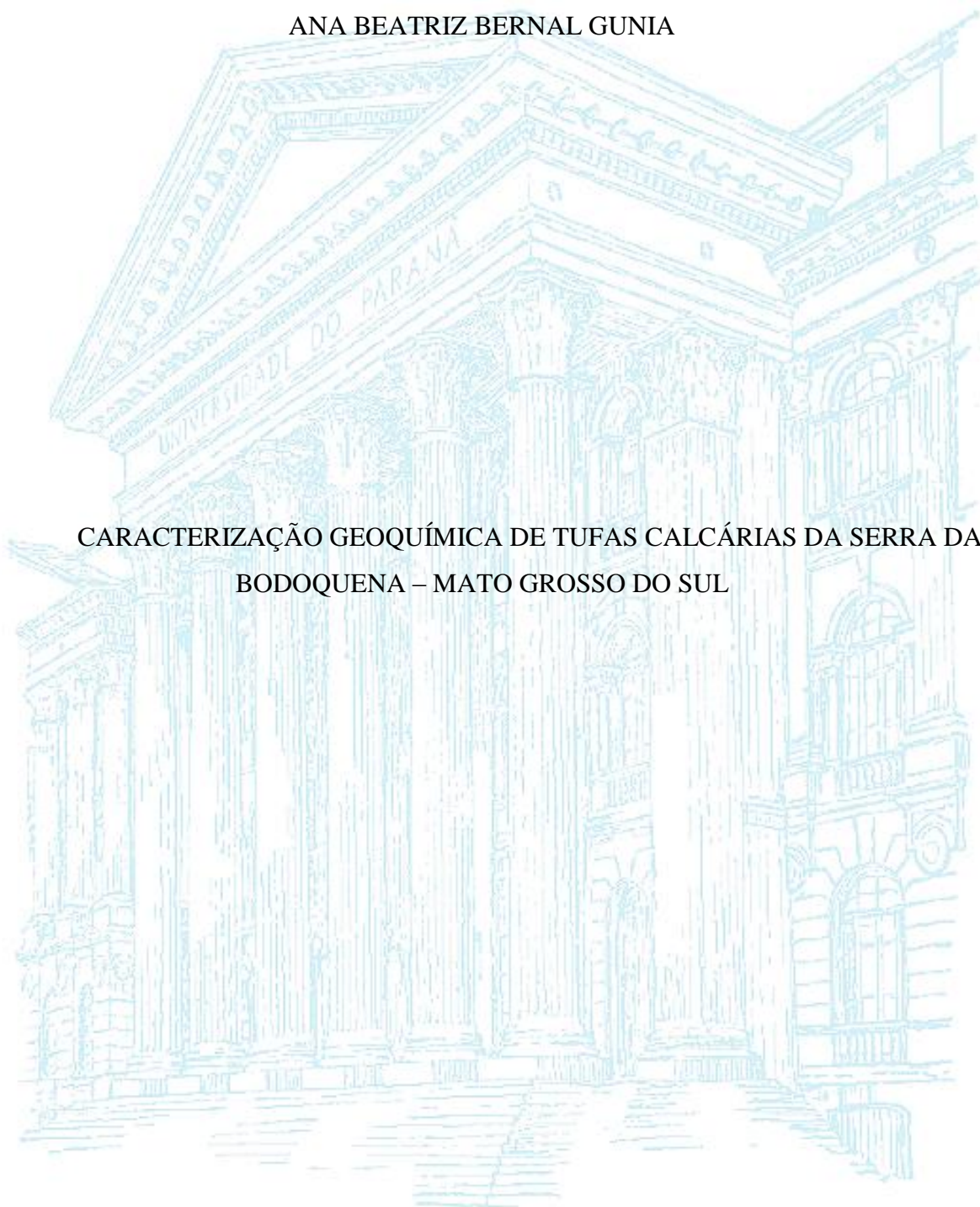


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA BEATRIZ BERNAL GUNIA

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE TUFAS CALCÁRIAS DA SERRA DA
BODOQUENA – MATO GROSSO DO SUL



CURITIBA

2018

ANA BEATRIZ BERNAL GUNIA

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE TUFAS CALCÁRIAS DA SERRA DA
BODOQUENA – MATO GROSSO DO SUL

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em
Engenharia Ambiental da Universidade Federal do
Paraná, apresentado como requisito parcial para a
obtenção de Bacharel em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA

2018



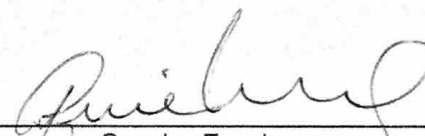
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

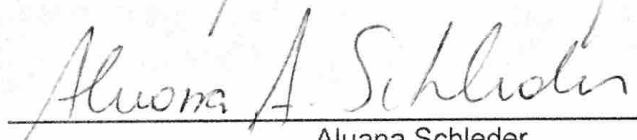
TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

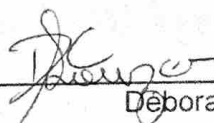
ANA BEATRIZ BERNAL GUNIA

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE TUFAS CALCÁRIAS DA SERRA DA BODOQUENA – MATO GROSSO DO SUL

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 8,0, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a): 
Sandro Froehner
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 1: 
Aluana Schleder
Programa de Pós-Graduação em Geologia / UFPR

Membro(a) 2: 
Debora Cristina de Souza
Laboratório de Ecologia – DABIC / UTFPR-CM

Curitiba, 04 de dezembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço à natureza por essa imensidão e à Deus por permitir tudo isso.

À minha família por todo o suporte e apoio. Obrigada pelo amor, confiança e incentivo. Ao meu pai pelo encorajamento e pela caminhada. À minha Oma por me ensinar que amanhã sempre é um novo dia. Á minha mãe, avó e tias por tudo e por tanto sempre.

Ao professor Sandro Froehner pela oportunidade, acompanhamento e orientação. Ao grupo de pesquisa e laboratório LAMIR pelos ensinamentos, sugestões e conhecimentos.

Aos membros da banca, Aluana Schleder e Prof. Débora Souza, por aceitarem avaliar o presente trabalho, pela revisão e auxílio ao longo do projeto.

Aos meus amigos pelas sugestões, opiniões e consolo. Às minhas *roommates* pela paciência e companheirismo. Nem sempre foi fácil, mas conseguimos!

A todos que direta ou indiretamente me auxiliaram e contribuíram para que a realização deste trabalho.

“Olhar para rochas é como olhar para um livro impresso há milhões de anos, mas imagine um livro de cinco mil páginas, das quais você consegue ver apenas algumas, parcialmente rasgadas e meio apagadas. E você precisa reconstruir a história impressa no livro da forma mais precisa possível. Quando a gente olha para uma rocha, não tem a noção exata do tempo, os dados são muito limitados e com grande margem de imprecisão. Além disso, não existe uma máquina para voltar ao passado e testar o que de fato aconteceu”

(Paulo Paim, 2014)

