I, a 92 cm que representa a base do testemunho apresentou altos valores de TpickS2 e de IO (458°C e 343 mgCO₂/g TOC respectivamente) e baixo valor de IH (267 mgHC/gTOC) (Figura 97).
- Fase II (88 a 67 cm) – A amostra analisada da Fase II, a 80 cm apresentou uma forte diminuição do valor de TPickS2, do valor de IO (442°C e 119 mgCO₂/gTOC respectivamente) e aumento do valor de IH (284 mgHC/gTOC).
- Fase III (67 a 47 cm) – A amostra de 67 cm analisada da Fase III apresentou um pequeno aumento no valor de TPickS2 (444°C) em relação à amostra descrita anteriormente. Os valores de IO e IH apresentam a mesma tendência descrita para a amostra anterior de diminuição do valor de IO (109 mgCO₂/gTOC) e aumento do valor de IH (335 mgHC/gTOC).
- Fase IV (47 a 11 cm) – Para a Fase IV foram analisadas 3 amostras: 20 cm, 34 cm, e 38 cm. As amostras a 34 e 38cm obtiveram valores próximos em todos os parâmetros analisados. Estas amostras apresentaram uma significativa alta de TPickS2 obtendo o valor de 456°C em ambas. Porém, as amostras a 34 cm e 20 cm obtiveram valores muito próximos de IO (100 e 102 mgCO₂/g TOC, respectivamente).

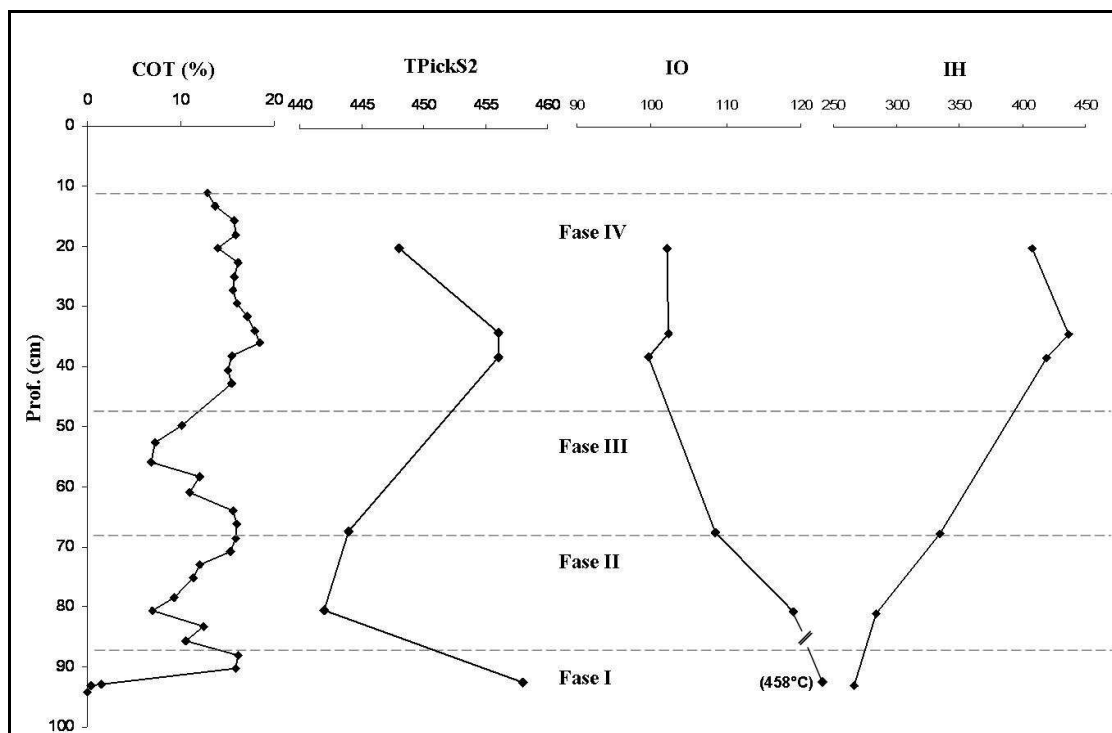


FIGURA 97: Perfis de TOC, TPickS2, IO e IH no testemunho LB0201

Para os parâmetros CPirol, CRes e CMinc (Figura 98) todas as amostras analisadas com exceção a amostra a 20 cm apresentaram a mesma tendência da base em direção ao topo. O CPirol e o CRes apresentaram uma tendência de aumento de seus valores da base em direção ao topo do testemunho e para o CMinc as amostras apresentaram um comportamento contrário, de diminuição de seus valores.

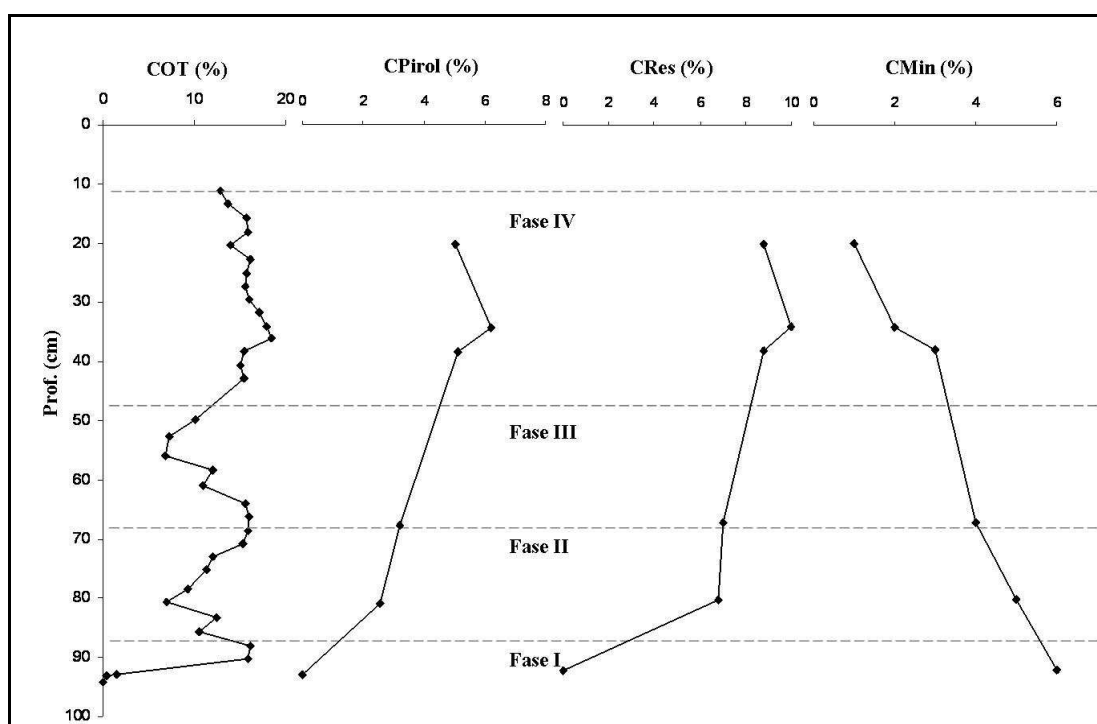


FIGURA 98: Perfis de TOC, CPirol, CRes e CMinc (%) no testemunho LB0201

A Figura 99 mostra as amostras legendadas de acordo com suas Fases. Estas foram plotadas no Diagrama de Van Kevelen. Este diagrama é utilizado na tentativa de identificar possíveis distinções do tipo da matéria orgânica presente na MO.

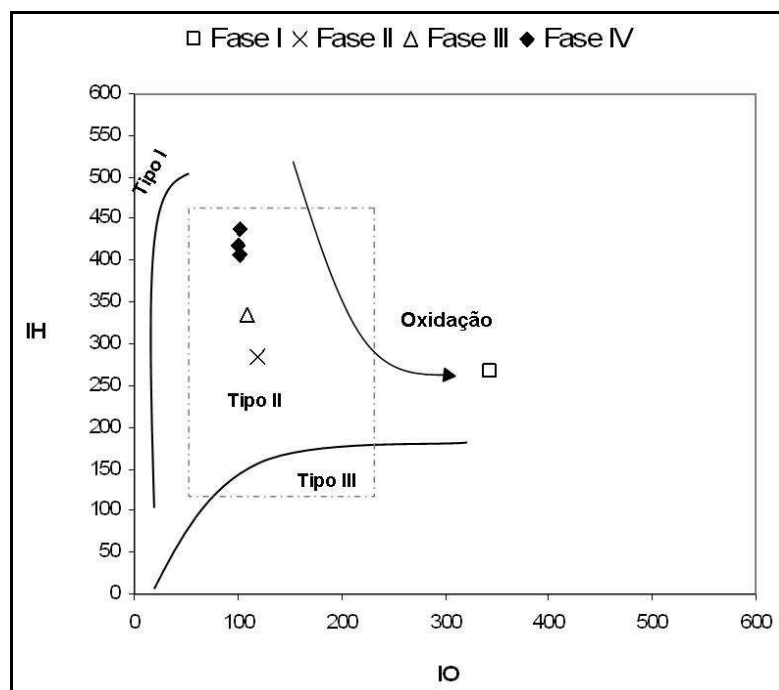


FIGURA 99: Diagrama de Van Kevelen – IH (mg HC/g TOC) versus IO (mg CO₂/g TOC)

Em paralelo segundo Langford & Blanc-Valleron, (1990) em Tyson (1995), para uma melhor separação dos tipos de MO pode ser utilizado um diagrama de dispersão dos valores de S₂ versus TOC (Figura 100).

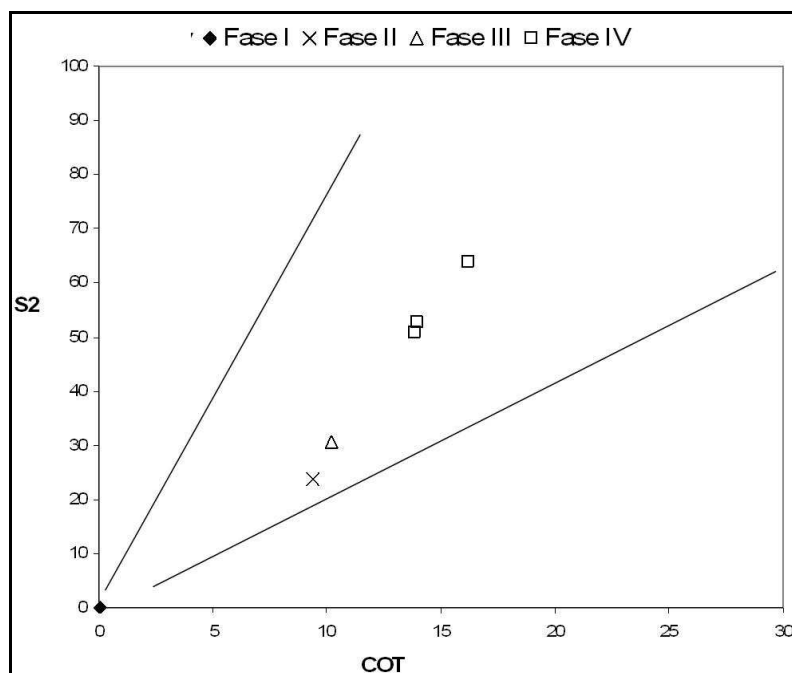


FIGURA 100: Diagrama de dispersão dos valores de S₂ versus TOC.

Palinofácies

A observação das lâminas de palinofácies de um total de 8 (Tabela 50) amostras permitiu a identificação de 13 frações orgânicas e adicionalmente da piritita, já que em algumas amostras ela se mostrou abundante (Tabela 51). Através da contagem deste material foram contabilizadas suas proporções relativas e reagrupadas em famílias maiores, supondo sua origem autóctone ou alóctone. Foram descritas neste trabalho somente as frações onde as porcentagens foram significativas.

TABELA 50: DESCRIÇÃO BÁSICA DOS FRAGMENTOS OBSERVADOS E QUANTIFICADOS, SIGLAS E SUPOSTA DO MATERIAL ORGÂNICO

Matéria Orgânica Amorfa	Sigla	Origem
MO Amorfa Floconar	MOAF	Autóctone
MO Amorfa Gelificada	MOAG	Autóctone
MO Algar	MOAlg	Autóctone
Matéria Orgânica Figurada	Sigla	Origem
MO Ligno-celulósica Translúcida	LCT	Alóctone
MO Ligno-celulósica	LC	Alóctone
MO Ligno-celulósica Opaca	LCO	Alóctone
MO Ligno-celulósica Geilificada	LCGelif	Alóctone
Membrana	Memb	Alóctone
Cutícula	Cut	Alóctone
Pirofusinita	Pirof	Alóctone
Pólen	Pólen	Alóctone
Sporo e Mega-Sporo	Sp	Alóctone
Outros	Sigla	Origem
Piritita	Pir	Autóctone

Fonte: Este trabalho

TABELA 51: PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS ESTUDADAS EM PALINOFÁCIES LB0201

Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
92	80	47	14
		67	20
			34
			38

Fonte: Este trabalho

- Fase I (94 a 88 cm) - A amostra analisada da Fase I, a 92 cm que representa a base do testemunho apresentou alto percentual de MO do tipo LC e LCO (71,5% e 3,1% respectivamente), no entanto foi observado o menor valor percentual de pirofusinita entre as amostras analisadas (1,0%) (Tabela 52).
- Fase II (88 a 67 cm) – A amostra analisada da Fase II, a 80 cm apresentou um aumento significativo do valor de MOAF e a diminuição dos materiais de origem supostamente terrestre, como os LC e as cutículas, membranas, esporos e pólenes (de 71,5% a 11,5% e de 5,9% a 1,7%, respectivamente). Foi observado um aumento de pirofusinita (5,7%) e piritita (8,0%) em relação a amostra que representa a Fase anterior.
- Fase III (67 a 47 cm) – As amostras de 67 cm e 47 cm referentes à Fase III apresentam menores valores de pirofusinita (2,0% e 2,3% respectivamente) e um aumento das cutículas, membranas, esporos e pólenes (2,5% e 4,8%, respectivamente) em comparação com a Fase anterior representada pela amostra a 80 cm. Um leve aumento de MOAF e MOAG também foram observados (Figura 101).
- Fase IV (47 a 11 cm) – A Fase IV, representada por quatro amostras: 14; 20; 34 e 38 cm mostram uma tendência de aumento da MOAG. As amostras a 14 e 20 cm apresentaram percentuais não nulos de MO de origem algar, diferentemente de todas as outras mostradas para este perfil.

TABELA 52: DESCRIÇÃO DE PALINOFÁCIES PARA O TESTEMUNHO LB0201

Prof. (cm)	MOAG (%)	MOAF (%)	LCT (%)	LC (%)	LCO (%)	Cut+Mb+ Sp+Polén (%)	Pirof. (%)	MO algar (%)	Pir (%)
14	6,0	64,4	3,7	3,7	0,7	4,9	7,9	0,8	8,0
20	1,4	56,2	17,1	4,6	0,5	5,5	7,9	3,1	3,6
34	0,7	68,1	3,1	4,7	2,2	8,6	5,2	0,0	7,6
38	1,5	77,9	0,0	11,0	2,7	1,2	2,8	0,0	3,0
47	1,3	65,2	0,0	11,0	5,2	4,8	2,3	0,0	12,2
67	1,2	75,8	0,0	5,4	6,5	2,5	2,0	0,0	6,6
80	0,8	68,8	0,0	11,5	3,5	1,7	5,7	0,0	8,0
92	0,5	17,9	0,0	71,5	3,1	5,9	1,0	0,0	0,0

Fonte: Este trabalho

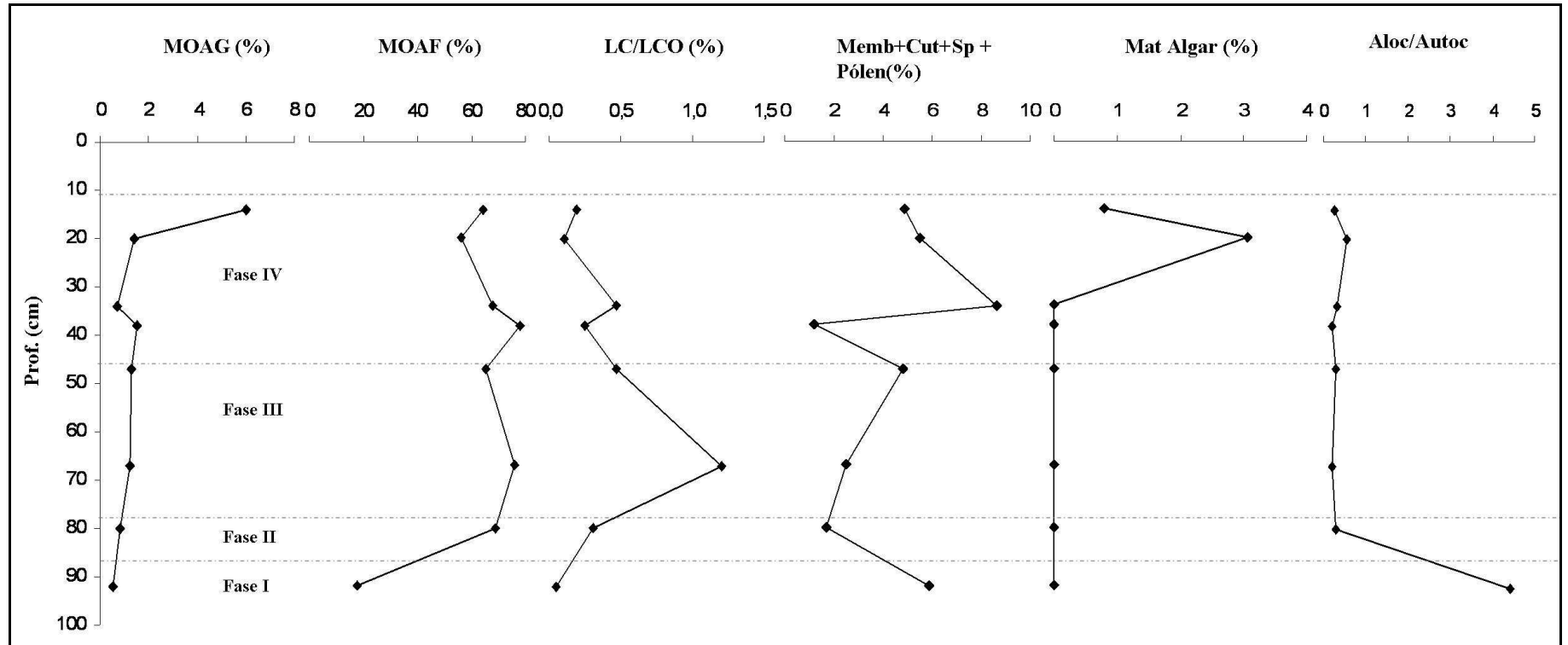


FIGURA 101: Evolução das proporções relativas em função da profundidade dos parâmetros de suposta origem autóctone e alóctone no testemunho LB0201.

Fenóis Oriundos da Lignina

Os fenóis da lignina são descritos de duas maneiras: (1) a partir das concentrações individuais dos grupos vanilil (V), siringil (S), cinamil (C) e p-Hidroxi (P) e o somatório dos grupos V + S + C identificados pela letra λ (lambda) ambos expressos em unidades de mg/100mg de carbono orgânico (CO) e (2) das razões entre as concentrações de fenóis da lignina. Cada grupo individual dos fenóis consiste em dois ou três compostos, sendo V, S e P apresentando formas cetônica, aldeídica, e ácida (Figura4). Ressaltamos que o grupo P não está incluído em λ pelo fato de dois de seus três fenóis estarem presentes tanto de origem de tecidos lignificados como também produzidos por organismos de plâncton (HEDGES, 1975; HEDGES et al., 2000; TAREQ et al., 2003, 2005; DITTMAR et al., 2004; ZOCATELLI, 2005).

- Fase I (94 a 88 cm) – A amostra analisada corresponde à base do testemunho a 93 cm. Foi observado o valor de 1,04 mg/100mg OC para o total de fenóis da lignina (λ), o segundo mais alto valor de todo o perfil. O grupo Cinamil (0,59 mg/100mg OC) apresentou o maior valor de fenóis oriundos da lignina, seguido pelo grupo Siringil (0,43 mg/100mg OC). São observados altos valores para as razões C/V (1,54 mg/100mg OC) e S/V (1,14 mg/100mg OC). O índice de degradação (Ad/Al)_v apresentou valor de 0,5 (Tabela 53).
- Fase II (88 a 67 cm) – Fase marcada pela diminuição dos valores de lignina e pelo aumento do índice de degradação (Figura 112). Também é observado aos 73 e 68,5 cm um aumento da razão S/V em relação à C/V indicando uma possível mudança da contribuição relativa de fontes de MO para a lagoa. Este fato será devidamente abordado no capítulo de discussões (Figura 102).
- Fase III (67 a 47 cm) – Os valores de λ diminuem em direção ao topo do testemunho e em comparação com as fases anteriores (Figura 103). Durante esta fase, num primeiro momento aos 61 cm, S/V apresenta maior valor (0,63 mg/100mgOC) que C/V (0,17 mg/100mgOC). Aos 51 cm as razões se alternam C/V apresenta valor muito mais expressivo (1,87 mg/100mgOC) e S/V 0,99 mg/100mgOC). Esta fase apresenta uma diminuição de (Ad/Al)_v em direção ao topo do testemunho e os mais altos valores do grupo P.

- Fase IV (11 a 47 cm) – Cinco amostras foram analisadas nesta Fase. Foram observados altos valores de λ . Durante esta Fase, em todas as amostras analisadas os valores da razão S/V apresentaram-se superiores as razões C/V. Para o índice (Ad/Al)_v foram observados valores menores de 0,4.

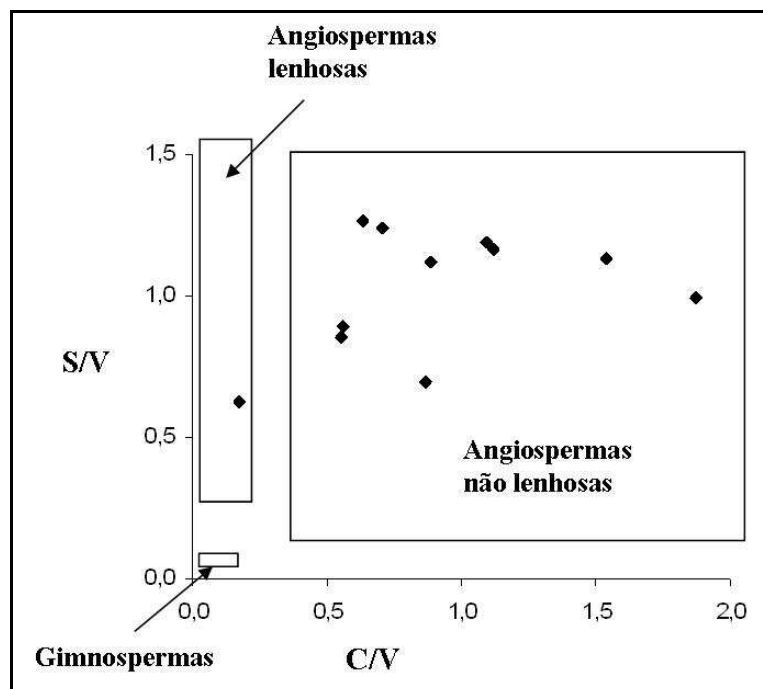


FIGURA 102: Gráfico razão S/V versus C/V para o testemunho TA11. Adaptado de Hedges et al., 1989.