RESUMO

Recentemente, tem aumentado o interesse na caracterização geoquímica de depósitos de rochas carbonáticas uma vez que suas características se assemelham as encontradas na camada do Pré-Sal. As tufas calcárias são depósitos carbonáticos continentais e sua formação ocorre pela precipitação do carbonato de cálcio em conjunto com a desgaseificação do dióxido de carbono através de um delicado mecanismo envolvendo processos físicos, químicos e biológicos. A caracterização geoquímica pela análise da composição orgânica fornece proxies que possibilitam interpretações paleoclimáticas e paleoambientais, e estudos contemplando esta caracterização na presente área de estudo ainda não foram realizados. A área de estudo compreende dois sítios, Taíka e Mimosa, localizados no rio Mimoso no Mato Grosso do Sul e foi escolhida por ser considerada como o depósito mais expressivo no Brasil. Os compostos orgânicos analisados foram os lipídios, n-alcenos e ácidos graxos, nos quais ambientes úmidos tendem a apresentar a predominância do n-alceno C23, C25, C29 e ambientes mais secos apresentam cadeias maiores, com concentração no n-alceno C31. A relação entre os lipídios e os registros paleobiológicos é constituída a partir da quantidade específica de carbono presente nos hidrocarbonetos sintetizados pelos diferentes organismos, as cadeias curtas na faixa de C15 a C21 indicam contribuição de algas, bactérias e zooplâncton e cadeias longas referem-se as plantas terrestres. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura permite detectar a presença de filamentos indicando atividade biológica, além de um estudo mais aprofundado referente a estrutura da rocha. A correlação dos dados geoquímicos analisados permitiu identificar a origem da matéria orgânica, caracterizar o clima predominante e identificação das fácies. De maneira geral, as rochas apresentaram n-alcenos e ácidos graxos de cadeia curta e média, indicando contribuição em sua maioria por algas e bactérias, clima predominantemente úmido e por essas características foram identificadas duas fácies: estromatólitos e fitohermal.

Palavras-chave: Rochas Carbonáticas, Depósitos Tufáceos, Serra da Bodoquena, Marcadores Geoquímicos Orgânicos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tufa Calcária – Amostra retirada da área de estudo.....	14
Figura 2: Localização da Camada Pré-Sal e divisão das bacias sedimentares.....	19
Figura 3: Localização da área de estudos e municípios constituintes da Serra da Bodoquena	24
Figura 4: Topografia da Serra da Bodoquena.	25
Figura 5: Mapa de Localização da área de estudo inserida no Parque Nacional da Serra da Bodoquena	27
Figura 6: Cascatas de pequeno porte, cachoeiras de grande porte e barreiras formadas pela precipitação de tufa calcária ativa. (A): Sítio Taíka, sítio 1; (B): Sítio Taíka, sítio 3; (C) Sítio Mimosa, sítio 1; (D) Sítio Mimosa, sítio 3.	28
Figura 7: (a) Amostra Original (b) Amostra após moagem com almofariz e pistilo ...	29
Figura 8: Coluna Cromatográfica para extração lipídica.....	29
Figura 9: Diagrama do fracionamento do extrato lipídico total.....	30
Figura 10: Diagrama esterificação dos ácidos graxos	32
Figura 11: Distribuição da concentração de n-alcenos.....	35
Figura 12: Perfil de Distribuição C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₉ e C ₃₁	36
Figura 13: Índice Alcano	36
Figura 14: Índice Preferência do Carbono.....	37
Figura 15: Distribuição da concentração dos ácidos graxos.....	38
Figura 16: Filamentos biológicos através da análise MEV na amostra Mimosa 1A.	39
Figura 17: Filamento biológico e estrutura de diatomácea na amostra Mimosa site 2.....	40
Figura 18: Filamento biológico e porosidade na amostra Taíka.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação Faciológica de Tufas Calcárias	17
Tabela 2: Cadeias de ácidos graxos associadas à característica geoquímica	22
Tabela 3: Classificação dos ácidos graxos quanto à estrutura.....	Erro! Indicador não definido.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 PALEOCIÊNCIA.....	12
3.2 TUFAS CALCÁRIAS	14
3.2.1 SIMILARIDADE COM O RESERVATÓRIO DO PRÉ-SAL	17
3.3 DEPÓSITOS TUFÁCEOS: LOCALIZAÇÃO E HISTÓRICO	19
3.4 MARCADORES GEOQUÍMICOS ORGÂNICOS	20
3.4.1 N-ALCANOS.....	21
3.4.2 ÁCIDOS GRAXOS	21
3.5 ANÁLISES ELEMENTARES.....	22
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 ÁREA DE ESTUDO: SERRA DA BODOQUENA	24
4.1.2 AMOSTRAGEM	26
4.2 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE	28
4.3 CLEAN UP	29
4.4 ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	30
4.5 QUANTIFICAÇÃO DOS N-ALCANOS E ÁCIDOS GRAXOS	32
4.6 ANÁLISE FÓSFORO TOTAL.....	34
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 N-ALCANOS	35
5.2 ÁCIDOS GRAXOS	37
5.3 ANÁLISE FÓSFORO TOTAL.....	38
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	39
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
APÊNDICES	51
A - CRONOGRAMA	51
B – Nº, NOME E PESO DE CADA AMOSTRA	51
C – CONCENTRAÇÃO N – ALCANOS	52
D – CONCENTRAÇÃO ÁCIDOS GRAXOS	53
E – CLASSIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS QUANTO À ESTRUTURA	54
F – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS GRAXOS	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