TABELA 53: CONCENTRAÇÕES DOS 11 FENÓIS DA LIGNINA, TOTAL POR GRUPOS (V, S e C) E O TOTAL DE FENÓIS ORIUNDOS DA LIGNINA (λ) NO TESTEMUNHO LBO201. SIMBOLOS E ABREVIATURAS CONFORME DESCRITOS EM MÉTODOS.

prof (cm)	(mg/g TOC)										V	S	C	P	λ	C/V	S/V	(Ad/Al) _v	P/(S+V)	
	pBl	pBn	pBd	Vl	Vn	Vd	Sl	Sn	Sd	Cd										Fd
11,2	0,11	0,00	0,11	0,38	0,12	0,00	0,33	0,17	0,05	0,07	0,37	0,49	0,55	0,44	0,22	1,49	0,89	1,12	0,00	0,21
14	0,04	0,00	0,03	0,12	0,00	0,03	0,08	0,00	0,05	0,06	0,03	0,15	0,13	0,08	0,07	0,37	0,56	0,85	0,30	0,24
20,4	0,09	0,00	0,08	0,25	0,08	0,00	0,24	0,11	0,03	0,04	0,32	0,33	0,38	0,37	0,17	1,07	1,12	1,16	0,00	0,23
34	0,10	0,04	0,07	0,39	0,11	0,00	0,35	0,25	0,03	0,04	0,27	0,50	0,63	0,32	0,22	1,45	0,63	1,26	0,00	0,19
38,3	0,10	0,04	0,09	0,28	0,09	0,07	0,28	0,24	0,02	0,02	0,29	0,44	0,55	0,31	0,24	1,30	0,71	1,24	0,27	0,24
51	0,03	1,47	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,06	0,08	0,08	0,08	0,14	1,50	0,29	1,87	0,99	0,00	9,90
61	0,00	1,26	0,06	0,16	0,00	0,05	0,09	0,00	0,04	0,02	0,01	0,21	0,13	0,04	1,31	0,38	0,17	0,63	0,32	3,80
68,5	0,08	0,04	0,07	0,15	0,05	0,06	0,17	0,12	0,02	0,02	0,27	0,26	0,32	0,29	0,18	0,87	1,09	1,19	0,40	0,32
73	0,03	0,81	0,00	0,06	0,00	0,07	0,05	0,00	0,07	0,05	0,02	0,13	0,12	0,08	0,83	0,33	0,56	0,90	1,27	3,29
80,5	0,08	0,00	0,06	0,18	0,05	0,16	0,14	0,14	0,00	0,00	0,34	0,39	0,27	0,34	0,14	1,01	0,86	0,70	0,90	0,21
93	0,09	0,04	0,09	0,19	0,08	0,11	0,16	0,22	0,05	0,07	0,52	0,38	0,43	0,59	0,21	1,40	1,54	1,14	0,55	0,26

Legenda: P = grupo parahidroxil, V = grupo vanilil, S = grupo siringil, C = grupo cinamil, λ = total de fenóis oriundos da lignina

Fonte: Este trabalho

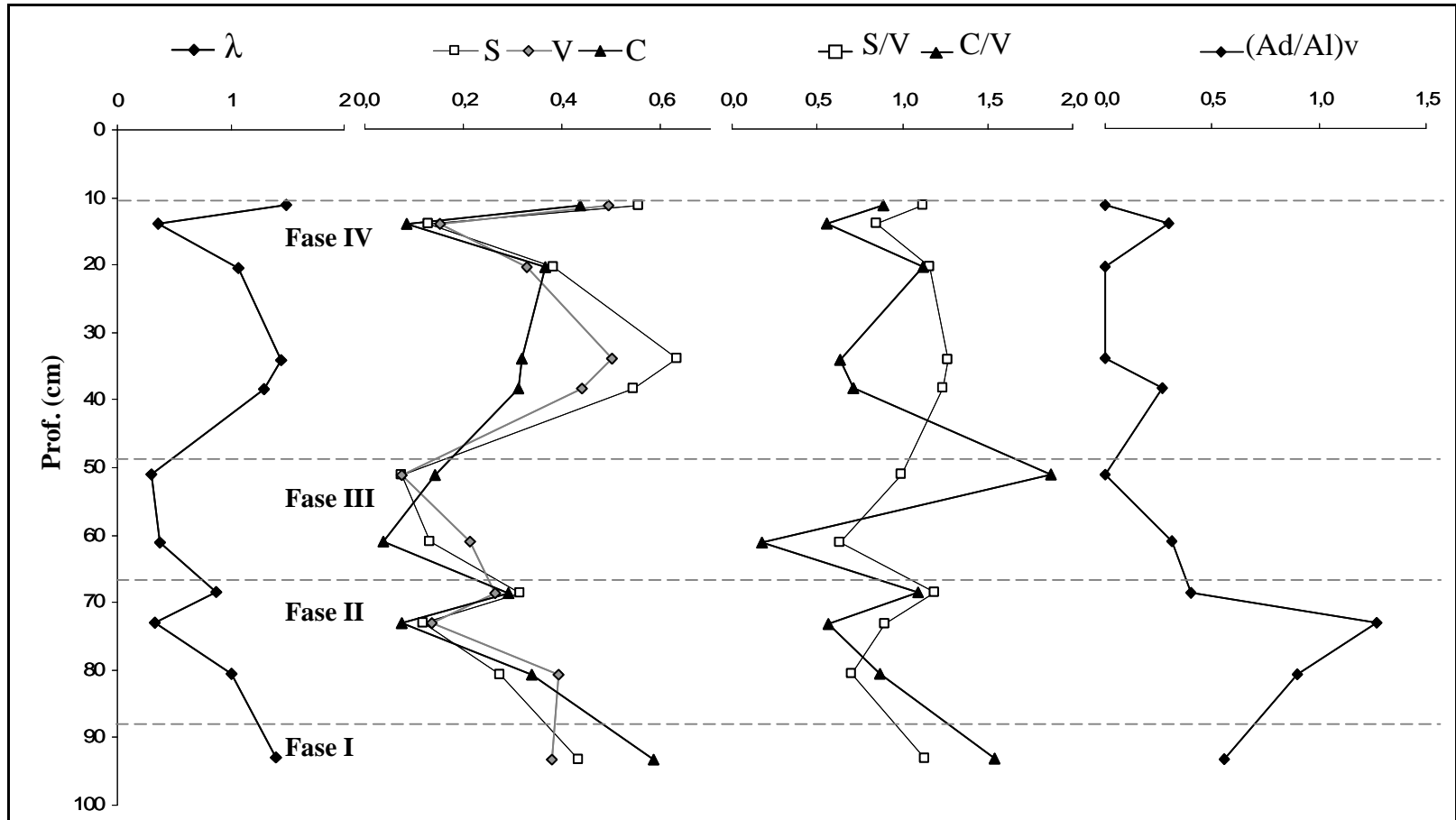


FIGURA 103: Total de lignina (λ), grupos de fenóis da lignina, siringil (S), vanilil (V) e cinamil (C), razões entre os grupos siringil/vanilil (S/V), cinamil/vanilil (C/V) expressos em mg/100mg CO, no testemunho LB0201.

Distribuição de Lipídeos

Ao longo do testemunho LB0201 foi realizada a extração lipídica para as amostras apresentadas na tabela 54:

TABELA 54: EXTRATOS LIPIDICOS DO TESTEMUNHO LB0201

Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
	80	67	20
			34
			38

Fonte: Este trabalho

n-Alcanos

No testemunho LB0201 os n-Alcanos são representados por cadeias carbônicas de 16 a 35 carbonos (Tabela 55). Sua distribuição é controlada pelos n-alcanos de cadeia longa (nC24 a nC35) que representam em média 92% de seu total. Cadeias curtas (nC16 a nC23) não possuem valores expressivos neste perfil.

O n-alcano que apresenta maior distribuição é o nC31. O tamanho médio da cadeia (ACL) de n-alcanos pouco varia ao longo do perfil mantendo-se próximo a 27,4. Somente na amostra mais próxima à base, a 80 cm, observa-se o valor de 24,8. O valor de CPI varia de 2,0 a 4,3 devido aos altos valores de cadeias longas e ímpares (Figura 113).

TABELA 55: PARÂMETROS ELEMENTARES, ISOTÓPICOS, ABUNDÂNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE N-ALCANOS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO LB0201

Prof. (cm)	% C	C/N	13C	Σ ($\mu\text{g/g}$)	Faixa	HCmax	ACL	CPI	Paq	TAR	(C27+C29)/C31
20	14,0	15,22	-24,1	16,6	16 a 35	31	27,7	2,0	0,137	134,4	1,38
34	18,0	15,91	-26,72	8,0	16 a 35	31	27,0	3,9	0,194	34,0	1,32
38	15,4	16,41	-25,79	8,6	16 a 35	31	27,4	4,0	0,139	24,6	1,08
67	16,0	15,82	-26,99	7,2	16 a 35	31	27,0	3,3	0,142	21,2	1,25
80	6,9	15,09	-27,6	4,4	16 a 35	31	24,8	4,3	0,138	10,8	1,07

Σ = somatório de n-alcanos; Faixa = faixa de distribuição de n-alcanos; Hmáx = n-alcano de cadeia mais abundante

ACL (average chain length) = $(\Sigma[Ci]xi)/\Sigma[Ci]$ onde $i = n^\circ$ de carbonos de 23-33;

CPI = $2(\text{ímpares } C23 \text{ a } C31)/(\text{pares } C22 \text{ a } C30 + \text{pares } C24 \text{ a } C32)$; Paq = $(C23+C25)/(C23+C25+C29+C31)$;

TAR = $(C27+C29+C31)/(C15+C17+C19)$; $(C27+C29)/C31$ = razão arbustivos/gramíneas

Fonte: Este trabalho

A razão P_{aq} utilizada por Ficken et al., 2000, é um proxy que avalia a razão entre a distribuição dos n-alcanos característicos de macrófitas submersas *versus* macrófitas emersas e o material terrestre. Macrófitas submersas possuem maior concentração de nC23 e nC25 enquanto macrófitas emergentes e vegetais terrestres de nC29 e nC31. Para o testemunho

LB0201 foram encontrados valores da razão Paq entre 0,137 e 0,194 que indicam forte contribuição do material de origem terrestre associado ao macrofítico emerso (terrestres = 0,01-0,23, macrófitas emersas = 0,07-0,61 e macrófitas submersas = 0,48-0,94).

A razão TAR (terrigenous/ aquatic ratio) proposta por Silliman et al., 1996 utiliza a razão entre os n-alcanos C27, C29, C31 e C15, C17 e C19 para determinar a razão entre o material terrígeno do material aquático. O princípio deste proxy é que nC27, nC29 e nC31 são os n-alcanos característicos de ceras de plantas terrestres e nC15, nC17 e nC19 representam os n-alcanos de origem algal (CRANWELL et al., 1987; MEYERS, 2003). Um aumento dos valores de TAR é observado da base em direção ao topo do testemunho.

A razão $(C27+C29)/C31$ proposta por Meyers, 2003 determina a abundância relativa entre o material de origem arbustiva e de gramíneas. Esta razão utiliza a concentração do nC31 característica, composto em maior concentração em gramíneas e os n-alcanos nC27 e nC29 mais frequentemente encontrados no material de origem arbustiva. Valores mais altos desta razão foram observados para as amostras a 20 e 34 cm (1,38 e 1,32, respectivamente), ambas localizadas na Fase IV.

A Figura 104 expressa a abundância relativa dos lipídeos selecionados em termos de sua origem (macrofítica e de plantas terrestre superiores) em relação ao somatório total de n-alcanos. Os valores de lipídeos de origem macrofítica é uma ordem de grandeza menor que os valores de lipídeos de origem terrestre para todas as amostras. Na amostra a 38 cm é observado um aumento na representatividade dos lipídeos originários de macrófitas submersas.

A Figura 105 mostra a distribuição dos principais n-alcanos e os valores de CPI e ACL para as amostras analisadas do testemunho LB0201.

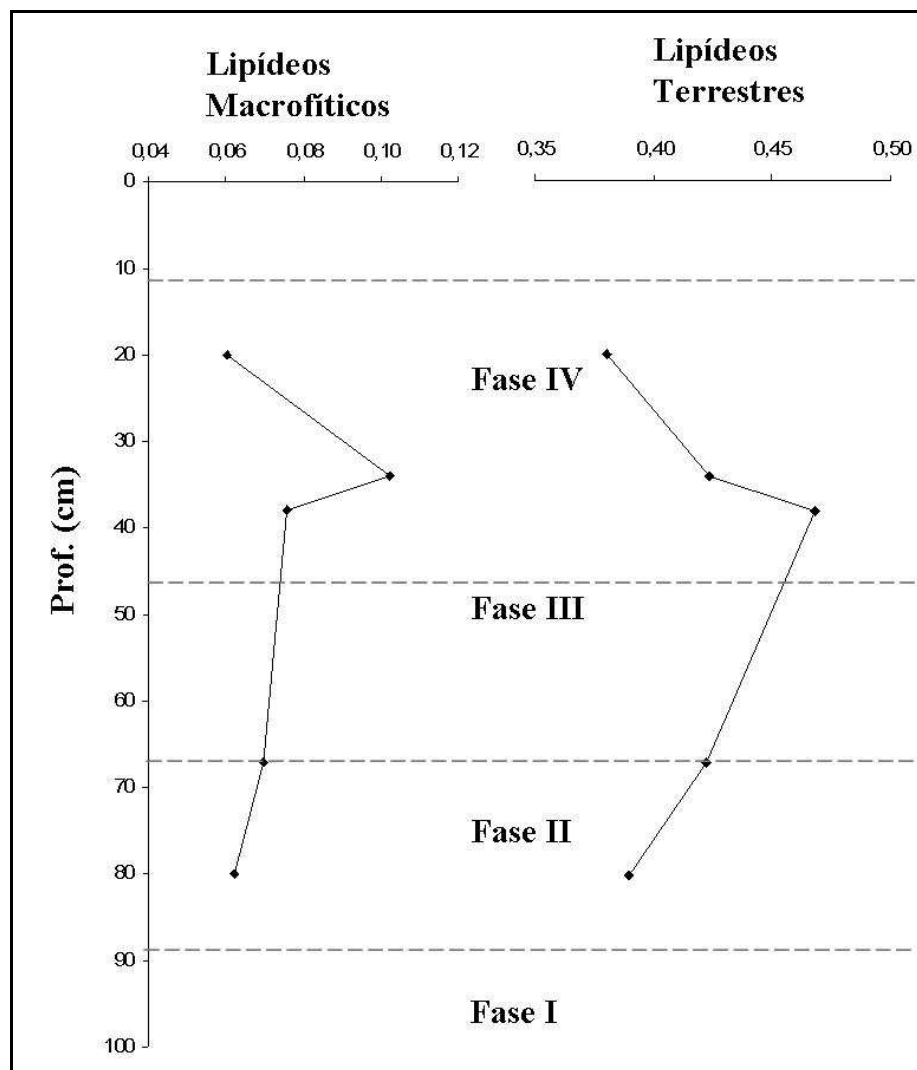


FIGURA 104: Distribuição de lipídeos de origem macrofítica e terrestre (ppm).

$$\text{Lipídeos macrofíticos} = (C23+C25)/\Sigma n\text{-alcanos}$$

$$\text{Lipídeos terrestres} = (C27+C29)/\Sigma n\text{-alcanos}$$

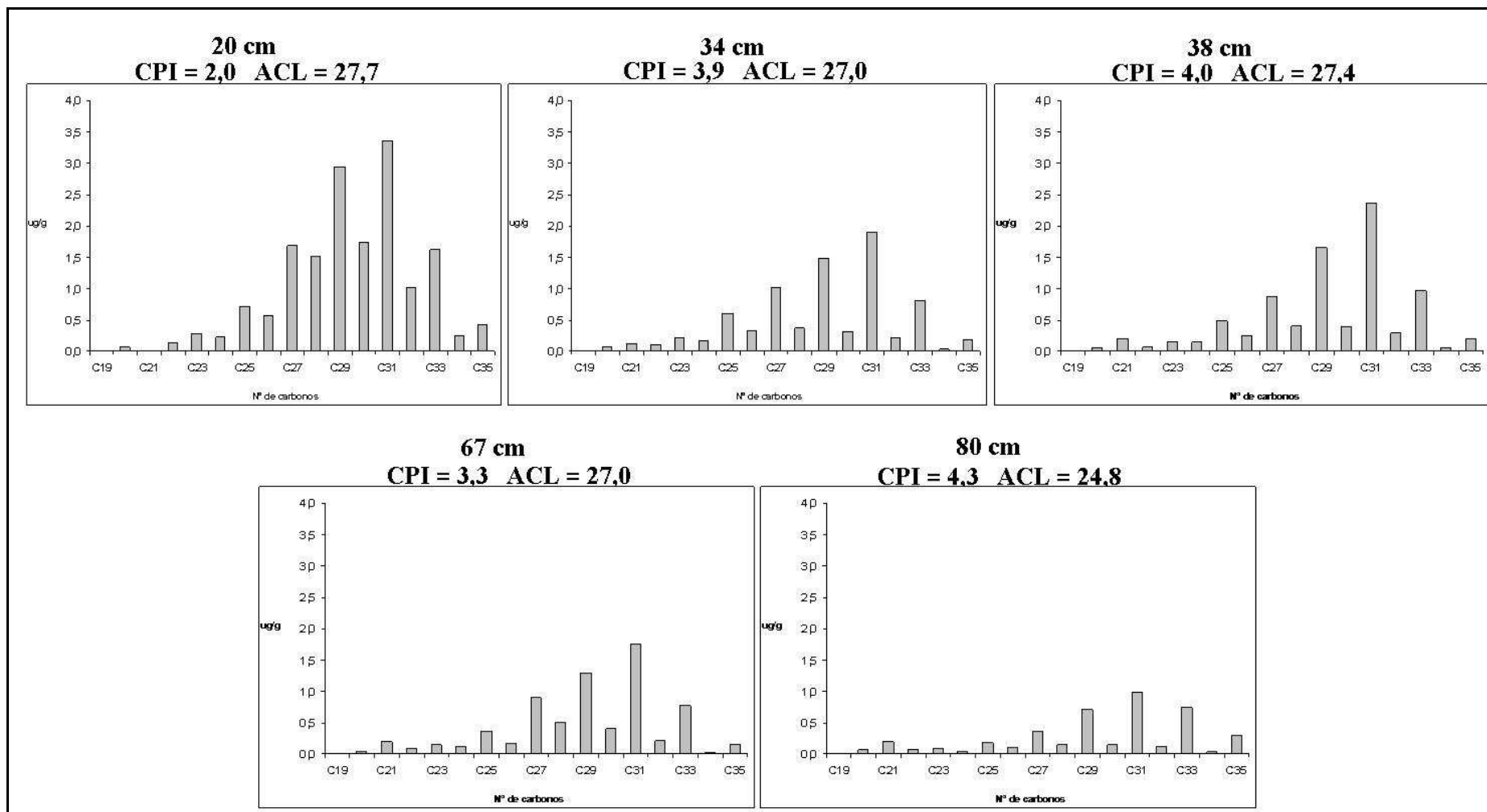


FIGURA 105: Distribuição dos n-alcenos nas amostras extraídas de testemunho LB0201

des-A-Triterpenos

Seis compostos foram identificados como des-A-triterpenos (Figura 106). Suas massas espectrais e suas características foram sumarizadas na Tabela 56. Os compostos de **1** a **4** e o composto **6** apresentaram massa molecular de 328 *uma* (C₂₄H₄₀) foram identificados como des-A-triterpenos insaturados (ligação dupla c=c). O composto **5** apresenta o íon molecular 330 *uma* (C₂₄H₄₂) e não possui ligações duplas como os outros compostos. Os compostos de **1** a **4** e o composto **6** não apresentam o fragmento característico da perda do grupo isopropil [M-43]⁺, fato observado no composto **5**.

Através da comparação de seus tempos de retenção e massa espectral com de estruturas propostas em outros trabalhos (COLBERT, 1980; LOGAN e EGLINTON, 1994, JACOB et al., 2007 e HUANG et al., 2008) foram identificados os compostos **1**, **2**, **3** e **4** (Tabela 56). O composto **5** foi identificado como des-A-lupano através da comparação entre os espectros de massa publicados por Colbert, 1980; Philp, 1985; Trendel et al., 1989; Woolhouse et al., 1992, Jacob et al., 2007 e Huang et al., 2008.

TABELA 56: LISTA DOS DES-A-TRITERPENOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, DADOS DE MASSA ESPECTRAL, IDENTIFICAÇÃO E REFERÊNCIAS.

n°	pico	tR	Massa Molecular	Íons de maior significância (em ordem de abundância relativa)	Fórmula	Identificação	Referências
1	25,89	328	328	189, 204, 313, 161, 328, 161, 218	C ₂₄ H ₄₀	des-A-olean-13(18)-ene	A, B e C
2	25,97	328	328	203, 218, 189, 231, 313, 161, 175, 328, 243	C ₂₄ H ₄₀	des-A-olean-12-ene	A, B e C
3	26,15	328	328	313, 189, 161, 175, 204, 328, 218	C ₂₄ H ₄₀	des-A-urs-13(18)-ene	A, B e C
4	26,77	328	328	218, 313, 189, 231, 203, 243, 0 328	C ₂₄ H ₄₀	des-A-urs-12-ene	A, B e C
5	27,11	330	330	163, 149, 191, 177, 206, 287, 217, 315, 330	C ₂₄ H ₄₂	des-A-lupane	B, C, D, E e G
6	28,53	328	328	161, 313, 175, 149, 191, 328, 231, 257, 243	C ₂₄ H ₄₀	des-A-arbor-9(11)-ene	F e C

Referências - A: Logan e Eglinton (1994); B: Corbert et al, (1980); C: Jacob et al., 2007; D: Philp (1985); E: Trendel et al., 1989; F: Jaffé e Hausmann (1995), G: Woolhouse et al., 1992

Fonte: Este trabalho

As estruturas dos compostos das famílias dos oleananos (compostos **1** e **2**) e ursanos (compostos **3** e **4**) apresentam abundância dos fragmentos m/z 189, 203, 204 e 218, típicos da

clivagem do anel C devido ao rearranjo retro-Diels Alder (DJERASSI et al., 1962; BUDZIKIEWICZ et al., 1962, JACOB et al., 2007).