UFPR – Universidade Federal do Paraná

MS – Mato Grosso do Sul

LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas

C:N:P – Carbono: Nitrogênio: Fósforo

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Matéria Orgânica

IA – Índice Alcano

IPC - Índice de Preferencial de Carbono

EPS - *Extracellular Polymeric Substances*

1. INTRODUÇÃO

Tufas calcárias são depósitos continentais formados pela precipitação do carbonato de cálcio a partir de águas à temperatura ambiente em combinação de processos físicos, químicos e biológicos. Apresentam característica porosa devido à presença de vegetais, invertebrados e bactérias. Sua formação é influenciada por fatores climáticos, dessa maneira o estudo de sua composição orgânica fornece *proxies*, os quais possibilitam interpretações de registros paleoclimáticos e paleoambientais (FORD e PEDLEY, 1996).

A relação das tufas calcárias com o ambiente deposicional pode ser obtida a partir do estudo da composição lipídica (n-alcenos e ácidos graxos), bem como da análise elementar e estrutural. Os climas úmidos apresentam maior concentração de n-alcenos do tipo C₂₉, C₂₅ ou C₂₃. Já os climas secos apresentam predominância do n-alceno C₃₁. (Eglinton e Eglinton, 2008). A atividade biológica é importante para a deposição dos carbonatos através de duas funções: fotossíntese e as substâncias extracelulares polimerizantes. Quanto à origem da matéria orgânica, as cadeias carbônicas dos n-alcenos e ácidos graxos tendem a ser maiores para origem terrestre e menores de origem aquática (MADUREIRA, 1994; BOURBONNIERE e MEYERS, 1996).

No Brasil, poucos depósitos foram descritos até o presente momento, sendo registrados alguns depósitos no Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste. (Corrêa e Auler, 2006). As tufas calcárias na Serra da Bodoquena (Mato Grosso do Sul - região Centro-Oeste) estão situadas em canais de drenagem identificadas inicialmente por Almeida (1965), estes canais apresentam águas límpidas favorecendo o crescimento das tufas. Os depósitos apresentam valor científico, ambiental e paisagístico - principalmente em relação à formação das cachoeiras. (OLIVEIRA, 2009).

As tufas, as quais são consideradas carbonatos continentais, têm apresentado semelhanças com as rochas reservatório do Pré-Sal devido à sua elevada porosidade e precipitação. Com isso, há maior interesse geoquímico nesses depósitos.

O presente estudo tem como objetivo caracterizar geoquimicamente às condições climáticas e ambientais dos sítios Taíka e Mimosa, os quais compõem os depósitos tufáceos na região de Bonito – contemplando a Serra da Bodoquena – no estado do Mato Grosso do Sul. Sabendo do valor dos depósitos tufáceos é importante ressaltar a necessidade de preservação dessas áreas frente ao desmatamento e alteração da qualidade das águas, os quais influenciam diretamente a precipitação do mineral.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo avaliar a composição orgânica e estrutural dos depósitos de tufas calcárias do período Quaternário na Serra da Bodoquena-MS pela análise dos marcadores geoquímicos, n-alcanos e ácidos graxos, de amostras de duas localidades, denominadas Mimosa e Taíka.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar no âmbito geoquímico e ambiental a área de estudo a fim de compreender as condições estruturais.
- Caracterizar a matéria orgânica envolvida no processo pela análise da distribuição dos n-alcanos e ácidos graxos quanto ao tamanho da cadeia e aplicação do Índice de Preferência do Carbono (IPC).
- Caracterizar o clima predominante pela distribuição dos n-alcanos e aplicação do Índice Alcano (IA)
- Determinar a estrutura e porosidade do material rochoso através da Microscopia Eletrônica de Varredura visando identificar a participação biológica a partir da identificação de filamentos.
- Ampliar os conhecimentos sobre o tema frente à analogia com as rochas do Pré-Sal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este segmento refere-se à revisão de conceitos básicos através de pesquisas em artigos científicos, capítulos de livro, periódicos entre outros meios.