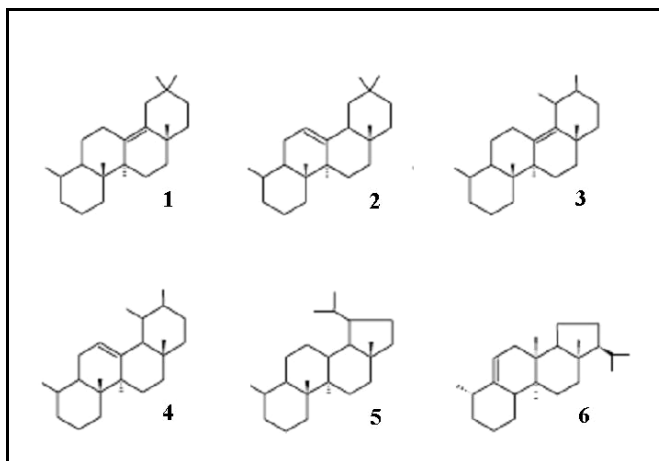


FIGURA 106: Estrutura dos des-A-lupanos observados e quantificados no testemunho BOQC0701 de acordo com a numeração apresentada na Tabela 55.

O composto **6** apresentou fragmentos de massa m/z 175, 161 e 149, comumente encontrados em D:C ou E:C friedotriterpenos (SHIOJIMA ET AL., 1992) e de acordo com Jaffée e Haussman (1995) e Jacob et al., 2007 foi identificado como 10β -des-A-arbor-9(11)-eno.

Todos os seis des-A-triterpenos foram identificados e quantificados nas cinco amostras analisadas (Figuras 107 e 108). As amostras mais profundas a 67 e 80 cm, localizadas na Fase II, apresentaram menor concentração de des-A-triterpenos (0,70 $\mu\text{g/g}$ e 1,12 $\mu\text{g/g}$ respectivamente) que as amostras a 20; 34 e 38 cm da Fase IV, localizadas mais próximas ao topo (3,15 $\mu\text{g/g}$; 3,84 $\mu\text{g/g}$ e 3,57 $\mu\text{g/g}$ respectivamente).

Em todas as amostras analisadas, a concentração total dos des-A-triterpenos é influenciada majoritariamente pela concentração de des-A-lupano (composto **5**). Porém na amostra a 38 cm é observado um aumento da concentração de todos os outros compostos, especialmente do 10β -des-A-arbor-9(11)-eno (composto **6**, 0,722 $\mu\text{g/g}$) em relação as amostras anteriores. Esta concentração representa 21,05% do valor total de des-A-triterpenos. A concentração do composto **6** nas amostras a 34 e 20 cm diminui (0,205 $\mu\text{g/g}$ e 0,014 $\mu\text{g/g}$ respectivamente) representando 5,33% e 0,46% da distribuição total des-A-triterpenos.

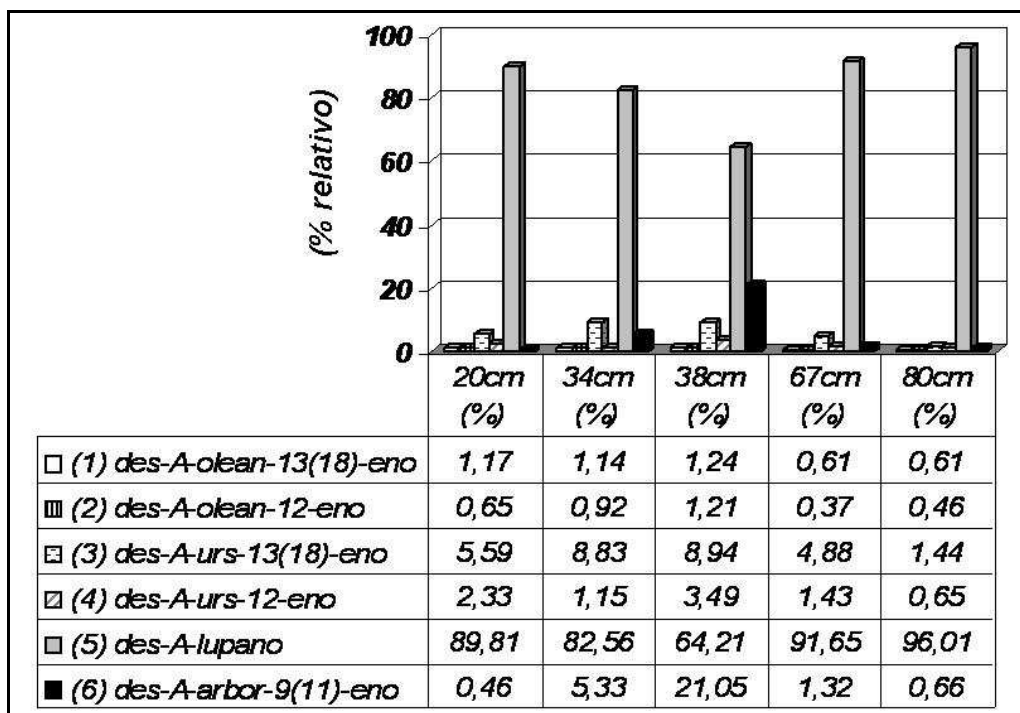


FIGURA 107: Distribuição da concentração relativa de des-A-triterpenos para as amostras analisadas testemunho LB0201.

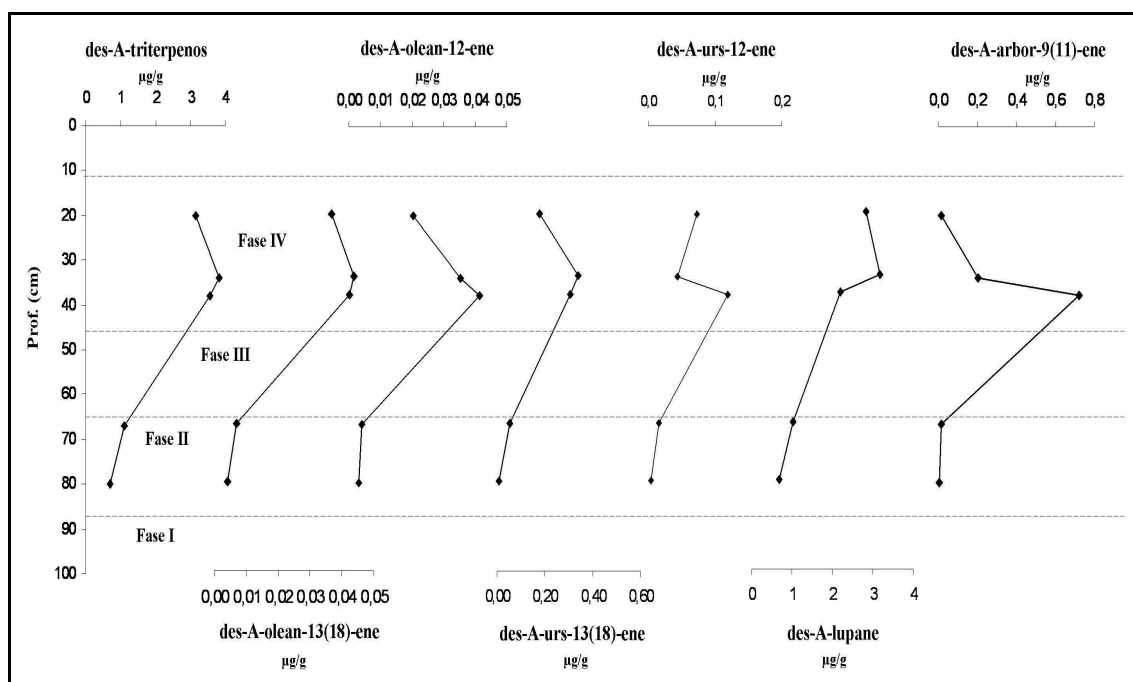


Figura 108: Distribuição em função da profundidade da concentração dos des-A-triterpenos, em µg/g de sedimento para o testemunho LB0201

Triterpenos pentacíclicos metil éteres - PTME

Cinco compostos foram identificados como triterpenos pentacíclicos metil éter (PTME). As características principais destes compostos são sumarizadas na Tabela 57. Os PTME encontrados neste trabalho apresentam massa molecular de 440 *uma* e fórmula molecular de C₃₁H₅₂O. São comumente observados os fragmentos m/z 408 [(M-32)⁺] e m/z [(M-15)-32⁺] que representam a perda de um grupo metoxi na forma de metanol (CH₃OH) durante a fragmentação (BRYCE et al., JACOB et al., 2005).

Compostos 1, 2 e 3

Intensos fragmentos m/z 218, 203/204, e 189, típicos da clivagem do anel C devido ao rearranjo retro-Diels Alder (DJERASSI et al., 1962; BUDZIKIEWICZ et al., 1962, JACOB et al., 2005) foram encontrados nestes compostos caracterizados como PTMEs derivados dos oleananos e ursanos.

Para o composto **1** também foram encontrados íons m/z 316, 301,284 e 269, característicos do taraxen-14-en - 3b-ol ME (sawamilletin ou crusgaline, BRYCE et al., 1967a, e JACOB et al., 2005). Após a comparação entre os tempos de retenção e do espectro de massa do padrão e da molécula em questão, o composto 1 foi identificado como e do padrão, esta foi identificada como taraxen-14-en - 3b-ol ME (crusgaline).

Através da injeção do padrão autêntico o composto **3** foi identificado como olean 12-en-3 α -ol ME (β -amyrin). Devido ausência de padrão, mas de acordo com a semelhança espectral (BRYCE et al., 1967 e JACOB et al., 2005) sugerimos a identificação do composto **2** como Urs-12-en-3 β -ol ME.

Composto 4

O espectro de massa deste composto é dominado por forte dublete a m/z 261 e 229. Não foi detectado nenhum fragmento indicativo da perda do grupamento isopropil do íon m/z 408. De acordo com esta evidência segundo Nashimoto et al., 1968, Bryce et al., 1967b, e Jacob et al., 2005 o composto **5** foi identificado como bauer-7-en-3 β -ol ME.

TABELA 57: LISTA DOS PTMES APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSA MOLECULAR E DADOS DE MASSA ESPECTRAL.

n pico	tR	Identificação	MM	Íons mais característicos
1	38,41	taraxen-14-en - 3b-ol ME (a)	440	425, 408, 393, 355, 316, 301, 284, 269, 218, 204 (100), 189, 175, 159
2	38,53	Urs-12-en-3b-ol ME	440	425, 408, 393, 355, 255, 243, 229, 218 (100), 203, 189, 175, 161
3	38,63	olean 12-en-3a-ol ME (b)	440	425, 408, 393, 323, 257, 243, 229, 218, 204, 189 (100), 177, 161
4	39,49	bauer-7-en-3b-ol ME	440	425, 408, 393, 273, 261(100), 255, 241, 229, 215, 201, 189, 175, 163
5	40,64	Arbor-9(11)-en-3b-ol ME (c)	440	425, 408, 393, 365, 355, 323, 287, 273(100), 261, 255, 241, 229, 215, 201, 187, 173, 161

Legenda: tR = tempo de retenção,

ME = metil éter, MM = massa molecular,

(a) sawamilletin ou crusgaline, (b) isosawamilletin ou β -amyrin ME, (c) arundine,

Compostos em negrito identificados com padrões autênticos.

A identificação de outros compostos foi feita através da comparação com Jacob et al., 2005.

Fonte: Este trabalho

Compostos 5

Possuem como íons dominantes m/z 393, 287, 273, 255, 241. O íon 273 $[M-167]^+$ é típico de D:C ou E:C encontrados em triterpenos como o arborane, fernane, bauereame e multiflorane. Pela perda do fragmento CH_3OH este fragmento produz o íon 241. Um fragmento menor m/z 365 pode ser atribuído a perda do grupamento isopropil do fragmento 408 $[(M-32)^+]$. Desta o composto 5 foi identificado como D:C ou E:C triterpeno metil éter com um grupo isopropil no anel E com dupla ligação nos carbonos de posição $\Delta 9(11)$ e $\Delta 8$ (NISHIMOTO et al., 1968, BRYCE et al, 1967a e JACOB et al., 2005). Por comparação com seus tempos de retenção e massa espectral dos padrões autênticos o composto 5 foi identificado como Arbor-9(11)-en-3 β -ol ME.

A amostra localizada a 80 cm apresentou o maior valor total de PTME dentre as cinco amostras analisadas. Este valor de 1,89 $\mu g/g$ deve-se em sua maior parte a cylindrine que representa 1,89 $\mu g/g$ deste total (Tabela 58 e Figura 109). A amostra que representa a Fase II localizada aos 67 cm apresentou o mais baixo valor total de PTME (0,16 $\mu g/g$). Mais uma vez o PTME cylindrine (composto 5) se destacou como sendo o mais amplamente distribuído.

TABELA 58: DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE PTMES EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO LB0201

	(1) taraxen-14-en - 3 β -ol ME (Crusgaline)	(2) Urs-12-en-3 β -ol ME	(3) olean 12-en-3 α -ol ME (B-amirin ME)	(4) bauer-7-en-3 β -ol ME	(5) Arbor-9(11)-en-3 β -ol ME (Cylindrine)	Total PTME
tR	38,41	38,53	38,63	39,49	40,64	
prof (cm)						
20	0,053	0,052	0,012	0,021	0,176	0,31
34	0,029	0,313	0,024	0,000	0,278	0,64
38	0,023	0,512	0,016	0,000	0,126	0,68
67	0,018	0,029	0,004	0,000	0,112	0,16
80	0,029	0,231	0,022	0,000	1,611	1,89

Fonte: Este trabalho

As amostras a 34 e 38 cm ambas localizadas na Fase IV, apresentam características semelhantes. Seus valores de PTME são próximos, 0,64 e 0,68 $\mu g/g$, respectivamente. Ambos apresentam o composto **2**, Urs-12-em-3 β -ol ME sendo o de maior distribuição, seguido da cylindrine (composto **5**).

Ainda na Fase IV a amostra localizada a 20 cm apresenta baixo valor de PTME total, 0,31 $\mu\text{g/g}$. A maior parte deste valor se deve ao composto **5**, cylindrine de concentração 0,176 $\mu\text{g/g}$.

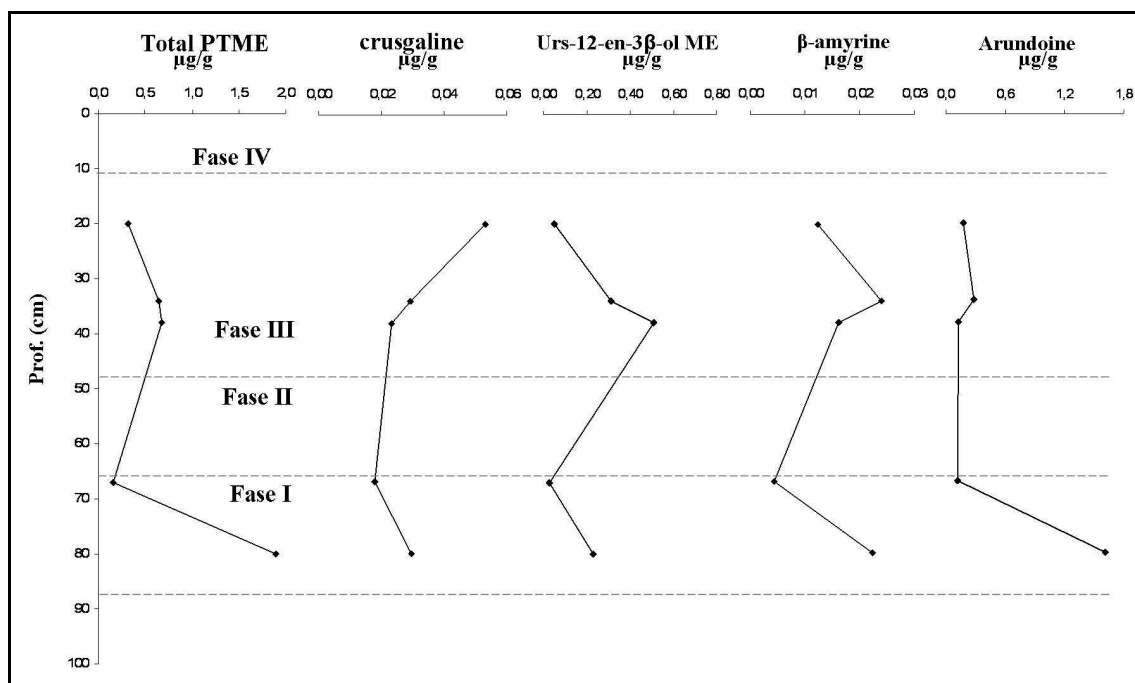


FIGURA 109: Distribuição em função da profundidade da concentração dos PTME, em $\mu\text{g/g}$ de sedimento para o testemunho LB0201

Hopanos

Nove compostos foram identificados como Hopanos. As características principais destes compostos são sumarizadas na Tabela 59. Foi observada a ocorrência dos hopanos de cadeia carbônica C27, C29, C30 e C31. A identificação dos hopanos foi feita de acordo com a comparação da ordem de saída, tempos de retenção, relação m/z dos fragmentos mais abundantes e da literatura (PEARSON e OBAJE, 1999 e JACOB et al., 2004).

Em todas as amostras analisadas foi observado um comportamento similar, onde as formas $\beta\beta$ (17 β , 21 β hopano; 17 β , 21 β homohopano e 17 β , 21 β norhopano) apresentaram-se mais abundantes (tabelas 59 e 60), uma vez que estas são comumente encontradas em sedimentos recentes (FARRIMOND et al., 2003).

TABELA 59: LISTA DOS HOPANOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, TEMPO DE RETENÇÃO, IDENTIFICAÇÃO, MASSAS E FÓRMULAS MOLECULARES E MASSAS ESPECTRAIS.

n pico	tR		Identificação	Massa Molecular	íons mais característicos
1	34,27	C27	17 α trisnorhopano	370	191, 149, 161
2	34,77	C27	17 β trisnorhopano	370	191, 177, 205
3	36,05	C29	17 α , 21 β norhopano	398	191, 205, 177
4	36,69	C29	17 β , 21 α norhopano	398	177, 191, 205
5	37,15	C30	17 α , 21 β hopano	412	177, 191, 163
6	37,62	C29	17 β , 21 β norhopano	398	191, 205, 177
7	38,57	C31	17 α , 21 β homohopano	426	191, 205, 149
8	38,98	C30	17 β , 21 β hopano	412	191, 205, 149
9	40,59	C31	17 β , 21 β homohopano	426	191, 205, 149

Fonte: Este trabalho

A amostra localizada a 80 cm apresentou o maior valor total de 12,52 $\mu\text{g/g}$ de sedimento. O 17 β , 21 β norhopano se destacou como o como hopano de maior distribuição seguido pelo 17 β , 21 β homohopano (4,41 e 3,21 $\mu\text{g/g}$, compostos **6** e **9** respectivamente, tabela 59).

A amostra a 67 cm apresentou uma queda considerável no valor de hopanos total (7,50 $\mu\text{g/g}$) se comparada com a amostra anterior. O 17 β , 21 β homohopano se destacou como o como hopano de maior distribuição seguido pelo 17 β , 21 β norhopano (1,96 e 1,88 $\mu\text{g/g}$, compostos **9** e **6** respectivamente, tabela 60).

A amostra a 38 cm apresentou um aumento do valor de hopanos total em relação à amostra anterior (10,86 $\mu\text{g/g}$, Figura 110), porém, assim como a amostra anterior o 17 β , 21 β homohopano se destacou como o como hopano de maior distribuição seguido pelo 17 β , 21 β norhopano (3,41 e 2,71 $\mu\text{g/g}$, compostos **9** e **6** respectivamente, tabela 60).

A amostra a 34 cm apresentou o maior valor de hopano total de todas as amostras analisadas (14,30 $\mu\text{g/g}$) e o mesmo comportamento da amostra anterior onde o 17 β , 21 β homohopano se destaca como o como hopano de maior distribuição seguido pelo 17 β , 21 β norhopano (3,41 e 2,71 $\mu\text{g/g}$, compostos **9** e **6** respectivamente).

TABELA 60: DESCRIÇÃO DE HOPANOS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO LB0201

	(1) 17 α trisnorhopano	(2) 17 β trisnorhopano	(3) 17 α , 21 β norhopano	(4) 17 β , 21 α norhopano	(5) 17 α , 21 β hopano	(6) 17 β , 21 β norhopano	(7) 17 α , 21 β homohopano	(8) 17 β , 21 β hopano	(9) 17 β , 21 β homohopano	Total Hopanos
	C27	C27	C29	C29	C30	C29	C31	C30	C31	
tR	34,27	34,78	36,07	36,7	37,15	37,63	38,58	39	40,56	
prof. (cm)										$\mu\text{g/g}$
20	0,09	1,00	0,26	0,27	0,18	1,71	0,68	1,80	2,68	8,67
34	0,11	1,67	0,27	0,47	0,22	3,09	0,86	2,27	5,34	14,30
38	0,12	1,21	0,27	0,38	0,16	2,71	0,52	2,08	3,41	10,86
67	0,07	1,09	0,15	0,33	0,13	1,88	0,32	1,57	1,96	7,50
80	0,16	2,14	0,21	0,61	0,14	4,14	0,30	1,62	3,21	12,52

Legenda: tR = tempo de retenção; unidade $\mu\text{g/g}$ sedimento

Fonte: Este trabalho

A amostra a 20 cm apresentou uma queda significativa do valor de hopanos total (8,67 $\mu\text{g/g}$, Figura 119), e como a amostra anterior o 17 β , 21 β homohopano se destacou como o como hopano de maior distribuição, porém seguido pelo 17 β , 21 β hopano (2,68 e 1,80 $\mu\text{g/g}$, compostos 9 e 8, respectivamente).

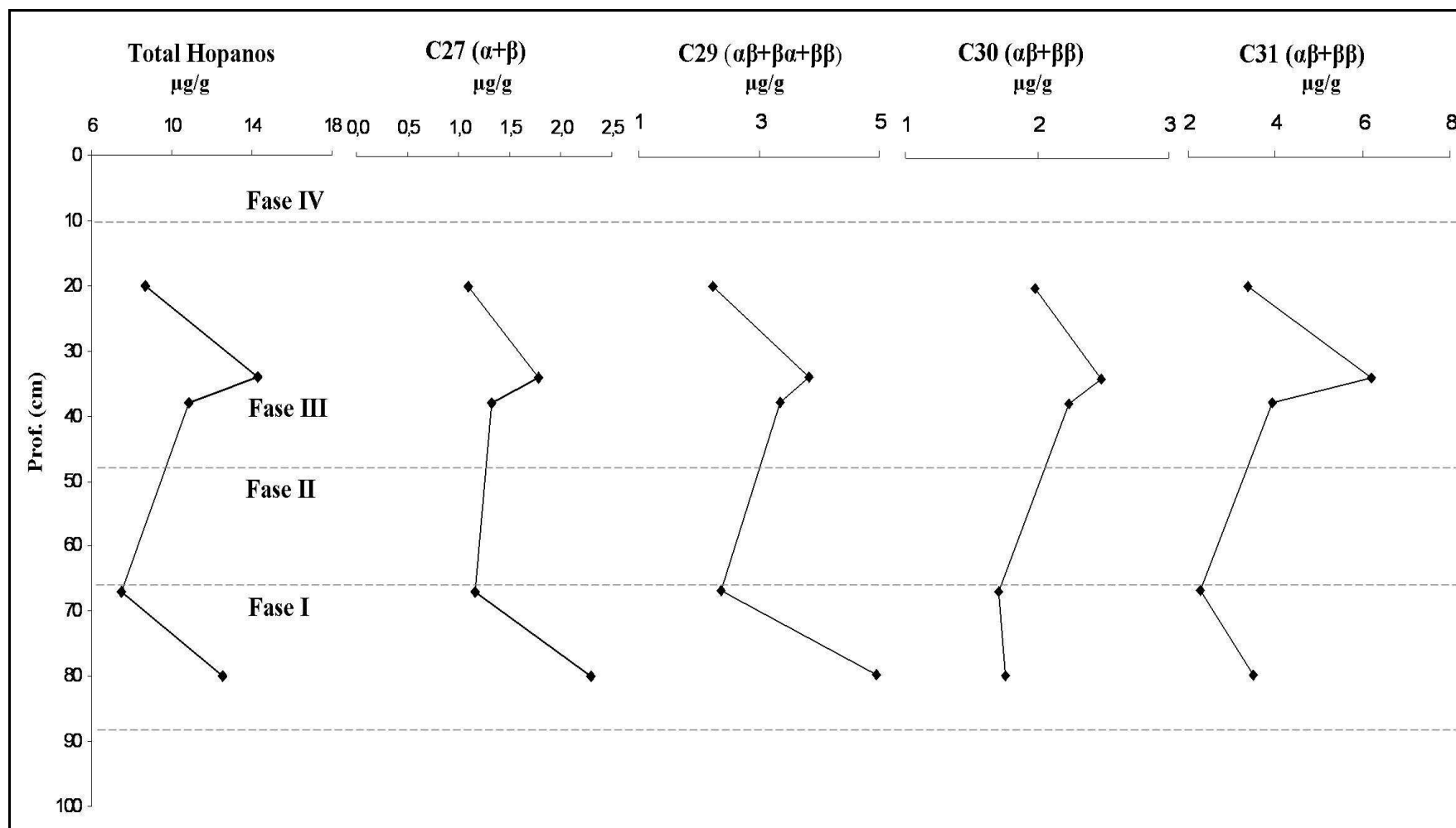


FIGURA 110: Distribuição em função da profundidade da concentração dos Hopanos, em µg/g de sedimento para o testemunho LB0201

Triterpenos Aromáticos

Quatorze compostos foram quantificados como triterpenos aromáticos. Suas características principais foram sumarizadas na tabela 61. Os compostos foram identificados de acordo com Stout, 1992, a partir de sua hipotética via de diagênese. Compostos do tipo α -Amyrin sofrem progressiva aromatização enquanto os compostos de tipo β -Amyrin apresentam a perda do anel A seguida da aromatização.

TABELA 61: LISTA DOS TRITERPENOS AROMÁTICOS APRESENTADOS DE ACORDO COM A ORDEM DE SAÍDA EM GCMS, QUANTIFICADOS NO TESTEMUNHO LB0201

n pico	tR	m/z	MM	Via diagênese	Tentativa de Identificação
1	24,37	119+215+342	342	α amyrin	A(39, 40, 42 ou 43)
2	24,88	119+215+342	342	α amyrin	A(39, 40, 42 ou 43)
3	28,29	156+172+308	308	β amyrin	A(14)
4	28,68	295+145+157	310	β amyrin	A(5)
5	29,53	145+157+171	324	α amyrin	A(45 ou 47)
6	35,91	199+211+363	378	α amyrin	desconhecido
7	36,77	145+157+172	378	α amyrin	desconhecido
8	37,00	259+274	274	β amyrin	A(15), C(22) - <i>dinor-lupa-1,3,5(10)-trieno</i>
9	37,52	235+249+179	360	α amyrin	desconhecido
10	37,86	218+342+231	342	α amyrin	B(XIII)
11	38,04	257+342+242	342	α amyrin	A(39, 40 ou 42)
12	38,19	257+342+243	342	α amyrin	A(39, 40 ou 42)
13	38,52	342+327+313	342	α amyrin	A(39, 40, 42 ou 43)
14	39,70	295+324+280	324	α amyrin	B(51)

Legenda: tR = tempo de retenção; m/z = razão carga/massa; massa molecular;

A – Stout, 1992; B- Hazai et al., 1986; C – Jacob et al., 2007

Composto 7 - *dinor-lupa-1,3,5(10)-trieno*, único identificado

Fonte: Este trabalho

A amostra localizada a 80 cm apresentou o maior valor total de 5,88 $\mu\text{g/g}$ de sedimento de triterpenos aromáticos observado das 5 amostras analisadas (Tabela 62).

A amostra a 67 cm apresentou forte queda no valor de triterpenos aromáticos (0,34 $\mu\text{g/g}$) se comparada com a amostra anterior. Porém é observado o maior percentual de compostos derivados da rota de diagênese β -Amyrine (RD β -Amyrine).

A amostra a 38 cm apresentou um aumento do valor triterpenos aromáticos em relação à amostra anterior (1,34 $\mu\text{g/g}$) similar a amostra localizada a 34 cm (1,01 $\mu\text{g/g}$). Ambas apresentaram percentuais similares de compostos derivados da RD β -Amyrine (8,27 e 7,30%, respectivamente).

TABELA 62: DESCRIÇÃO TRITERPENOS AROMÁTICOS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE - TESTEMUNHO LB0201

Prof (cm)	Composto 7	Total Triterpenos Aromáticos	RD α -myrin	RD β -myrin	RD α -Amyrin (%)	RD β -Amyrin (%)
20	0,305	0,68	0,664	0,014	98,01	1,99
34	0,542	1,01	0,930	0,084	91,73	8,27
38	0,328	1,34	1,245	0,098	92,70	7,30
67	0,098	0,34	0,279	0,060	82,35	17,65
80	0,311	5,88	5,714	0,164	97,21	2,79

Fonte: Este trabalho

A amostra a 20 cm apresentou uma queda do valor total de triterpenos aromáticos (0,68 $\mu\text{g/g}$) e o menor percentual de compostos derivados da RD β -Amyrine (1,99%) observado entre as cinco amostras analisadas.

5.7 DISCUSSÃO - LAGOA DO BOQUEIRÃO, TOUROS, RN

Variações na composição da matéria orgânica em perfis sedimentares refletem mudanças nas condições ambientais, caracterizando a produtividade primária da lagoa e a entrada de material terrestre por escoamento superficial. Processos físicos e bioquímicos durante o transporte podem ser observados a partir de mudanças na composição e nas características da matéria orgânica sedimentada na lagoa.

Na lagoa do Boqueirão foram estudados dois testemunhos de idades diferentes. O testemunho LB0201 possui aproximadamente 7.000 anos cal AP em sua base, enquanto o testemunho BOQC0701 possui 3.000 anos cal AP.

5.7.1 Sedimentação atual

Esta sub-seção será dividida em sedimentação superficial e recente. Sedimentação superficial primeiro entende-se pela primeira camada, mais exposta do sedimento. Sedimentação recente se deu aproximadamente nos últimos 12 anos.

5.7.1.1 Sedimentação Superficial

As amostras de sedimentos superficiais coletadas no mesmo transect onde foi retirado o testemunho BOQC0701 mostram que os sedimentos apresentam maior grau de preservação da margem direita em direção à esquerda.

Neste transect pode-se observar melhor qualidade de preservação dos sedimentos coletados nos pontos 25, 26, 27 e 28 em comparação com o ponto de coleta 29 que apresentam maior valor de carbono orgânico total (TOC) e índice de oxigênio (IO) e menor de índice de hidrogênio (IH) (Figuras 111 e 112).

A amostra coletada no ponto 29 se encontra menos preservada devido à sua localização na margem esquerda. Esta margem é menos abrigada e sofre maior intensidade dos ventos nordeste, o que oxigena a coluna d'água promovendo a degradação da matéria orgânica depositada.

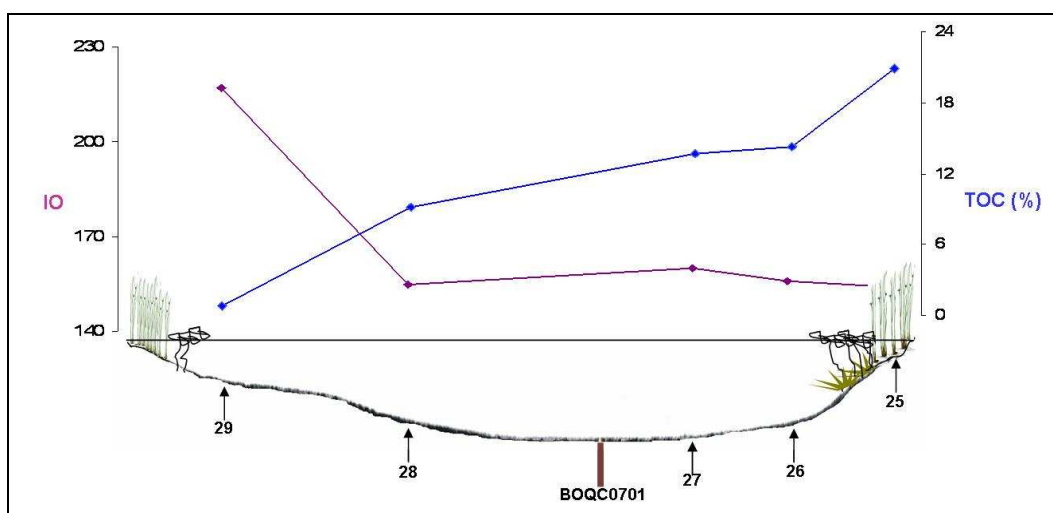


FIGURA 111: Valores de IO (mg CO₂/g TOC) e TOC (%) no transect 4, local de coleta do testemunho BOQC0701.

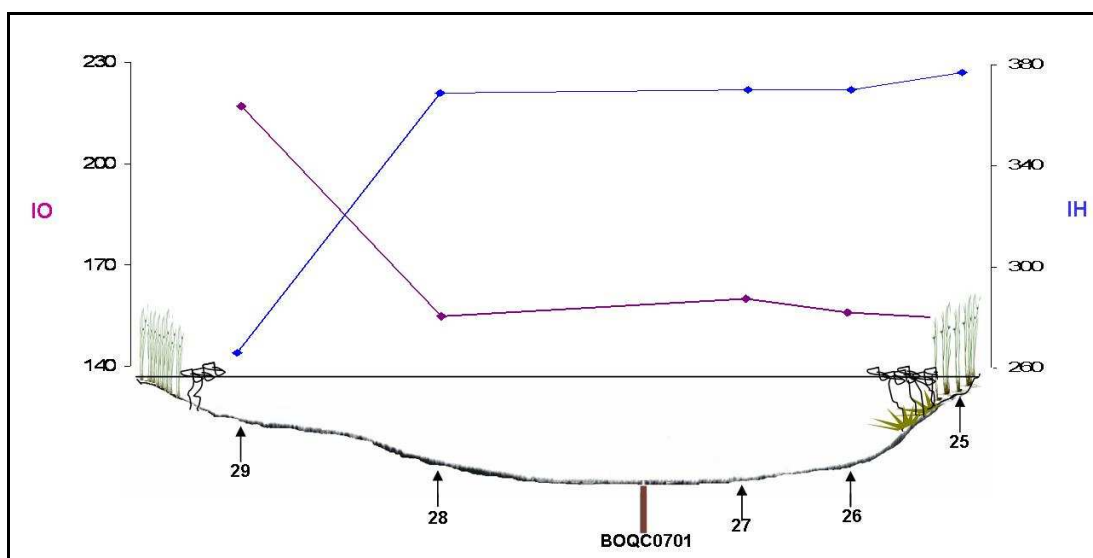


FIGURA 112: Valores de IO (mg CO₂/g TOC) e IH (mg HC/g TOC) no transect 4, local de coleta do testemunho BOQC0701.

5.7.1.2 Sedimentação Recente

De acordo com a datação de ^{210}Pb foi calculada a taxa de sedimentação de 1,6 cm/ano nos primeiros 19 cm do testemunho BOQC0701, indicando forte aumento nesta taxa se comparada com a parte inferior do testemunho. Este forte incremento poderia ser causado por fenômenos naturais (como mudanças climáticas) e/ou por atividades antrópicas (como de uso e mudança da cobertura do solo). Os primeiros 19 centímetros de sedimentação possuiriam aproximadamente 12 anos.

Dados geoquímicos elementares e palinológicos mostram que os sedimentos são caracterizados como muito bem preservados com altos valores de IH e frações palinológicas bem definidas de materiais recentes e também bem preservadas (Figura 113).

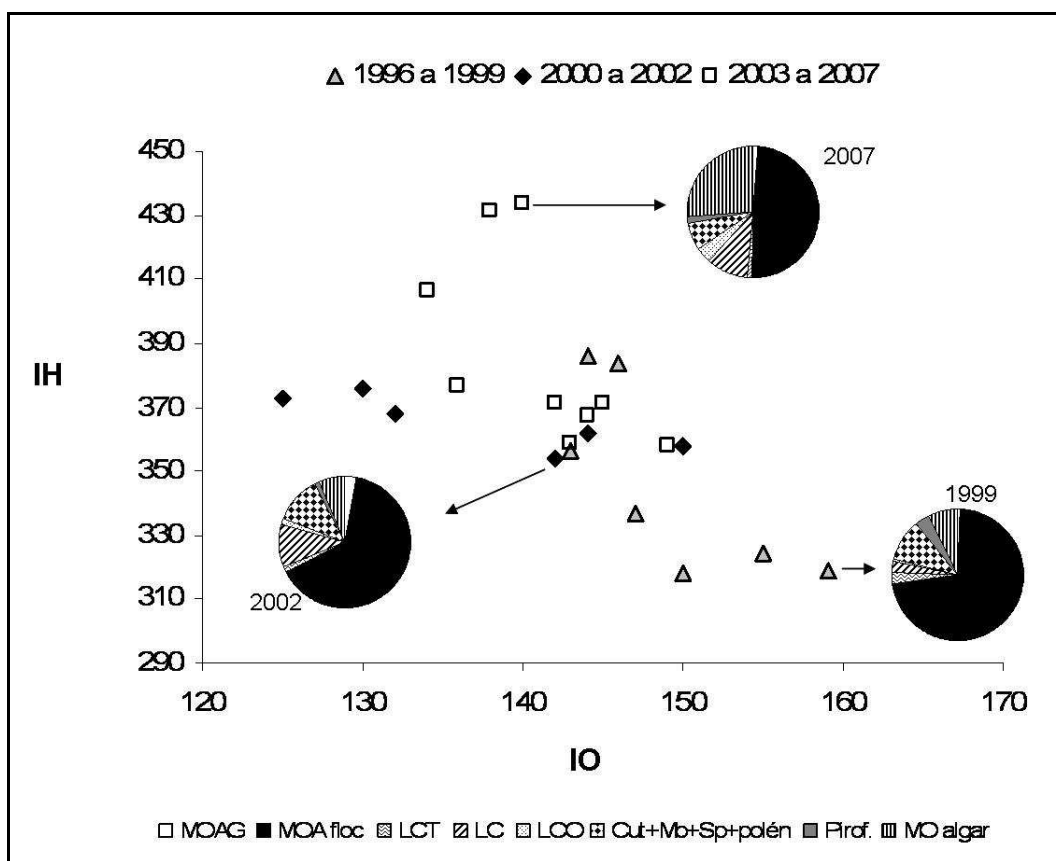


FIGURA 113: Diagrama de Van Krevelen e a distribuição dos fragmentos de MO observados para os anos de 1999, 2002 e 2007 em gráficos pizza.

Legenda: Tipo II – característica algar; Tipo III – característica terrestre; MOA = matéria orgânica amorfa; LCT = MO ligno-celulósica translúcida; LC = MO ligno-celulósica; Cut+ Mb = cutículas e membranas; pirof = pirofusinita; MO algar = matéria orgânica algar

Foram diferenciados na Figura 1146 três períodos diferentes. Esta diferenciação também é observada nos valores de TOC que diminuem em direção ao topo do testemunho.

Acompanhando os valores de TOC observa-se a diminuição do valor total de aromáticos, indicando mais uma vez a boa preservação do material orgânico (Figura 1114).

O aumento do percentual dos aromáticos de rota de degradação β -Amyrin (RD β -Amyrin%) indica forte aporte de material proveniente da bacia de drenagem. Estes eventos, ocorridos entre os anos de 1998-1999 e 1999-2000, podem estar associados a fenômenos La Niña ocorridos durante estes períodos que aumentam o volume de chuvas nesta região.

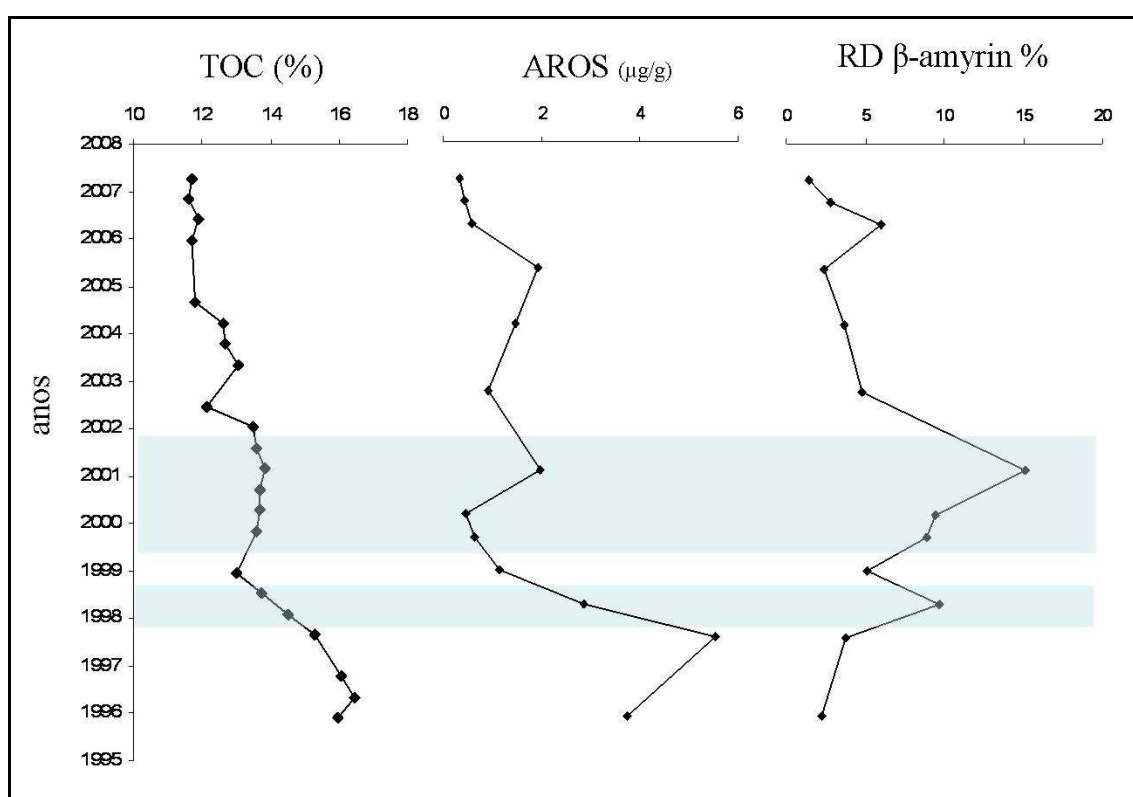


FIGURA 114: Distribuição em função da idade dos valores de TOC (%), da concentração Total de Aromáticos (AROS) e do percentual dos aromáticos de rota de degradação do β -Amyrin (RD β -Amyrin%) no topo do testemunho BOQC0701.

A Figura 115 mostra a distribuição de PTME, biomarcadores de gramíneas. Observa-se um grande aporte de PTME (13,08 $\mu\text{g/g}$) em 1997, período anterior aos anos de 1998 e 1999 de características mais úmidas. O PTME arundoine se destaca com aproximadamente 98% do total de PTME durante este evento. Porém, concentração tão elevada não pode ser explicada por fenômenos naturais. Tal especificidade observada indica um aporte antrópico, uma vez que os valores de arundoine são praticamente nulos em outros momentos observados no testemunho.

Os valores de PTMEs parcial, ou seja, sem a quantificação da arundoine possuem distribuição semelhante à distribuição dos PTMEs observados durante o período de 3.000 a 490 anos AP.

Durante o período de 1998 a 1999 e em 2001, anos mais úmidos, é observado o maior aporte de PTMEs parcial, devido principalmente ao aumento da crusgaline e bauerenol-ME.

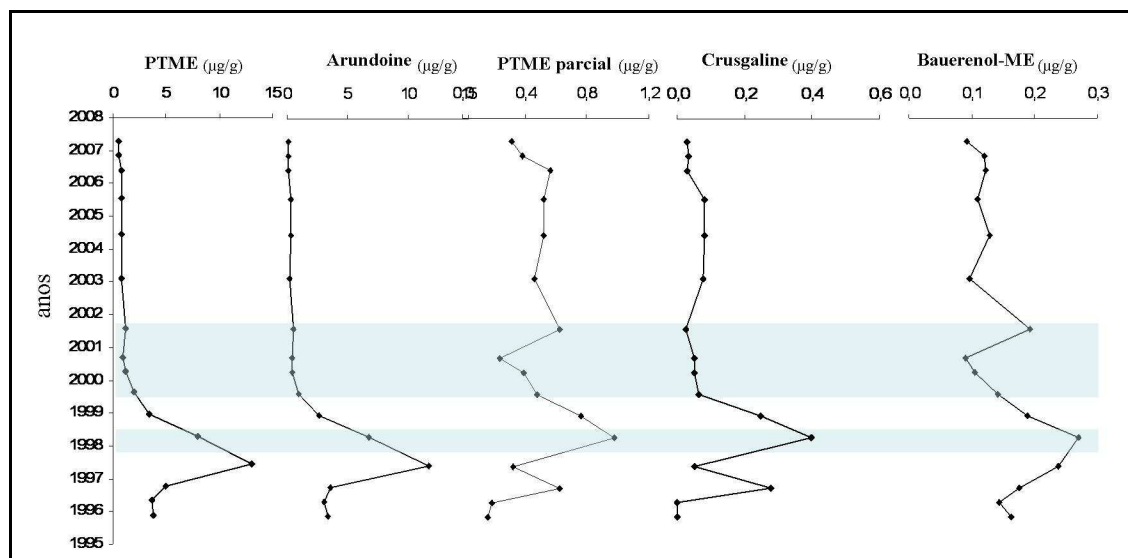


FIGURA 115: Distribuição em função da idade dos valores de PTMEs total, Arundoine, PTMEs parcial, Crusgaline e Bauerenol-ME no topo do testemunho BOQC0701.