Para a realização deste trabalho foram necessários conhecimentos gerais sobre as rochas carbonáticas do Quaternário, realçando o estudo de tufas calcárias, que pela influência de fatores ambientais na sua formação e desenvolvimento, registram vestígios do ambiente, permitindo assim, a identificação de características climáticas, composição da matéria orgânica e microrganismos.

As informações foram obtidas a partir de estudos referentes às suas características, formação e distribuição geográfica dos depósitos, no Brasil e no mundo. Foi dada ênfase na distribuição geográfica e propriedades físicas da área de estudo – Serra da Bodoquena, borda Sudoeste do Complexo do Pantanal, no Mato Grosso do Sul.

3.1 PALEOCIÊNCIA

A Paleociência é a ciência responsável pela reconstrução e modelagem dos eventos passados através de técnicas indiretas de análise a partir de testemunhos encontrados em arquivos biológicos, tais como os seres vivos e sedimentos (como pólen e fósseis); arquivos geológicos e geofísicos pela movimentação e formação dos solos, assinaturas nas geleiras, deposição de sedimentos e métodos de análise da distribuição de isótopos. A Paleontologia, Paleobiologia, Paleoecologia, Paleohidrologia e Paleoclimatologia são ramificações dessa ciência e, para todas estas, as respectivas condições ambientais influenciam a deposição e crescimento dos materiais nos testemunhos. (OLIVEIRA *et al.*, 2015)

O presente trabalho estrutura-se com ênfase na paleoclimatologia, paleobotânica e paleobiologia. Dessa maneira, será brevemente discorrido sobre esses conceitos.

Para compreender as mudanças climáticas, é necessário atribuir inicialmente uma definição para clima. Segundo o Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC – INPE), clima é definido como o estado médio do conjunto de fenômenos meteorológicos, tais como sol, chuva e vento, de uma localidade analisado sob um período de 30 anos. Em suma, o clima é uma média a longo prazo do tempo meteorológico.

As mudanças climáticas, tanto naturais como antrópicas, são caracterizadas, conforme o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), como a alteração da média geral ou das propriedades do clima que persistem por um longo período, geralmente décadas. Sendo assim, os estudos das variações climáticas ao longo da história, com relevância para os períodos sem registros instrumentais, são agrupados na Paleoclimatologia.

Conforme Bradley (2015), os estudos paleoclimáticos fornecem a base para a reconstrução de climas passados e, com a análise dos dados obtidos, é possível determinar hipóteses das causas das variações climáticas, estabelecer padrões de mudanças (ciclos) e dispor de uma melhor compreensão cenário climático atual, além auxiliar nas projeções e decisões para ações futuras. A possibilidade de identificar causas e mecanismos das oscilações climáticas cresce conforme o detalhamento e confiabilidade do estudo. A reconstrução paleoclimática é realizada a partir de vestígios criados no clima passado, sendo estes vestígios denominados *proxies*, os quais são interpretados por princípios físicos e/ou biofísicos. O estudo das mudanças climáticas do passado também nos ajuda a entender a influência antrópica no sistema climático atual.

A paleobiologia compreende os estudos associados a vida no passado geológico com base nos fósseis, os quais são vestígios de organismos, tais como fungos, bactérias, invertebrados e vertebrados. Estes ao entrarem em decomposição, e em determinadas condições, são preservados nas rochas sedimentares.