Legenda: PTME = triterpenos pentacíclicos metil éter; PTME parcial = total de PTME - Arundoine

O pico de arundoine ocorre durante o intervalo entre 15,4 e 17,5 cm que equivalem aos anos de 1997 e 1998. Este período não foi marcado por eventos do tipo ENSO, que poderia influenciar a entrada e/ou acúmulo de MO na lagoa. Porém, estes anos marcam a instalação e o que seria a primeira colheita da fazenda Itográss na margem direita da lagoa.

A Itográss é a maior empresa no território brasileiro de fornecimento de grama para campos de futebol, de golf e decoração. Esta fazenda cultiva a gramínea *Zoysia japonica*, entre outras. Durante o trabalho de campo um tapete de grama da empresa foi coletado e uma amostra de material analisado. Foi feita a extração orgânica seqüencial, a mesma realizada para os sedimentos.

A Figura 116 mostra o espectro iônico total (1) e de íons específicos para a molécula da arundoine na amostra de sedimento localizada a 17,5 cm (2). Na mesma figura é mostrado o espectro de massa da arundoine no mesmo sedimento (3), o espectro de massa do padrão sintético de arundoine (4) e o espectro de massa da molécula de arundoine (5) presente na amostra da gramínea *Zoysia japonica* coletada na área de plantio às margens da lagoa. Foi comprovado sem nenhuma dúvida um forte sinal de arundoine entre as profundidades de 15,4 e 17,5 cm através das análises em réplicas que a gramínea coletada, *Zoysia japonica*. Estas

análises foram feitas como mera comprovação, uma vez que a arundoine foi previamente relatada por Omoto, 1967; Ikuse e Natori, 1970 como biomarcador molecular que indica a presença de gramíneas do gênero *zoysia*.

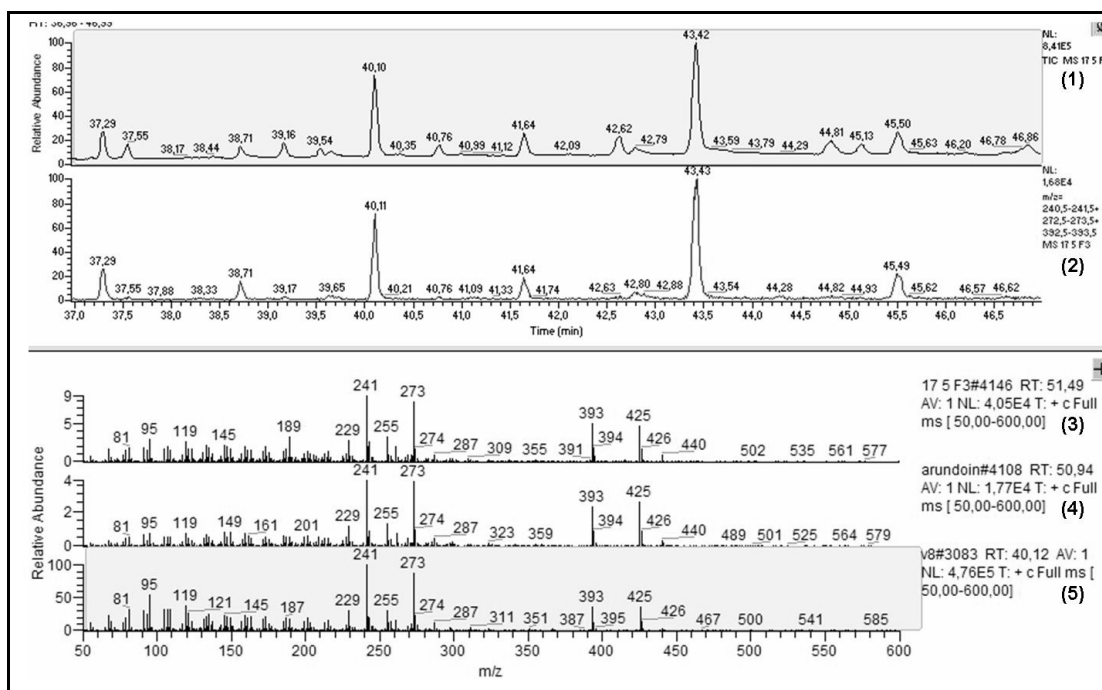


FIGURA 116: Espectro iônico total (1), o espectro de massa dos íons específicos $m/z = 241, 273, 393$ (2) e o espectro da arundoine (3) na amostra de sedimento localizada a 17,5 cm; o espectro de massa do padrão sintético de arundoine (4) e o espectro de massa da molécula de arundoine (5) presente na amostra da gramínea *Zoysia japonica*.

5.7.2 Sedimentação pretérita

Esta sub-seção será dividida em duas outras que melhor caracterizam a sedimentação dos últimos sete mil anos.

5.7.2.1 7100 a 3.000 anos cal AP

A unidade basal do testemunho LB0201 a 93 cm indica o começo da sedimentação lacustre marcada a partir de observações litológicas, análises geoquímicas elementares, moleculares e de palinofácies. Os altos valores de IO, baixos de IH e a presença de matéria orgânica ligno-celulósica pouco preservada (Figura 117) juntamente com a alta concentração da razão C/V sugerem o início da instalação lacustre, com baixa coluna d'água, dominado por vegetação macrofítica em torno de 7.100 anos cal AP.

Entre 6600 e 4400 anos cal AP foram observados altos valores da razão S/V e aumento dos valores de ACL que indicam aumento do aporte alóctone. A diminuição dos

valores de CPI e altos valores de $\delta^{15}\text{N}$ corroboram com a razão S/V e os valores de ACL. Estes parâmetros são reforçados pelo aumento dos valores relativos de compostos formados através da rota de degradação do β -Amyrin (RD β -Amyrin %) que indica a proveniência do material transportado da bacia de drenagem para o interior da lagoa em torno de 5300 anos cal AP (Figura 118) sugerindo um aumento do nível da lagoa.

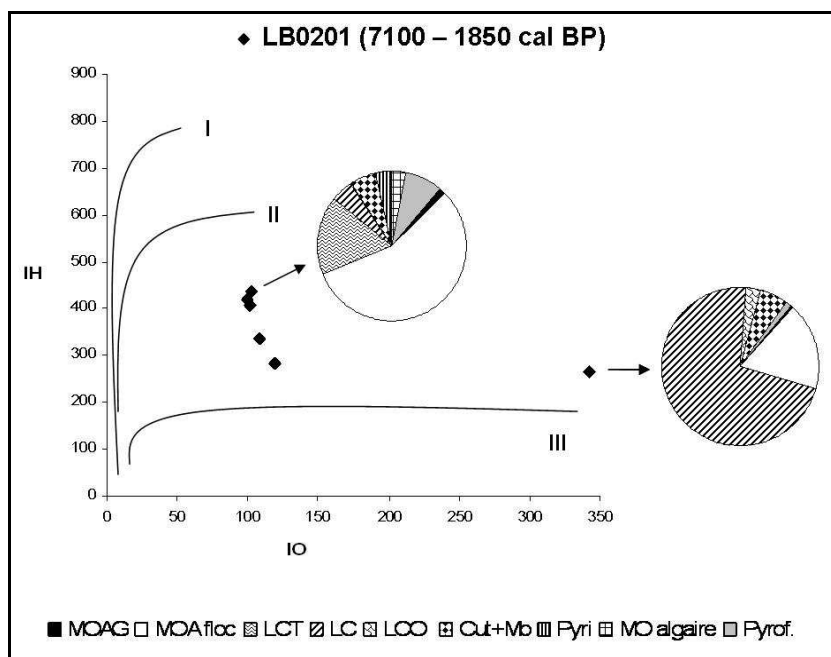


FIGURA 117: Diagrama de Van Krevelen e a distribuição dos fragmentos de MO observados na unidade basal e no topo do testemunho em gráficos pizza.

Legenda: Tipo I - marinha; Tipo II - algar; Tipo III -terrestre; MOA = MO amorfa; LCT = MO ligono-celulósica translúcida; LC = MO ligno-celulósica; Cut+ Mb = cutículas e membranas; pirof = pirofusinita; MO algare = matéria orgânica algar

No período seguinte de 4400 a 3600 anos cal AP o forte aumento dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ seguido de sua gradual diminuição acompanhados da diminuição do TOC (%) e o pronunciado valor da razão C/V indicam a diminuição da coluna d'água e a instalação de uma comunidade macrofítica de margem bem desenvolvida (Figura 118).

Após 3200 anos cal AP os valores da razão S/V passam a ser dominantes em relação à razão C/V e os valores de $\delta^{15}\text{N}$ diminuem. Estes parâmetros indicam maior entrada de material de características arbustivas em relação aos de características de gramíneas corrobora os dados anteriores, o que sugere o aumento do nível da lagoa. As amostras a 34 e 38 cm de (2928 e 3200 anos cal AP respectivamente) do testemunho LB0201 apresentam os menores valores de des-A-lupano encontrados para todo o testemunho e altos valores relativos de des-A-arbor-9(11)-eno (20 e 5% respectivamente), como o encontrado na base do testemunho BOQC0701.

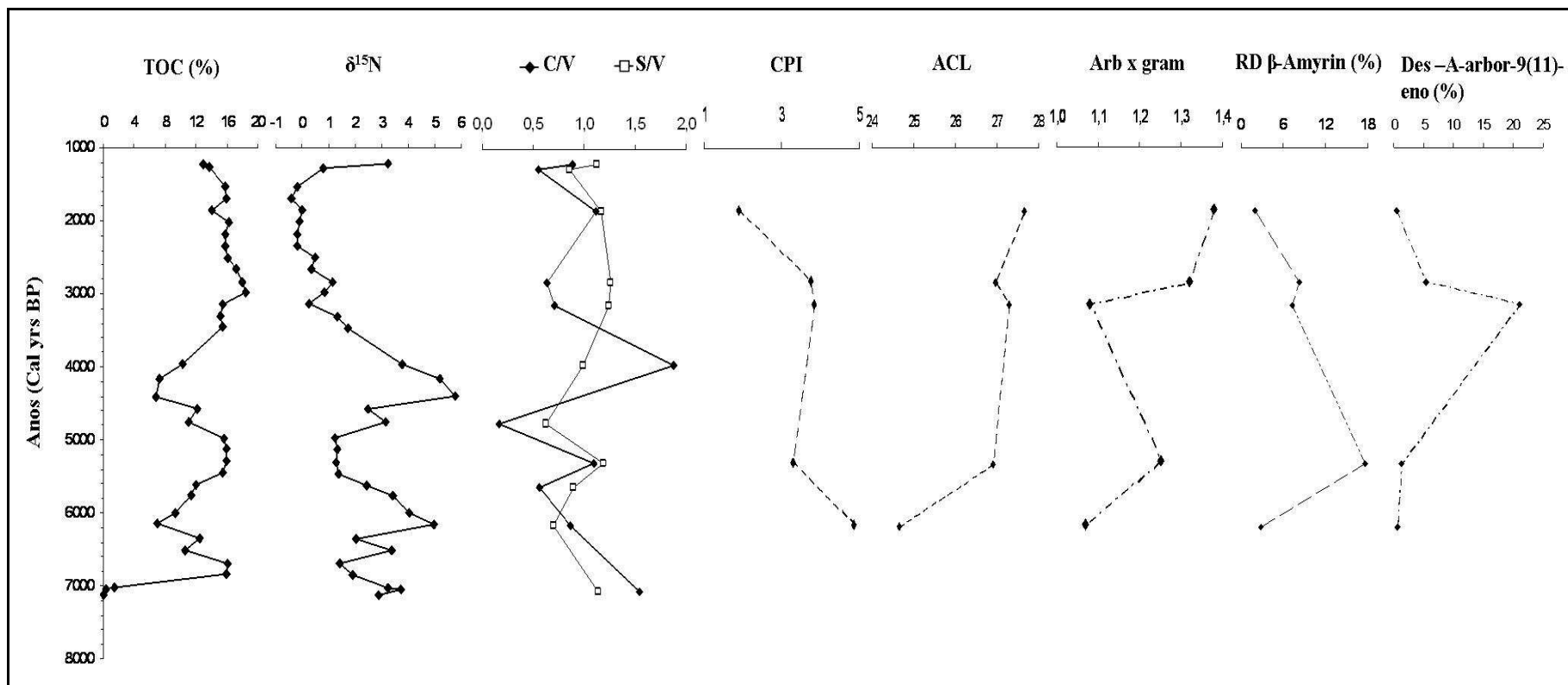


FIGURA 118: Distribuição em função da idade cal AP de TOC (%), isótopo de nitrogênio, razões S/V e C/V da lignina, índice preferencial de carbono, tamanho médio de cadeia (ACL), razão entre vegetação arbustiva e gramíneas, percentual relativo de compostos formados pela rota de degradação β-Amyrin e o composto des-A-arbor-9(11) em percentual relativo no testemunho LB0201.

Legenda: C/V = grupo cinamil/grupo vanilil; $CPI = 2(\text{ímpares } C23 \text{ a } C31) / (\text{pares } C22 \text{ a } C30 + \text{pares } C24 \text{ a } C32)$; ACL (average chain length) = $(\sum [C_i]x_i) / \sum [C_i]$ onde $i = n^\circ$ de carbonos de 23-33; Razão arbustivos/gramíneas = $Arb \times Gram = (C27 + C29) / C31$; $RD \beta \text{ Amyrin}\% = \text{composto } 4 + 5 + 11 / \text{Total de triterpenos Aromáticos}$; $Des-A-Arbor-9(11)\text{-eno}\% = Des-A-Arbor-9(11)\text{-eno} * 100 / \text{Total des-A-Triterpenos}$.

5.7.2.2 3.000 a 400 anos cal AP

Este período será descrito através do testemunho BOQC0701 de 1,0 m e aproximadamente 3000 anos cal AP.

O período de 3000 a 2430 anos cal AP (100 a 91 cm) foi marcado por alta variabilidade e forte aporte de material terrestre. A variabilidade foi revelada pela variação dos valores de TOC (%), IO e IH (Figuraa 119 e 120). Os altos valores de CPI e a presença considerável de materiais figurados em lâminas de palinofácies indicam a boa preservação deste material. Os altos valores de n-alcenos de origem terrestre e os menores valores da concentração relativa de des-A-lupano de todo perfil sugerem forte contribuição de matéria orgânica de origem terrestre.

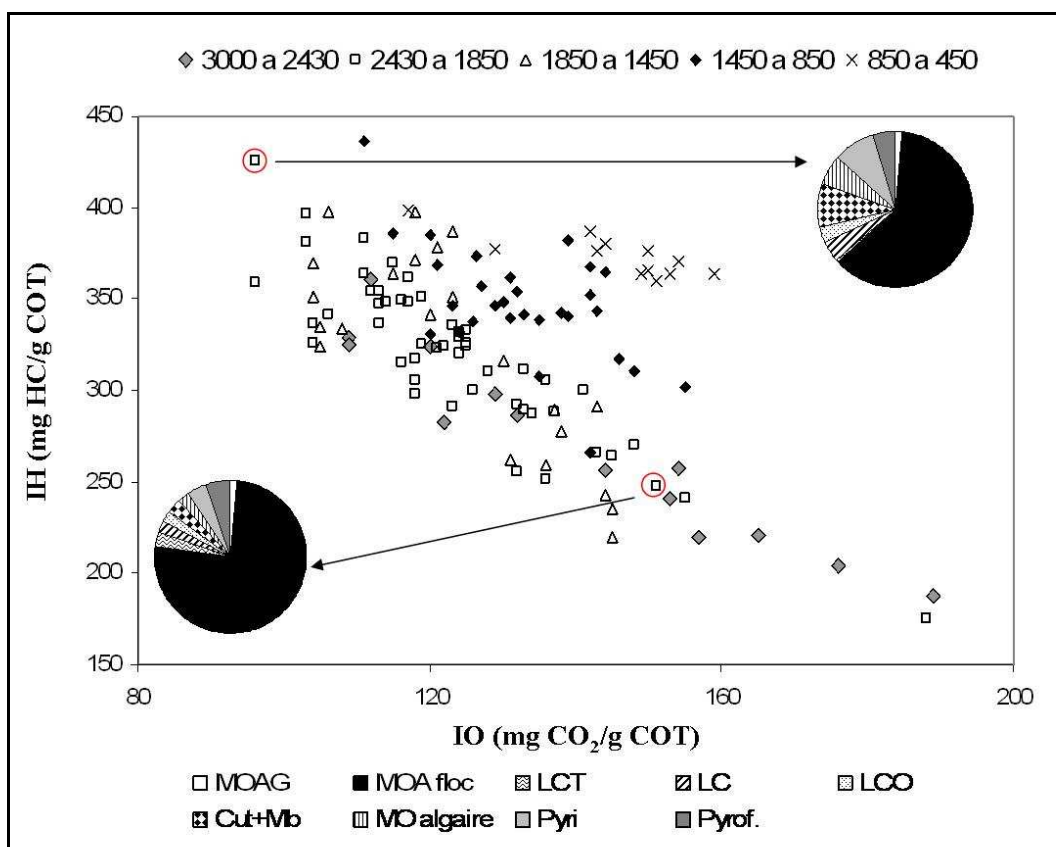


FIGURA 119: Diagrama de Van Krevelen e a distribuição dos fragmentos de MO observados em gráficos pizza.

Legenda: MOA = matéria orgânica amorfa; LCT = MO lignocelulósica translúcida; LC = MO ligno-celulósica; Cut+ Mb = cutículas e membranas; pirof = pirofusinita; MO algar = matéria orgânica algar

O período de 2430 a 1850 anos cal AP (91 a 63 cm) é marcado por considerável variação dos valores de TOC (%) que diminui em direção ao topo do testemunho. Os altos

valores de CPI indicam boa preservação da MO assim como as lâminas de palinofácies. De acordo com o diagrama de Van Krevelen, observa-se a diminuição do IO e aumento de IH indicando uma possível mudança na composição da MO durante este período. O aumento do total de PTMEs, diminuição dos n-alcanos de origem terrestre e aumento dos de origem bacteriana e fitoplanctônica juntamente com o aumento do total de Hopanos, de triterpenos aromáticos sugerem um período mais seco que o precedente, quando as gramíneas típicas de margem formando um ecossistema marginal bastante desenvolvido. A diminuição relativa do des-A-arbor-9(11)-eno e aumento de des-A-lupano corroboram os dados precedentes. Na Lagoa do Caçó Maranhão, o des-A-lupano foi atribuído a condições subaquáticas, onde a vegetação alagada de margem (*Eleocharis*) apresenta-se bem desenvolvida (JACOB, 2003 e JACOB et al., 2007, HUANG et al, 2008).

Entre 1850 e 1450 anos cal AP (63 a 50 cm) é observado um aumento dos valores de IH e de elementos figurados em palinofácies que indicam boa preservação da matéria orgânica depositada. Altos valores de IH são interpretados como reflexo de fontes algais e ou planctônicas devido a boa preservação da MO depositada (ESPITALIÉ et al., 1977 e CALVERT, 2004). Os baixos valores de n-alcanos de origem bacteriana corroboram os baixos valores de hopanos. Baixos valores de PTMEs e a diminuição da concentração relativa de des-A-lupano sugerem elevação do nível do lago.

O período seguinte, 1450 a 850 anos cal AP (50 a 30 cm) apresentou características mais secas que o precedente, com um possível desenvolvimento da vegetação de margem. Durante este período os valores de TOC (%) e IO apresentaram aumento. O valor de ACL (22,9) diminuiu, indicando aumento de cadeias carbônicas de menor tamanho presentes em macrófitas, gramíneas de regiões alagadas, fitoplâncton e bactérias. A razão Paq que indica a maior característica de um ambiente de turfeira aumentou progressivamente. O mesmo aumento foi observado entre os n-alcanos de origem macrofíticas, bacteriana e fitoplanctônica, enquanto diminuiu o valor dos n-alcanos de origem terrestre. Neste período também são observados o aumento dos PTME e dos hopanos totais, relacionados com o aumento das atividades bacterianas. O des-A-lupano apresentou alta de 5% em relação à fase anterior. O total de triterpenos aromáticos diminuiu assim como o percentual relativo do aromático de rota de degradação β -Amyrin (RD β -Amyrin%), indicando menor entrada de material proveniente da bacia de drenagem.

O período de 850 a 400 anos cal AP (30 a 19 cm) revela a volta de condições mais úmidas neste sistema. Os valores de TOC (%) aumentam e sofrem gradual queda em 650 anos AP. Neste mesmo momento é observado o valor máximo de des-A-lupano, indicando um

evento seco com forte desenvolvimento da vegetação alagada. Os valores IH são altos o que juntamente com dados palinológicos indicam boa preservação do material depositado. O alto valor de Paq entre 850 e 700 anos cal AP indica um período no qual o lago parece ter tido forte influência de sua vegetação típica de margem, que em seguida começa a diminuir. Os valores totais de PTMEs, de hopanos e des-A-triterpenos apresentam maior variabilidade que nos períodos anteriores, o que sugere maior variabilidade de eventos secos e úmidos que poderiam estar relacionados com eventos ENSO.

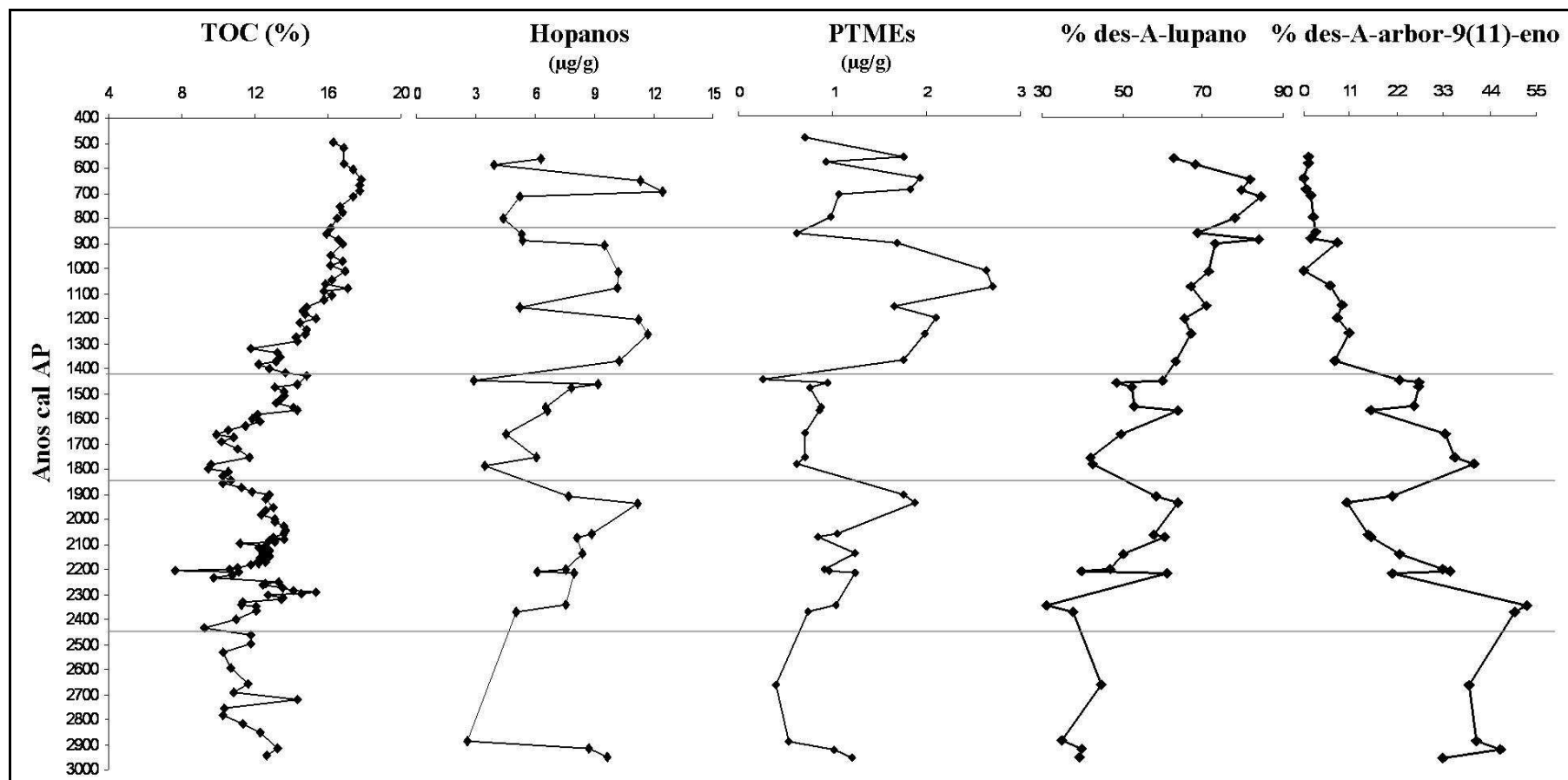


FIGURA 120: Distribuição em função da idade cal AP de TOC (%), Total de Hopanos e PTMEs em µg/g, e os totais relativos de des-A-lupano, des-A-arbor-9(11)-eno para o testemunho BOQC0701.

Legenda: Hopanos = Total de Hopano = $C7\alpha\alpha + C27\beta\beta + C29\alpha\beta + C29\beta\alpha + C29\beta\beta + C30\alpha\beta + C30\beta\beta + C31\alpha\beta + C31\beta\beta$; Des-A-lupano (%) = $Des-A-lupano * 100 / Total\ des-A-Triterpenos$; Des-A-Arbor-9(11)-eno(%) = $Des-A-Arbor-9(11)-eno * 100 / Total\ des-A-Triterpenos$.

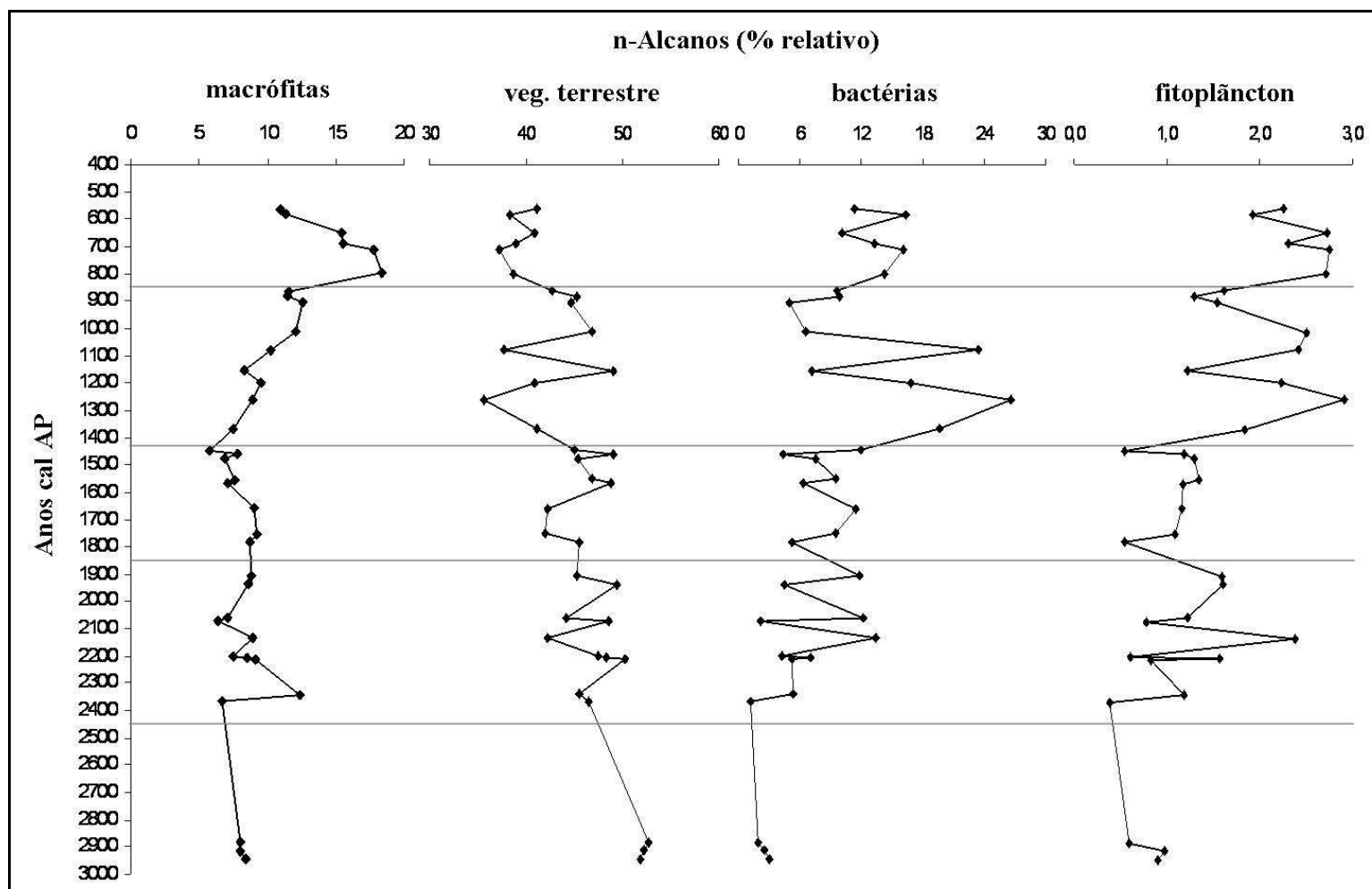


FIGURA 121: Distribuição em função da idade cal AP dos n-Alcanos de origem macrofítica, terrestre, bacteriana e fitoplactônica em percentual relativo determinados por Ficken et al., 2000 para o testemunho BOQC0701.

6 INTERPRETAÇÕES PALEOCLIMÁTICAS - CONCLUSÃO

Durante o Holoceno na América do Sul tropical o clima não foi caracterizado como constante, embora não tenham ocorrido mudanças climáticas tão bem marcadas como o Último Glacial Máximo (UGM) e Younger Dryas (YD). Registros completos da paleoecologia do Holoceno na região amazônica são pouco comuns e muitas vezes contraditórios. Devido a uma forte heterogeneidade espacial do volume de chuva nos dias de hoje na Amazônia, não é espantoso que em períodos pretéritos a precipitação máxima e mínima fossem significativamente diferentes nos diversos sítios estudados (MAYLE e POWER, 2008). De acordo com Abbott et al., 2003; Bush et al., 2005, o aumento do nível das águas dos lagos localizados no Hemisfério Sul Tropical (lagos Andinos) aumentaram progressivamente no Holoceno com o aumento da latitude.

Mayle e Power, 2008 mostram através de trabalhos de Berger, 1992, Thompson et al., 1998; Abbott, et al., 2003 e Seltzer et al., 2000 que condições secas no Lago Junin (11°S), Lago Titicaca (14-17°S) e monte Sajama (18°S) tiveram seu ápice identificados em 10.000, 5.500 e 4.000 anos AP respectivamente. Este fenômeno está ligado ao ciclo orbital de precessão de 20.000 anos (BERGER, 1992), forçante principal de mudanças climáticas de escala multi-milenar.

A precessão orbital deslocou durante o Holoceno o eixo do planeta de forma a causar o aumento progressivo da insolação de verão no Hemisfério Sul (e a maior penetração de fortes monções de verão na Amazônia). Seltzer et al., 2000 sugere que variações na umidade efetiva do lago Junin (10°59'; 76°6'W) nos Andes está relacionada a variações na posição da zona de convergência intertropical (ITCZ) e a intensidade da convecção da bacia Amazônica. Acredita-se que os fenômenos do tipo ENSO apresentavam durante o Holoceno médio baixa frequência (SANDWISS et al., 1996; MARENGO et al., 1998; SANDWISS et al., 1999).

Durante o Holoceno médio e inferior muitos autores encontraram registros que evidenciam o clima seco na Amazônia. Um evento seco ocorrente devido à baixa intensidade da monção de verão na América do Sul entre 9.000 e 4.400 anos AP foi documentado nos Andes (SELTZER et al., 1995; THOMPSON et al., 1995, 2000; BAKER et al., 2001; MOY et al., 2002; PADUANO et al., 2003). Autores como Servant et al., 1981; Absy et al., 1991 sugerem coincidente evento seco e explicam a partir deste evento a expansão de elementos de cerrado na Amazônia.

Segundo Irion et al., 2006 registros em perfis coletados ao sul do Equador (ABSY et al., 1991, MAYLE et al., 2000, LISTOPAD et al., 2001) mostram eventos fortemente secos

no Holoceno médio, enquanto os mesmos eventos são menos pronunciados (ou não detectados) em perfis coletados da Amazônia Central e no Noroeste da Amazônia. (BUSH et al., 2000).

No Rio Curuá, a 350 km de Belém, Behling e Costa, 2000 observaram um aumento contínuo do nível da água entre 6000 e 2500 anos ^{14}C AP, interpretado como reflexo de um clima mais úmido. Irion et al., 2006 determinou a ocorrência de uma fase mais úmida no baixo Tapajós (2°46'S; 55°04'W), a partir de 4300 anos cal AP. Behling et al., 2001 também observou uma fase úmida, de águas altas no Lago Calado, Pará (3°16'S, 60°35'W) a partir de 4070 anos cal AP. Em Carajás, Serra Norte (6°35'S; 52°W) Cordeiro et al., 2008 observou durante o Holoceno inferior e médio a presença de um período seco, no qual foi evidenciada alta acumulação de partículas de carvão de 7450 a 4750 anos cal AP. A partir de 4700 anos cal A.P. Cordeiro et al, 2008 observou o começo de uma fase úmida.

Eventos secos também foram observados ao norte do Equador durante o Holoceno médio e inferior como é o caso de La Yeguada, Panamá (8°27'N, 80°51'W – BUSH et al., 1992), Lago Ayauch (500 metros ao norte do Equador – BUSH e COLINVAUX, 1988) e Laguna Loma Linda (3°18'N, 73°23'W – BEHLING e HOOGHMESTRA, 2000).

Na Bacia de Cariaco (10°N), Venezuela foram observadas altas concentrações de Titânio (Ti%) e Ferro (Fe%) durante o Holoceno médio e inferior. Este período é conhecido como o ótimo climático no Hemisfério Norte no qual a insolação de verão alcançou sua intensidade máxima no Hemisfério Norte acarretando altas taxas de precipitação. Haug et al., 2001 utilizaram a variação da concentração de Ti e Fe como medida direta de precipitação e run-off. As concentrações de Ti e Fe apresentaram neste período seus maiores valores dos últimos 14.000 anos devido à existência de um clima mais úmido. A partir aproximadamente de 6700 AP as concentrações de Ti e Fe apresentam decréscimo devido à mudança orbital (precessão) causando o enfraquecimento da insolação de verão na região da bacia do Cariaco.

Na Lagoa do Boqueirão, 7100 anos cal AP foi observada o início da sedimentação lacustre e a partir de 6700 anos cal AP foi observada a subida do nível do lago. Numa comparação dos dados de Haug et al., 2001 do aporte de Ti (%) para a Bacia de Cariaco com os valores do índice de oxigênio quantificados para a Lagoa do Boqueirão observamos que ao final do período de ótimo climático a concentração de Ti diminui indicando uma diminuição do run-off refletindo a diminuição do volume de chuva na região. Em contra partida, os valores de IO apresentam aumento (Figura 122). Altos valores de IO foram interpretados como maior degradação dos sedimentos devido a maior presença de oxigênio na coluna d'água. A maior oxigenação da coluna d'água sugere a intensificação ventos Nordeste (NE)

devido a intensificação da ZCIT na região. Este mesmo comportamento, de aumento do material litogênico que aumenta a produtividade foi observado em Cariaco (HAUG et al., 2001, HUAG et al., 2006) e em Carajás (CORDEIRO et al., 2008).

O período de 3.000 a 2.200 apresentou maior variabilidade dos valores de IO que os demais períodos. Os valores de concentração de Ti na bacia do Cariaco também apresentam pronunciada variabilidade durante este período. Segundo Haug et al., 2001 este período foi marcado por forte variabilidade dos eventos ENSO na região da bacia do Cariaco.

Porém aproximadamente há 1200 anos cal AP os perfis de Ti (%) e IO passam a apresentar comportamento coincidente. Esta mudança do padrão de comportamento sugere uma possível mudança dos mecanismos que governam os ventos e/ou a umidade local na região da Lagoa do Boqueirão. No período de 1450 a 850 anos cal AP os dados de geoquímica elementar, isotópica e molecular indicam um período seco de desenvolvimento da vegetação de margem na Lagoa do Boqueirão. Períodos secos na amazônia são observados por diferentes autores: Absy et al., 1991; Cordeiro, 1995; Cordeiro et al., 2008; Silva et al., 2001, entre outros. Também no Hemisfério Norte, diversos trabalhos marcam o período de 1550 a 950 anos AP como o Medieval Warm Period (MWP) onde as temperaturas eram mais altas que as atuais.

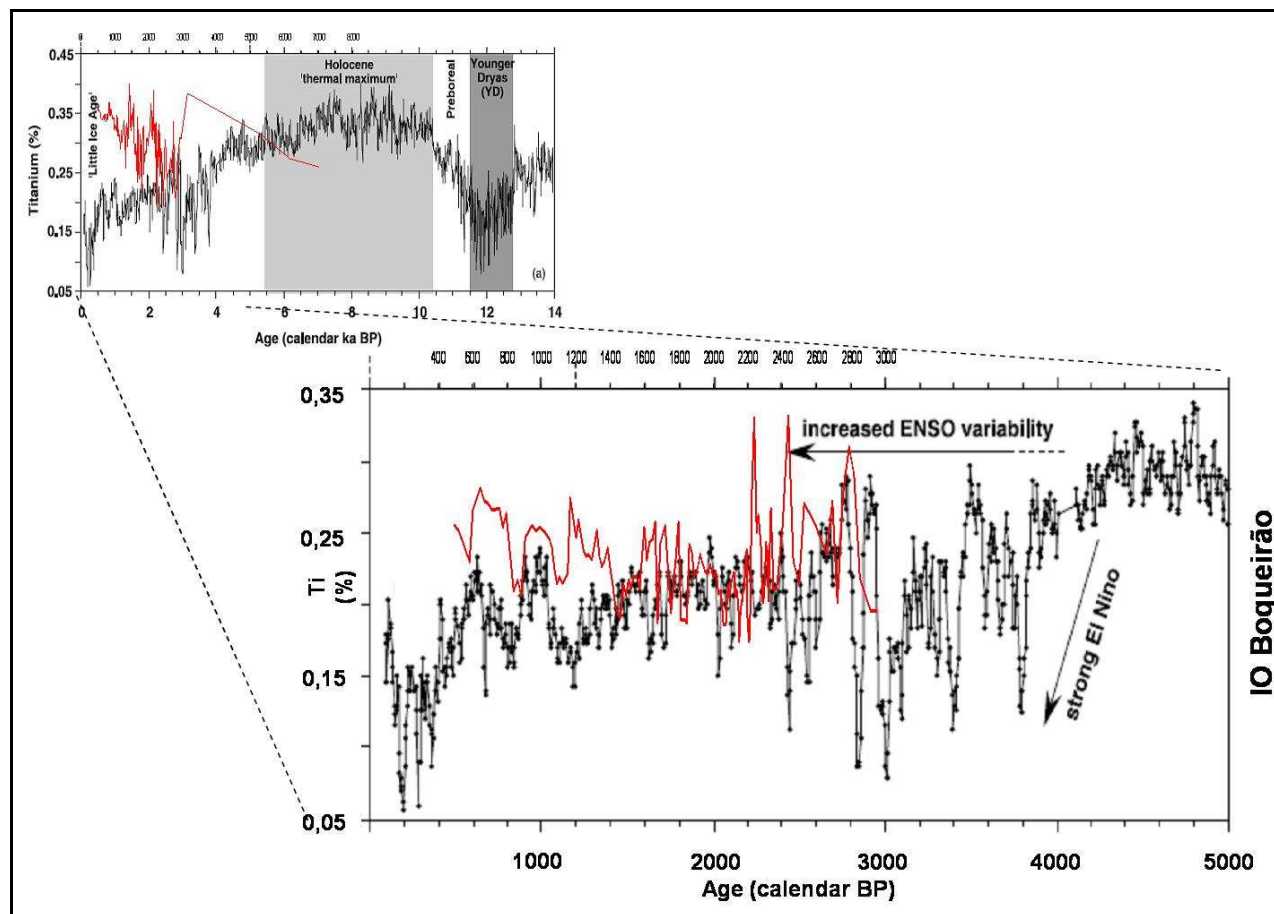


FIGURA 122: Curva da concentração de Titânio (Ti%, em preto) na bacia de Cariaco (HAUG et al., 2001) e da variação dos valores de Índice de Oxigênio (IO – mg CO₂/g TOC, em vermelho) na Lagoa do Boqueirão (testemunho BOQC0701).

No período seguinte, 850 a 400 anos cal AP o comportamento entre as duas curvas se mantêm em fase. Os dados de geoquímica elementar, isotópica e molecular sugerem a volta de condições mais úmidas na região da Lagoa do Boqueirão. Este período reflete as condições climáticas ocorridas nesta região durante a pequena idade do gelo (little ice age - LIA), evento de baixas temperaturas no Hemisfério Norte.

Na região da Lagoa do Boqueirão nos últimos 1200 anos cal AP os valores de IO mostram uma diminuição na variabilidade de seus valores, indicando a existência de um clima mais estável.

De acordo com as interpretações feitas nos sub-capítulos anteriores foi produzida a Figura 123 que mostra a variabilidade climática sugerida por este trabalho para a Lagoa do Boqueirão e a Várzea do Lago Grande Curuai e por diversos autores em demais sítios no continente Sul Americano.

Existe ainda uma carência de estudos sobre os registros paleoambientais em lagos na região Nordeste durante o Holoceno. O aumento de estudos nesta região é um importante passo para o entendimento da variabilidade climática, do balanço precipitação e evaporação na região. A variabilidade climática na Lagoa do Boqueirão é controlada pelo deslocamento da ZCIT que se desloca de acordo com as variações de insolação e a interconexões com o oceano pacífico (responsáveis pelo desencadeamento dos fenômenos ENSO). Devido a isto, a Lagoa do Boqueirão apresenta características contrárias de clima em comparação com a bacia do Cariaco, Venezuela, localizada a 10°N durante todo o registro, com exceção dos últimos 1200 anos onde o padrão de variabilidade climática parece ter mudado.

A Várzea do Lago Grande Curuai localiza-se na Amazônia central, próxima de diversos sítios previamente estudados. A base do testemunho coletado registra 5700 anos cal AP, o que provavelmente não indica o começo da sedimentação na região, devido a forte presença de MO nos últimos centímetros. Durante este período a alternância de laminações de claras e escuras reflete a alteração entre os ambientes de característica fluvial e lacustre. Alguns autores como Behling et al. 2001, acreditam que o evento de subida do nível de água nos rios e várzeas da região central da Amazônia ocorrido durante o Holoceno médio estaria relacionado ao momento de transgressão máxima do nível do mar ocorrido entre 5500 e 5000 anos AP, onde o nível do mar apresentava-se 4 a 5 metros acima do nível do mar atual.

Através de análises de geoquímica elementar, isotópica e molecular no perfil coletado foi observado durante o período de 4000 a 2300 anos cal AP. o gradual aumento das condições secas culminando no período de Hiato de 2430 a 700 anos cal AP., que atravessa aproximadamente 1600 anos. Diversos trabalhos mostram a existência de alterações

climáticas nesse mesmo período como, por exemplo, a ocorrência de paleocincêndios em Carajás em decorrência de um clima mais seco (ABSY et al., 1991; CORDEIRO et al., 2008; TURCQ et al., 1998; CORDEIRO, 1995).

Porém, em outros trabalhos não foram observados eventos secos assim como os trabalhos de Behling e Costa, 2000 no Rio Curuá e de Irion et al., 2006 no Rio Tapajós (100 km da do Lago Santa Ninha). Estas diferenças podem estar relacionadas diretamente com o volume de chuva e o tipo de vegetação presente em cada região.

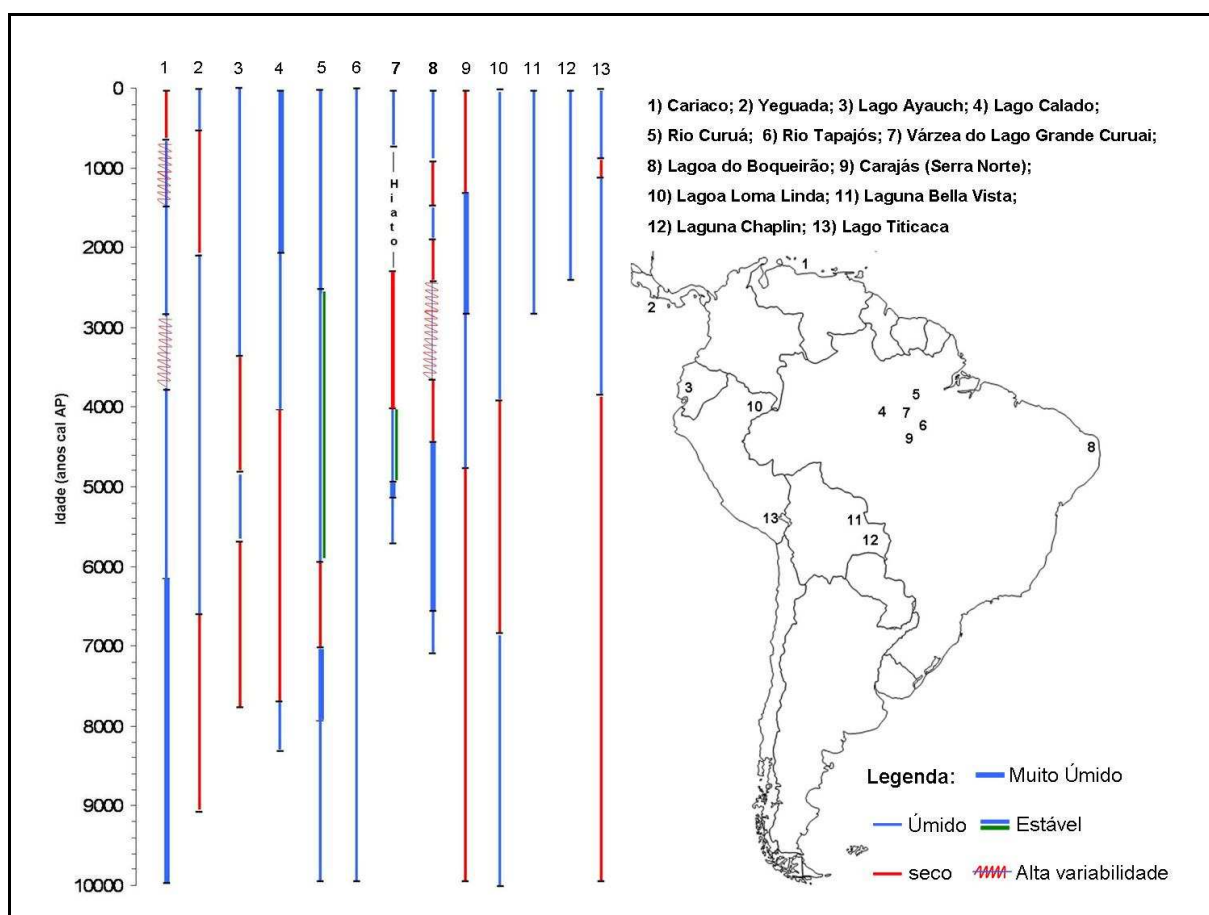


FIGURA 123: Sítios 1) Haug et al., 2001; 2) Bush et al., 1992; 3) Bush e Colinvaux, 1988, 4) Behling et al., 2001; 5) Behling e Costa, 2000; 6) Irion et al, 2006; 7 e 8) interpretações propostas por este trabalho; 9) Cordeiro et al., 2008; 10) Behling et Hooghiemstra, 2000; 11 e 12) Mayle et al., 2000; 13) Baker et al., 2001. 7
CONCLUSÃO

Este trabalho utilizou a geoquímica orgânica como principal ferramenta para auxiliar a reconstrução da evolução ambiental e climática lacustre em dois ambientes distintos na América do Sul tropical: Várzea do Lago Grande Curuai e Lagoa do Boqueirão, localizados na região Amazônica e Nordeste do Brasil, respectivamente durante o Holoceno.

A MO foi analisada devido a sua capacidade de armazenar informações importantes sobre a deposição organo-sedimentar lacustre. Os resultados deste estudo ilustraram o potencial da utilização da geoquímica orgânica em estudos paleoambientais. As concentrações do total da lignina e a razão entre os grupos de fenóis forneceram informações das principais mudanças nas condições paleoambientais. No entanto a interpretação dos dados gerados deve considerar mudanças na composição devido à diagênese durante o transporte e depois de sua deposição. Por esta razão foram realizadas extrações orgânicas totais e foram quantificados os triterpenos pentacíclicos e seus produtos de degradação.

Através da geoquímica global foi possível caracterizar diferenças da qualidade da MO observadas nos dois sítios. No período que compreende o começo do registro da Várzea do Lago Grande Curuai (5700 a 5100 anos cal AP) a MO depositada apresentou material lenhoso com características de intensa preservação. Este fato juntamente com demais parâmetros sugere a presença de floresta inundada com características de sistema fechado com discreta influência do Rio Amazonas.

Após 5100 anos cal AP, com a abertura do sistema devido a possível maior influência do Rio Amazonas, a floresta inundada desaparece e a MO depositada apresenta característica alóctone e extremamente degradada devido ao transporte fluvial. Deste momento até 4000 anos cal AP a várzea do Lago Grande Curuai apresentou mesmo comportamento de águas altas que observado por Behling et al., 2001 e Irion et al., 2006, no Lago Curuá e no rio Tapajós (a 90 km da várzea). A partir de 4000 anos ca AP o Lago Santa Ninha apresenta características de um ambiente de clima mais seco que se intensifica até aproximadamente 2300 anos cal AP onde um hiato de sedimentação de aproximadamente 1600 anos é observado. Este período foi interpretado como uma intensificação do período seco anterior. Após 700 anos cal AP é observado a volta da sedimentação lacustre.

O testemunho TA11 que registra os últimos 100 anos e foi coletado mais próximo a margem, apresentou em todo o seu perfil vegetação terrestre de floresta como a fonte de maior contribuição de matéria orgânica. Altos índices de degradação de lignina foram observados, indicando alto grau de diagênese. Sugerimos que para maior entendimento dos últimos 100 anos sejam realizada a identificação e quantificação de triterpenos pentacíclicos e seus sub-produtos de diagênese.

Na Lagoa do Boqueirão a análise de Rock-Eval realizada em sedimentos superficiais auxiliou na compreensão dos processos de sedimentação recente para a interpretação das variações paleoambientais. Os sedimentos mais expostos à ação do vento devido a maior oxigenação da coluna d'água apresentaram maiores valores de IO e menor preservação.

O início da sedimentação lacustre na Lagoa do Boqueirão ocorreu há 7100 anos cal AP. Até 4400 anos cal AP o lago apresentou progressivo aumento do nível de suas águas. Porém, diferentemente da Várzea, durante o aumento da coluna d'água a MO apresentou boa preservação. Este fato está ligado ao transporte do material depositado que é muito menor devido à pequena abrangência de sua bacia de drenagem em relação à bacia Amazônica. No período seguinte de 4400 a 3600 anos cal AP maiores valores da razão C/V e valores variáveis de $\delta^{15}\text{N}$ indicaram o estabelecimento de macrófitas na margem bem desenvolvida sugerindo um menor nível da lagoa.

Entre 3200 a 2430 anos cal AP observou-se alta variabilidade do material de origem alóctone, altas concentrações de compostos orgânicos característicos de ambiente terrestre e baixos teores de des-A-lupano. Estes fatos sugerem que a subida do nível da lagoa se deu de forma não constante onde eventos úmidos e secos tenham se alternado.

O período entre 2340 e 1850 anos cal AP foi marcado pelo aumento de des-A-lupano e PTMEs sugerindo a diminuição do nível da lagoa e a estabilização e desenvolvimento de comunidades de ecossistema marginal como cinturão de *Eleocharis* -vegetação de área inundada - devido a presença de um clima mais seco.

Entre 1850 a 1450 anos cal AP foi observado mais um evento de subida do nível da lagoa, no qual altos valores de IH e a diminuição dos compostos orgânicos que marcaram o período anterior de descida do nível do lago diminuem significativamente. Baixos valores de n-alcanos de origem bacteriana e de Hopanos corroboram a boa preservação da MO.

Entre 1450 a 850 anos cal AP foi observada a volta dos marcadores que indicam desenvolvimento de vegetação marginal. O desenvolvimento da vegetação marginal se deu de forma progressiva, porém extremamente bem marcada pelo aumento da concentração de des-A-lupano, PTME, razão Paq e n-alcanos de origem macrofítica, indicando progressivo aumento das condições secas na região. Os altos valores de Hopanos e de n-alcanos específicos indicam alta degradação bacteriana. Neste mesmo período em diversas partes da Amazônia são observados eventos secos e intensas queimadas como Carajás Serra Norte (Cordeiro et al., 2008) e na Várzea do Lago Grade Curuai, como mostra este trabalho.

O período seguinte, de 850 a 400 anos cal AP foi marcado pela volta de condições mais úmida a partir de 650 anos cal AP e de maior variabilidade de Hopanos, PTMEs e des-A-Triterpenos sugerindo maior variabilidade de eventos secos e úmidos que poderiam estar relacionados com fenômenos de tipo ENSO.

Quando comparada a variabilidade climática entre a Bacia de Cariaco e a Lagoa do Boqueirão através de seus valores de Ti(%) e IO, respectivamente, observou-se um

comportamento anti-fásico entre os dois sítios. Este comportamento pode ser explicado por suas posições Norte-Sul em relação ao Equador. Porém, a partir de aproximadamente de 1200 anos cal AP o comportamento entre os sítios passou a fásico, indicando uma possível mudança das teleconexões entre a região Nordeste Brasileira e o Norte da América do Sul.

Muitos trabalhos tem sido realizados na Amazônia com intuito de aumentar a compreensão da variabilidade climática durante o Holoceno. Porém o Nordeste Brasileiro ainda são poucos os trabalhos realizados em alta resolução durante o Holoceno.

7 REFERÊNCIAS

- ABBOTT, M.B.; SELTZER, G.O.; KELTS, K.R.; SOUTHON, J. Holocene paleohydrology and glacial history of the central Andes using multiproxy lake sediments studies. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* v.194, p.123-138, 2003.
- ABSY, M. L.; CLEEF, A.; FOURNIER, M.; MARTIN, L.; SERVANT, M.; SIFEDDINE, A.; FERREIRA DA SILVA, M.; SOUBIES, F.; SUGUIO, K.; TURCQ, B.; VAN DER HAMMEN, T. Mise en évidence de quatre phases d'ouverture de la forêt dense dans le sud-est de l'amazone au cours des 60.000 dernières années. Première comparaison avec d'autres régions tropicales. *C.R. Acad Sci. Paris, Ser II* v.312, p.673-678, 1991.
- ACEITUNO, P. On the Functioning of the Southern Oscillation in the South-American Sector 1. *Surface Climate*. Monthly Weather Review, v.116, p.505-524, 1988.
- AMORIM, M. A. *Estudo da sedimentação recente na Várzea do Lago Grande do Curuai, Pará, Brasil*. Niterói, 2006, 120f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica - Departamento de Geoquímica Ambiental) Universidade Federal Fluminense, 2006.
- ALLARD, S. ; OURISSON, G. Remarques sur la nomenclature des triterpènes. *Tetrahedron*. v.1, p. 277-283, 1957.
- ARRAUT, E.M.; RUDORFF, C.M.; BARBOSA, C.C.F.; MANTOVANI, E.; MORAES NOVO, E.L. Modelagem da Distribuição Espacial do Peixe-Boi Amazônico *Trichechus Inunguis* no Lago Grande de Curuai, PA, no Período da Cheia, Através de Técnicas de Sensoriamento Remoto e Geoprocessamento. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 12, Goiânia, Brasil, 16-21 abril 2005. *Anais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais -INPE, Goiânia 2007*. p. 2827-2834.
- ARRAUT E.M., Modelagem da Distribuição Espacial do Peixe-boi Amazônico *Trichechus inunguis* no Lago Grande de Curuai, PA, no Período da Cheia, Através de Técnicas de Sensoriamento Remoto e Geoprocessamento. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 12, Goiânia, Brasil, 16-21 abril 2005. *Anais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, Goiânia, 2007*. p. 2827-2834.
- BAKER P.A., SELTZER, G.O., FRITZ, S.C. The history of South American tropical precipitation for the past 25.000 years. *Science*. 291, 640-643, 2001.
- BARBOSA, C.C.F. *Sensoriamento remoto da dinâmica de circulação da água do sistema planície de Curuai/rio Amazonas*. São José dos Campos, 2005. Tese (Doutorado em geociências) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais –INPE, São José dos Campos, 2005.
- BARBOSA C. C. F. B. Metodologia de análise da dinâmica de área e volume inundável: o exemplo da Várzea do Lago Grande de Curuai. *Revista Brasileira de Cartografia*. N. 58/03, p 201 – 210, 2006.
- BAUDIN, F.; TRIBOVILLARD, N.; TRICHET, J. Géologie de la Matière Organique. Collection Interactions. Laboratoire de Géologie, Muséum National d'Histoire Naturelle. Ed. Société Géologique de France. Paris, França. Fevereiro 2007. 300 f.

BEHLING, H.; COSTA, L. D. Holocene Environmental Changes from the Rio Curuá Record in the Caxiuana Region, Eastern Amazon Basin. *Quaternary Research*, v.53, p.369-377, 2000.

BEHLING, H.; KEIM, G. IRION, G.; JUNK, W.; DE MELLO, J. Holocene environmental changes in the Central Amazon Basin inferred from Lago Calado (Brazil). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.173, p.87-101, 2001.

BEHLING, H.; HOOGHMSTRA, H. Holocene Amazon rain forest–savanna dynamics and climatic implications: high resolution pollen record Laguna Loma Linda in eastern Colombia. *Journal of Quaternary Science*. V.15, p. 687–695, 2005.

BERGER, A. Orbital variation and insolation database. Relatório do IGPB PAGES/World Data Center-A for a Paleoclimatology data contribution Series, 92-007. OAA/NGDC Paleoclimatology program. Boulder, Columbia, USA. 1992

BOITEAU, P. ; PASICH, B.; RATSIMAMANGA, A.R. *Triterpénoïdes en physiologie végétale et animale*. Paris : Gauthiers-Villars, 1964.

BRAY, E.; EVANS, E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 22, p 2-15. 1998.

BRYCE, T.A.; EGLINTON, G.; HAMILTON, R.J.; MARTIN-SMITH, M., SUBRAMANIAN, G.. Triterpenoids from New Zealand plants – The triterpene methyl ethers of *Cortaderia toetoe* zotov. *Phytochemistry*. v.6, p 727–733, 1967A.

_____ ; MARTIN-SMITH, M., OSSKE, G., SCHREIBER, K., SUBRAMANIAN, G. Sterols and triterpenoids – isolation of arundoin and sawamilletin from Cuban sugar cane wax. *Tetrahedron*. V. 23, p. 1283–1296, 1967B.

BUDZIKIEWICZ, H.; WILSON, J.M.; DJERASSI, C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes. *Journal of the American Chemical Society*. v.85, p.3688–3699, 1962

BUSH , M.B.; HANSEN, B.C.S.; RODBELL, D.; SELTZER, G.O.; YOUNG, K.R.; LEÓN, B.; SILMAN, M.R.; ABBOTT, M.B.; GOSLING, W.D. A 17000-year history of Andean climate and vegetation change from Laguna Chocos, *Peru*. *Quat. Sci.* v.20, p.703-714, 2005.

BUSH, M.B.; PIPERNO, D.; COLINVAUX, P.; DE OLIVEIRA, P.; KRISSEK, L.; MILLER, M C.; ROWE, W. A 14000-yr paleoecological profile of a lowland tropical lake in Panamá. *Ecological Monographs*. v. 62, n.2, p.251–275, 1992.

_____.; MILLER, M.C.; DE OLIVEIRA, P.E.; COLINVAUX, P.A.. Two histories of environmental change and human disturbance in eastern lowland Amazonia. *The Holocene*. V. 10, n. 5, p. 543–553, 2000.

_____.; COLINVAUX, P.A. A 7000 years vegetational history from lowland Amazon, Ecuador. *Vegetatio*. v.76, p.141-154, 1988.

CARDOSO, A.G. A. *Reconstrução Paleoambiental na Lagoa do Caçó (Matranhão – Brasil) durante os últimos 21000 anos AP por marcadores e processos inorgânicos sedimentares*. Niterói, 2004. 127f. Tese (Doutorado em Geoquímica – Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

CLETO-FILHO, S.E.. *Efeito da ocupação urbana sobre a macrofauna de invertebrados aquáticos de um igarapé da Cidade de Manaus/AM – Amazônia Central*. Manaus, AM, 1998. 72f. Dissertação (Mestrado em Geociências) Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia–INPA, Manaus, AM, 1998.

CLIVAR - FY2005 - *Climate Variability and Predictability*. 1998. Disponível em: <http://www.ogp.noaa.gov/grants/2005/clivar.pdf> . Acesso em 25/02/2008.

COCHRANE, T.T.; SÁNCHEZ, P.A. Land resources, soils and their management in the Amazon region: A state of knowledge report. In: HECHT S.B. (ed.) *Amazônia: Agriculture and Land Use Research*. Cali, Colômbia : Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), 1982. 428f. 137-209.

CORBET, B. *Origine et transformation des triterpènes dans les sédiments récents*. Strasbourg, France, 1980. 106 f. Thèse (Doctorat en Biogéochimie). Université de Strasbourg, Strasbourg , France, 1980.

CORBET, B.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. *Journal of the American Chemical Society*. v.102, p.1171–1173, 1980.

CORDEIRO, R. C.; TURCQ, B.; SUGUIO, K.; SILVA, A.O.; SIFEDDINE, A.; VOLKMER-RIBEIRO, C. Holocene fires in east Amazonia (Carajás), new 100 evidences, chronology and relation with paleoclimate. *Global and Planetary Change*, v.61, p.49-62, 2008.

_____.; TURCQ, B.; OLIVEIRA DA SILVA, A.; SUGUIO K. Holocene environmental changes in Carajás region (Pará, Brazil) recorded by lacustrine deposits. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, v. 26, p. 814–817, 1997.

_____. *Mudanças paleoambientais e ocorrência de incêndios nos últimos 7.400 anos, na região de Carajás, Pará*. Niterói, 1995. 144 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica – Programa de Pós-graduação em Geoquímica) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1995.

_____. *Ocorrência de incêndios e mudanças paleoambientais de ecossistemas amazônicos em diversas escalas temporais*. Niterói, 2000. 232 f. Tese (Doutorado em Geoquímica – Programa de Pós-graduação em Geoquímica) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.

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

CRANWELL P.A., 1984. Organic geochemistry of lacustrine sediments: triterpenoids of higher plant origin reflecting post-glacial vegetational succession. In: *Lakes sediments and*

environmental History. Edited by Haworth E.Y. and Lund J.W.G., Leicester, U.K.: Univ. Press, 1984. pp. 69-92.

CUNHA E. M. S. *Caracterização e planejamento ambiental do estuário Potengi*. Porto Alegre, 1982. 211f. Dissertação (Mestrado em Hidrologia – Departamento de Hidrologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1982.

DA COSTA, Renata Lima. *Paleohidrologia do lago Acarabixi, médio Rio Negro – AM – Durante o Holoceno*. Niterói, 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica – Programa de Pós-graduação em Geoquímica) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

DAEMON, R. F. Contribuição para a datação da Formação Alter do Chão, Bacia do Amazonas. *Rev. Bras. Geoc.*v.5, n. 2, p. 78-84, 1975.

DEHMER, J. Petrological and organic geochemical investigation of recent peats with known environments of deposition. *International Journal of Coal Geology*. v.28, p.111–138, 1995.

DEL RIO, J.C.; GONZALEZ-VILA, F.J.; MARTIN, F. Variation in the content and distribution of biomarkers in two closely situated peat and lignite deposits. *Organic Geochemistry*. v.18, p.67–78, 1992.

DISNAR, J. R.; GUILLET, B.; KERAVIS, D.; DI-GIOVANNI, C.; SEBAG, D. Soil organic matter (SOM) characterisation by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry*, 2003.

DJERASSI, C.; BUDZIKIEWICZ, H.; WILSON, J.M. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. Unsaturated pentacyclic triterpenoids. *Tetrahedron Letters*. v.3, p.263–270, 1962.

DURAND, B. Du Kérogène au Pétrole et au Charbon: Les Transformations de Matières Organiques Sédimentaires au Cours de l'Enfouissement. *Mém. Soc. Géol. Fr.*, v.151, p.77 – 95, 1987.

_____.; NICAISE, G. Kerogen, *Insoluble Organic Matter from sedimentary Rocks*. Paris : Ed. Technip, 1980. p. 35 – 55.

EADIE, B.J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes. In: *Toxic Contaminants in the Great Lakes*. Nriagu, J.O., Simmons, M.S. (eds.). New York John Wiley, 1984. p. 195–211.

ELBAZ-POULICHET, F.; SEYLER, P.; MAURICE-BOURGOIN, L.; GUYOT, J. L.; DUPUY, C. - Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Chemical Geology*, v.157, p 319-334, 1999.

ESPITALIE, J.; LAPORTE, J.L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFEU, A. Methode rapide de caracterisation des roches mères, de leurs potentiel petrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. v.32, p. 22-42. 1977.

_____.; DEROO, G. ; MARQUIS, F. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; première partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. v.40, p.563-579. 1985A.

_____.; DEROO, G. ; MARQUIS, F. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; deuxième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* v.40, p.755- 784, 1985B.

FALESI, I.C. - Soils of the Brazilian Amazon. *In: Man in the Amazon*. Wagley, C. (ed.) Gainesville, Florida : University Presses of Florida, 1974. 329 p. P. 201-229

FARIMOND, P.; LOVE, G.D.; BISHOP, A.N.; INNES, HELEN E.; WATSON, D.F.; SNAPE, C.E. Evidence for the rapid incorporation of hopanoids into kerogen. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. v.67, n7, p.1383-1394, 2003.

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

FISCH, G.; MARENGO, J.; NOBRE, C. Uma revisão geral sobre o Clima da Amazonia. *Acta Amazonica*. v. 28, p 101-126, 1998.

GIANNINI, A.; SARAVANAN, R.; CHANG, P. The preconditioning role of Tropical Atlantic Variability in the development of the ENSO teleconnection: implications for the prediction of Nordeste rainfall. *Climate Dynamics*. v. 22, p. 839-855, 2004.

GOMES, Doriedson Ferreira. *Elaboração de funções de transferência para a reconstituição de paleoprofundidade na Lagoa do Boqueirão – RN – com base em diatomáceas*. Niterói, 2007. 162f. Tese (Doutorado em Geoquímica – Programa de Pós-graduação em Geoquímica) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

GOÑI, M. A.; HEDGES, J. I. Lignin dimmers: structures, distribution, and potential geochemical applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 4025-4043, 1992.

_____.; HEDGES, J.I. Cutin-derived CuO reaction products from purified cuticles and tree leaves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.54, p.3065-3072, 1990.

GOODBRED JR.; S., KUEHL, S.A. Floodplain processes in the Bengal Basin and the storage of Ganges-Brahmaputra river sediment: an accretion study using ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb geochronology. *Sedimentary Geology*. v.121, p.239-258, 1998.

GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE. *Estudo de quantificação da oferta hídrica da Lagoa do Boqueirão: relatório final, [s.l.] : [s.n.]*, 2001. 275 p. (Relatório técnico)

GUYOT, J. L.; QUINTANILLA, J.; CALLIDONDE, M.; CALLE, H. - Distribución regional de la hidroquímica em la cuenca Amazônica de Bolívia. In: SEMINÁRIO SOBRE EL PHICAB, La Paz. *Anales... [s.l.] : [s.n.]*, 1992. p 135-144.

HABERLE, S. G.; MASLIN, M. A. Late Quaternary Vegetation and Climate Change in the Amazon Basin Based on a 50,000 Year Pollen Record from the Amazon Fan, ODP Site 932. *Quaternary Research*, v.51, n.1, p.27-38, 1999.

HADDAD, R. I.; MARTENS, C. S. Biogeochemical cycling in organic-rich coastal marine basin: sources and accumulation rates of vascular plant-derived organic material. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. v. 51, p. 2999-3001, 1987.

HAUG, G.H.; HUGHEN, K.A.; SIGMAN, D.M.; PETERSON, L.C.; RÖHL, U. Southward Migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene. *Science*. V293, p.1304-1307, 2001.

HASTENRATH, S. Interannual variability and annual cycle: mechanisms of circulation and climate in the tropical Atlantic. *Mon. Wea. Rev.* v.112, p.1097-1107, 1984.

_____.; GREISCHAR, L. Further work of Northeast Brazil rainfall anomalies. *Journal of Climate*. V. 6, p.743-758, 1993.

_____.; HELLER, L. Dynamics of climatic hazards in Northeast Brazil. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. v.103, p. 77-92, 1977.

HAZAI, I.; ALEXANDER, G.; SZEKELY, T.; ESSINGER, B.; RADEK, D. Investigations of hydrocarbons constituents of a young subbituminous coal by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. v.367, p. 117-133, 1986.

HEDGES, J. I.; MAYORGA, E.; TSAMAKIS, E.; McCLAIN M. E.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; BENNER, R.; OPSAHL, S.; BLACK, B.; PIMENTEL, T.; AGUIRRE, J. Q.; MAURICE, L. Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: a comparison to the lower mainstream. *Limnology and Oceanography*. V. 45, p. 1449-1466, 2000.

_____.; MANN, D. C. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 43, p. 1803-1807, 1979.

_____.; CLARK W. A.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H.; SANTOS U. M. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*. v. 31, p. 717-738, 1986.

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

_____. ; PRAHL, F. G. Early diagenesis: Consequences for applications of molecular biomarkers. In: ENGEL, M.; MACKRO, S. A. *Organic geochemistry: principles and applications*. New York : Plenum Press, 1993. p. 237-253.

_____.; ERTEL, J.R. Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*. v.54, p.174-178, 1982.

HEREZEG, A.L.; SMITH, A.K.; DIGTON, J.C. A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C:N, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in sediments. *Applied Geochemistry*. v.16. p. 73-78, 2001.

HILLS, P. Hydrocarbons from fossil fuels and their relationship with living organisms. *J. Inst. Petrol.* v.56, p. 127-137, 1970.

HOLLERBACH, A. *Grundlagen der organischen: Geochemie*. Berlin : Springer, 1985.190p

HORBE, A. M. C.; HORBE, M. A.; SUGUIO, K. Origem dos depósitos de areias brancas no nordeste do Amazonas. *Rev. Bras. Geoc.* v. 33, n. 1, p. 41-50, 2003.

HUANG, X.; XIE, S.; JIAO, D.; HUANG, J.; YU, J.; ZHANG, C.L.; JIN, F.; GU, Y. Distribution of aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajiuhe Peat Deposit, Southern China. *Organic Geochemistry*. v.39, 1765-1777, 2008.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT/SP. *Estudo Hidrogeológico Regional detalhado do Estado do Rio Grande do Norte*, 1982. (Relatório técnico)

IRION G, JUNK W J, DE MELLO A.S.N. The large central Amazonian river floodplains near Manaus: geological, climatological, hydrological and geomorphological aspects. In: The central Amazon floodplain (Junk, W.J., Ed.) Berlin Heidelberg : Springer-Verlag. v.129. n. 2, p. 23-46, 1997.

_____, JUNK, W.J.; DE MELLO, J.A.S.N. The large Central Amazonian River floodplains near Manaus: Geological, Climatological, Hydrological, and Geomorphological Aspects. In: *The central Amazon floodplain*. Junk, W.J.(Eds). Springer. [s.l.] : Verlag, 1997. 525 p.

ISHIWATARI, R.; UZAKI, M. Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. v.51, p. 321-328, 1987.

JACOB, J. Enregistrement des variations paléoenvironnementales depuis 20000 ans dans le Nord Est du Brésil (Lac Caço) par les triterpènes et autres marqueurs organiques. Orléans, France, 2003. 296f. Thèse (Doctorat en Géochimie) Université d'Orléans,. Orléans, France, 2003.

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

_____; DISNAR, J.R.; BOUSSAFIR, M.; ALBUQUERQUE, A.L.S.; SIFEDDINE, A.; TURCQ, B. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caço reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. *Organic Geochemistry*. v. 38, p.180–197, 2007.

JAFFÉ, R.; ELISMÉ, T.; CABRERA, A.C. Organic geochemistry of seasonally flooded rain forest soils: molecular composition and early diagenetic of lipid components. *Organic Geochemistry*. v. 25, p. 9-17, 1996.

JAFFE R.; HAUSMANN, K.B. Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake. *Organic Geochemistry*. v. 22, p. 231-235, 1995.

JORDAN, C. F. Soils of the Amazon rainforest. In: PRANCE G. T. and LOVEJOY T. E. (eds.) *Amazonia: key environments*. New York: Pergamon Press, 1985. p 83-94.

JUNK, W.J. 1993. Wetlands of tropical South America. In: *Wetlands of the world I*. Edited by D.F. Whigham; S. Hejny; D. Dykyjova.. The Netherlands : Kluwer Academic Publishers.: 679–739.

KILLOPS, S.D.; RAINE, J.I.; WOOLHOUSE, A.D.; WESTON, R.J. Chemostratigraphic evidence of higher plant evolution in the Taranaki Basin, New Zealand. *Organic Geochemistry*. v. 23, p. 429–445, 1995.

KILLOPS, S.D.; FREWIN, N.L. Triterpenoid diagenesis and cuticular preservation. *Organic Geochemistry*. v.21, p.1193-1209, 1994.

KNIES, J. Climate-induced changes in sedimentary regimes for organic matter supply on the continental shelf off northern Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 69, n.19, p. 4631-4674, 2005.

KOSUTH, P. Relatório da Campanha do Projeto Hidrologia e Geoquímica da Bacia do Amazonas – HiBAM - 21/01 a 03/02//2001. Santarem, Curuai, Manaus, Vista Alegre, Tabatinga, Tefé. In: AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. *Projeto Hidrologia e Geoquímica da Bacia do Amazonas – HiBAM*. Eurídes de Oliveira; Laurence Maurice Bourgoïn (Coords.). Brasília : MMA, 200[?]. (Relatório técnico). Disponível em: http://www.ana.gov.br/hibam/bancodedados/Br_20.pdf. Acesso em: 27/02/2008.

LAFARGUE, E.; MARQUIS, F.; PILLOT, D., 1998. Rock- Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. V.53, n.4, p. 421– 437, 1998.

LISTOPAD, C. *Vegetational changes, fire history and human impact during the last 6000 years: a paleoecological study of the Madre de Dios Province, Lowland Peru*. Melbourne, 2001. 190 f. Master Thesis (Master in Science. – Department of Biological Sciences) Institute of Technology, Melbourne, Florida, 2001.

LOGAN, G.A.; EGLINTON, G. Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, USA. *Organic Geochemistry*. v. 21, p. 857–870, 1994.

LOHMANN, F. *Aromatisations microbiennes de triterpènes végétaux*. Strasbourg, France, 1988. Ph.D. Thesis (Doctorate in Philosophy – Departement de Geochimie) Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1988.

LOHMANN, F., TRENDEL, J.M., HETRU, C., ALBRECHT, P. C-29 tritiatedamyryin: chemical synthesis aiming at the study of aromatization processes in sediments. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*. v. 28, p. 377–386, 1989.

LÜNIGER, G.; SCHWARK, L. Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from an Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology*. v. 148, p. 275-288, 2002.

MACKENZIE, A. S.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXEWELL, J. R. Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*. v. 217, p. 491-504, 1982.

MAHATO, S.B.; SEN, S. Advances in triterpenoid research 1990–1994. *Phytochemistry*. v.44, p.1185–1236, 1997.

MAHATO, S.B.; SARKAR, S.K.; PODDAR, S.G. Triterpenoid saponins. *Phytochemistry* v.27, p.3037–3067, 1988.

MAHATO, S.B.; NANDY, A.K.; ROY, G. Triterpenoids. *Phytochemistry*. v.9, p.2199–2249, 1992.

MANALT, F.; BECK, C.; DISNAR, J.R.; DECONNINCK, J.-F.; RECOURT, P. Evolution of clay mineral assemblages and organic matter in the Lateglacial-Holocene Sedimentary infill of Lake Annecy (Northwestern Alps): paleoenvironmental implications. *Journal of Paleolimnology*. v. 25, p.179-192, 2001.

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGÈS, E.; DISNAR, J.-R.; KÉRAVIS, D. Organic Carbon Sources and Transformations in Mangrove Sediments: A Rock-Eval Pyrolysis Approach. *Organic Geochemistry*. v.39, p.408-421, 2008.

MARENGO, J. Interannual variability of surface climate in the Amazon basin. *Int J Climatol*. v.12, p. 853-863, 1992.

_____. Interdecadal variability and trends of rainfall across the Amazon basin. *Theoretical and Applied Climatology*. V.78, p.79-96, 2004.

_____. On the Hydrological Cycle of the Amazon Basin: A historical review and current State-of-the-art. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 2006. (no prelo)

_____; HASTENRATH, S. 1993: Case studies of extreme climatic events in the Amazon basin. *Journal of Climate*. v.6, p.617-617, 1993.

_____; TOMASELLA, J., UVO, C. Long-term stream flow and rainfall fluctuations in tropical South America: Amazônia, Eastern Brazil and Northwest Peru. *J. Geophys. Res.* v.103, p. 1775-1783, 1998.

MARTINEZ, J. M.; KOSUTH, P.; COCHONNEAU, G.; MAURICE-BOURGOIN, L.; SEYLER F.; BOURREL, L.; GUYOT, J. L. Application of remote sensing for the quantification of an Amazon floodplain extension, dynamics and river water storage: Satellite observations of rivers and wetlands, and applications of the time-variable gravity in hydrology. In: EGS-AGU-EUG JOINT ASSEMBLY, Nice, 2003. *Annales...* Nice, 2003. p. 10.

MAURICE-BOURGOIN, L.; BONNET, M.P.; MARTINEZ, J.M.; KOSUTH, P.; COCHONNEAU, G.; MOREIRA-TURCQ, P.; GUYOT, J.L.; VAUCHEL, P.; FILIZOLA,

N.; SEYLER, P. Temporal dynamics of water and sediment exchanges between the Curuai floodplain and the Amazon River, Brazil. *Journal of Hydrology*. v. 335, 140– 156, 2007.

MAYLE, F.E.; POWER, M.J. Impact of a drier Early-mid-Holocene climate upon Amazonian forests. *Philosophical Transactions*. v.363, p.1829-1838, 2008.

_____.; BURBRIDGE, R.; KILLEEN, T.J. Millennial-Scale Dynamics of Southern Amazonian Rain Forest. *Science*. v.290, 2291- 2294, 2000.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 867-890, 1993.

_____. Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition. *Chemical Geology*, v. 144, p. 289-302, 1994.

_____. Organic geochemical proxies of paleoenvironmental, paleoclimatic process. *Organic geochemistry*. v.27, n.5-6, p.213-250, 1997.

MELLO, M.R.; GAGLIANONE, P.C.; BRASSELL, S.C.; MAXWELL, J.R. Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*. v.5, pp 205-223, 1988.

MILLE, G.; GUILIANO, M.; ASIA, L.; MALLERET, L.; JALALUDDIN, N. Sources of hydrocarbons in sediments of the Bay of Fort de France (Martinique). *Chemosphere*. v.64, p.1062–1073, 2006.

MOREIRA-TURCQ, P.; SEYLER, P.; GUYOT, J. L.; ETCHEBER, H. Exportation of organic carbon from the Amazon River and its tributaries. *Hydrological Process*, v. 17, p. 1329-1344, 2003.

_____.; JOUANNEAU, J. M.; TURCQ, B.; SEYLER, P.; WEBER, O.; GUYOT, J. L. Carbon sedimentation at Lago Grande de Curuai, a floodplain lake in the low Amazon region: insights into sedimentation rates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 214, n. 1-2, p. 27- 40, 2004.

_____.; BARROUX, G.; BERNARDES, M.; BONET, M.- P., MAURICE-BOURGOIN, L.; PEREZ, M.; SEYLER, P. Dynamic of organic carbon between the Amazon River and floodplain lakes. In: SYMPOSIUM S4 IAHS SCIENTIFIC ASSEMBLY, 7, 2005, Foz do Iguaçu, Brazil. *Proceedings...* Foz do Iguaçu, 2005. p.19 - 26.

MOREIRA, L.S. Reconstrução Paleohidrológica Do Lago Santa Nina, Várzea De Curuai, PARA. Niterói, 2008. 136f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica – Programa de Pós-graduação de Geoquímica) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

MOY, C.M.; SELTZER, G. O.; RODBELL, D.T.; ANDERSON, D.M. Variability of El Niño/Southern Oscillation activity at millennial timescales during the Holocene epoch. *Nature*. v. 420, p.162-164, 2002.

NIMER, E. Climatologia da Região Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geografia*. v.34, n. 2, p.3-51, 1972.

NISHIMOTO, K.; ITO, M.; NATORI, S.; OHMOTO, T. The structures of arundoin, cylindrin and fernenols. Triterpenoids of fernane and arborane groups of Imperata cylindrical var. koenigii. *Tetrahedron*. v. 24, p.735–752, 1968.

NOBRE P.; SHUKLA J. Variations of sea surface temperature, wind stress and rainfall over the tropical Atlantic and South America. *Journal of Climate*. v.9, p. 2464-2479, 1996

OLIVEIRA, E.C. 2008. Variação sazonal da composição isotópica e química da água na planície de inundação do Lago Grande Curuai, PA. Juiz de Fora, 2008. 200f. Dissertação (Mestrado em Ecologia – Programa de Pós-graduação de Ecologia) Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2008.

OTTO, A.; SIMONEIT, B.R.T.; REMBER, W.C. Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Organic Geochemistry*. 36, 907–922, 2005.

OURISSON, G.; ROHMER, M. Prokaryotic polyterpenes: phylogenetic precursors of sterols. *Current Topics in Membrane Transport*. v.17, p.153–182, 1982.

PADUANO, G.M.; BUSH, M.; BAKER, P.A.; FRITZ, S.C.; SELTZER, G.O. The Late Quaternary Vegetation history of Titicaca, Peru/Bolivia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* v.194, p. 259-279, 2003.

PEARSON, M.J.; OBAJE, N.G. Onocerane and other triterpenoids in Late Cretaceous sediments from the Upper Benue Trough, Nigeria: tectonic and palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry*. v.30, p583–59, 1999.

PESSENDA, L. C. R.; GOUVEIA, S. E. M.; FREITAS, H. A.; RIBEIRO, A. S.; ARAVENA, R.; BENDASSOLI, J. A.; LEDRU, M. P.; SIEFEDDINE, A.; SCHEEL-YBERT, R. *Quaternário do Brasil*, p.75-93, ABEQUA, 2006.

PHILP, R.P. Biological Markers in Fossil Fuel Production. *Mass Spectrometry Reviews*, v.4, p. 1-54, 1985.

PIEIDADE, M. T. F.; LONG, S. P.; JUNK, W. J. Leaf and Canopy photosynthetic CO₂ uptake of a stand of Echinochloa polystachya on the Central Amazon Floodplain. *Oecologia*, Berlin, v. 97, p. 193-201, 1994.

PRATONO, T.; WOLFF, G.A. Organic geochemistry of lacustrine sediments: a record of the changing trophic status of Rostherne Mere, UK. *Organic Geochemistry*. v. 28, p.729-747, 1998.

PUTZER, H. The geological evolution of the Amazon basin and its mineral resources. In: SIOLI H.; JUNK W., (eds.) *The Amazon*. Berlin : Dordrecht press, 1984. p. 15-46.

BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. *PROJETO RADAMBRASIL*. Levantamento de Recursos Naturais (Folha S.^a - Santarém). Rio de Janeiro, 1976. V.10. p. 522. (Relatório técnico)

BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. *PROJETO RADAMBRASIL*. Levantamento de Recursos Naturais. Rio de Janeiro, 1973. v. 3. (Relatório técnico)

RAFFLES, H. Exploring the anthropogenic Amazon:estuarine landscape transformations in Amapá, Brazil. In: PADOCH, C.; AYRES, J. M.; PINEDO-VAZQUEZ, M.; HENDERSON, A.(eds.) *Várzea: diversity, development and conservation of Amazonia's whitewater floodplains*. New York : Botanical Garden Press, 1999. v. 5. p. 355-370.

RÄSÄNEN, M.; LINNA, A.; IRION, G.; HERNANI, L.R.; HUAMAN, R.V.; WESSELINGH, F. Geología y geoformas de la Zona de Iquitos. *Geoecología y desarrollo amazónico: estudio integrado en la zona de Iquitos, Perú*. In: KALLIOLA, R. FLORES PAITÁN, S. (Eds). *Annales Universitatis Turkuensis*. Ser AII v.114, p. 59-137, 1988.

READMAN, J. W.; MANTOURA, R. F. C.; LLEWELLYN, C. A.; PRESTON, M. R.; REEVES, A. D. The use of pollutant and biogenic markers as source discriminants of organic inputs to estuarine sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* v. 27, p.29-54, 1986.

RICHEY, J.; NOBRE, C.A; DESER, C.. Amazon river discharge and climate variability:1903 to 1985. *Science*, v.246, p.101-103, 1989.

SALATI, E.; MARQUES, J. Climatology of the Amazon region. In: SIOLI, H. (ed.). *The Amazon: limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin*. Berlin : W. Junk Publishers,1984. p.763.

SALATI, E. The climatology and hidrology of Amazonia. In: PRANCE G. T.; LOVEJOY T. E. (eds.) *Amazonia: key environments*, 2^a Ed. New York : Pergamon Press, 1985. p.18-48.

SANTOS, J.O.S; NELSON, B.W.; GIOVANNINI; C.A. Corpos de areia sob leitos abandonados dos grandes rios. *Ciência Hoje*. V.16, n. 93, p.22-25, 1999.

SANTOS, M.G. Accelerator Mass Spectrometry: Implementation of the Technique in Brazil and Application of Environmental Studies in Central Amazon Forest. In: LANTIN AMERICAN WORKSHOP OF NUCLEAR AND HEAVY IONS PHYSICS, 1999. *Resumos...* San Andrés, Colômbia : [s.n.], 1999.

SANDWISS , D.H.; RICHARDSON, J.B.; REITZ, E.J.; ROLLINS, H.B; MAASCH, K.A. Geoarcheological evidence from Peru for a 5.000 years B.P. onset of El Niño. *Science*. v. 273, p.1531-1533, 1996.

SANDWISS, D.A.; MAASCH, C. A.; ANDERSON, D.G. Climate and Culture transitions in the mid-Holocene. *Science*. v. 283, p. 499-500, 1999.

SCHELSKE, C; HODELL, D. Recent changes in productivity and climate of lake Ontario detected by isotopic analysis of sediments. *Limnology & Oceanography*, v.36, p.961-975, 1991.

SELTZER, G., RODBELL, D.; BURNS, S. Isotopic evidence for a late quaternary climatic change in tropical South America. *Geology*. v. 28, p.35-38, 2000.

SHIOJIMA, K.; ARAI, Y.; MASUDA, K.; TAKASE, Y.; AGETA, T.; AGETA, H. Mass spectra of pentacyclic triterpenoids. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. v. 40, p. 1683–1690, 1992.

SIOLI, H. The Amazon and its main affluents: Hydrography, morphology of the river courses and river types. In: _____ (ed.), *The Amazon limnology and landscape ecology of a might tropical river and its basin*. Dordrecht : Dr. W. Junk Publishers, 1984. p. 127 – 165.

STOUT, S. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in Tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry*. v. 18, n.1, p. 51-66, 1992.

STRAHLER, A. N.; STRAHLER A. N. *Geografía Física*. – 3 ed. – Barcelona. Ediciones Omega, 1989. 550p.

STUVIER, M.; REIMER, P.J.; Extended 14C database and revised CALIB 3.0. 14C age calibration program. *Radiocarbon*. v.35, p.215–230, 1993.

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

_____.; TANOUE, E.; TSUJI, H.; TANAKA, N.; OHTA, K. Hydrocarbon and elemental carbon signatures in a tropical wetland: biogeochemical evidence of forest fire and vegetation changes. *Chemosphere*. v. 59, p. 1655-1665, 2005.

THOMPSON L.G.; DAVIS, M.E.; THOMPSON, E.M.; SOWERS,T.A.; HENDERSON, K.A.; ZAGORODNOV, V.S.; LIN, P.N.; MIKHALENKO, V.N.; CAMPEN, R.K.; BOLZAN, J.F.; COLE-DAI, J.; FRANCOU, B. A 25.000-year tropical climate history from Bolivian ice cores. *Science*. v.282, p. 1858-1864, 1998.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

TRENDEL, J.M.; LOHMANN, F.; KINTZINGER, J.P.; ALBRECHT, P. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron*. v.45, p.4457–4470, 1989.

TURCQ, B.; CORDEIRO, R.C.; ALUQUERQUE, A.L.S.; SIFEDDINI, A.; SIMÕES FILHO, F.F.; SOUZA, A.G.; ABRAO, J.J.; OLIVEIRA, F.B.L., SILVA, A.O.; CAPITANEO, J.L. Accumulation of organic carbon five Brazilian lakes during the Holocene. *Sedimentary Geology*. v.148, n.1-2, p.319-342, 2002.

_____.; SIFEDDINE, A.; MARTIN, L.; ABSY, M.L.; SOUBIES, F.; SUGUIO, K.; VOLKMER-RIBEIRO, C. Amazonian rainforest fires: a lacustrine record of 7000 years. *Ambio*, v.27, p.139–142, 1998.

_____.; CORDEIRO, R. C.; SIFEDDINE, A.; SIMOES FILHO, F. F. L.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; ABRAO, J. J. Carbon storage in Amazonia during the Last Glacial Maximum: secondary data and uncertainties. *Chemosphere*. v.49, n.8, p.821-835, 2002a.

_____.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; CORDEIRO, R. C.; SIFEDDINE, A.; SIMOES FILHO, F. F. L.; SOUZA, A. G.; ABRAO, J. J.; OLIVEIRA, F. B. L.; SILVA, A. O.; CAPITANEO, J. Accumulation of organic carbon in five Brazilian lakes during the Holocene. *Sedimentary Geology*. v.148, n.1-2, p.319-342, 2002b.

TYSON, R. Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies. London : Chapman, Hall, 1995.

UVO, C. R. B.; REPELLI, C. A.; ZEBIAK, S.; KUSHNIR, Y. The relationship between tropical Pacific and Atlantic SST and Northeast Brazil monthly precipitation. *Journal of Climate*. v.11, p. 551-562, 1998.

WAKEHAM, S.G.; FARRINGTON, J.W. Hydrocarbons in Contemporary Aquatic Sediments. *In: Contaminants and sediments*. R.A. Baker (ed.), Ann Arbor, Michigan : Ann Arbor Science, 1980. v.1. p.3-32.

WOOLHOUSE, A.D., OUNG, J.-N., PHILIP, R.P., WESTON, R.J. Triterpanes and ring-A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of tertiary oils derived from predominantly higher plant sources. *Organic Geochemistry*. V. 18, p. 23–31, 1992.

XAVIER, T. M. B. S. Tempo de Chuva. Estudos climáticos e de previsão para o Ceará e Nordeste setentrional. Fortaleza, CE : ABC Editora, 2003. 461 p.

ZOCATELLI, R. O. *Composição da matéria orgânica em função de eventos paleoclimáticos na Lagoa do Caçó, Maranhão, Brasil*. Niterói, 2005. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental – Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

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](#)