Os registros pertencentes ao reino vegetal são denominados fitofósseis e compõem a paleobotânica. Os vestígios de vegetais fossilizados podem ser micro, como pólenes e esporos, ou macroscópicos, tais como folhas, sementes e ramos. (Souza, 2015)

Os registros referentes aos organismos (paleobiologia) e à vegetação (paleobotânica) em conjunto com a paleoclimatologia possibilitam a reconstrução do ambiente no momento de formação dos depósitos e, assim, compreender as condições físicas, químicas e biológicas.

Conforme enunciado por Souza (2015), as rochas sedimentares são análogas às fotografias uma vez que registram e “guardam as memórias” daquele momento.

3.2 TUFAS CALCÁRIAS

Primeiramente, conforme apresentado por Corrêa e Auler (2006), é necessário atentar-se aos termos utilizados, tufa, tufo e travertino, os quais podem ser utilizados equivocadamente como sinônimos. Visando esclarecer e diferenciá-los, serão apresentados os significados propostos por Pentecost; Viles (1994) e Pedley (1990).

Segundo os autores, o termo tufo é utilizado para depósitos esbranquiçados de origem vulcânica, sendo denominado como “tufo vulcânico”. Por sua vez, travertino refere-se às tufas calcárias mais lisas e consolidadas com depósitos isentos de macrófitas, mas com presença de bactérias termotolerantes, dessa maneira constituindo depósitos de origem termal e normalmente associado a áreas tectonicamente ativas. Em contrapartida, os depósitos de carbonato em água fria (temperatura ambiente), com elevada porosidade e constituídos por material orgânico como micro e macrófitas, invertebrados e bactérias foram denominados por Ford e Pedley (1996) como tufas (figura 1), sendo estas o foco do presente trabalho.

Figura 1: Tufa Calcária – Amostra retirada da área de estudo



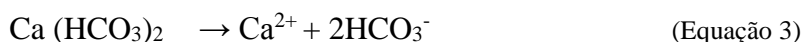
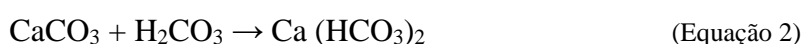
Fonte: O autor (2018).

A formação de tufas calcárias ocorre em áreas cársticas (BÖGLI, 1978), sendo estas correspondentes aos relevos geológicos caracterizados pela dissolução de rochas calcárias ou dolomíticas, originando cavernas, paredões rochosos e quedas d’água. Essas áreas correspondem a menos de 20% da superfície terrestre (Ford e Williams, 2007). O

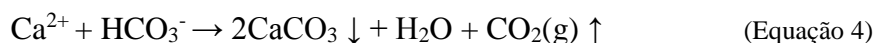
processo de formação consiste na precipitação de carbonato de cálcio a partir da reação da água doce com o dióxido de carbono, oriundo tanto na faixa subaérea como no solo através da decomposição da matéria orgânica e detrito de raízes, formando ácido carbônico (equação 1)



A presença da água com caráter ácido causa a dissolução dos minerais do carbonato de cálcio e conduz o reagrupamento dos íons na forma de bicarbonato de cálcio (equação 2), sendo este transportado na forma de solução (equação 3).



Esse processo prossegue à saturação do bicarbonato de cálcio, ponto no qual sucede a precipitação do mineral (calcita) conforme equação 4 referente ao aspecto qualitativo.



A precipitação ocorre na supersaturação de bicarbonato de cálcio a partir da degaseificação do dióxido de carbono. Segundo estudos como o desenvolvido por Chen *et al.* (2004), dentre as maneiras que o CO_2 pode ser retirado da água, a principal refere-se à alteração no fluxo d'água, ou seja, a partir de mudanças hidrológicas repentinas. Por essa razão, as quedas d'água propiciam a formação dos depósitos de tufas.

Sendo assim, para que haja a precipitação do mineral, o ambiente precisa dispor da combinação de dois atributos: fornecimento de água e dióxido de carbono no solo, os quais são influenciados pela temperatura e umidade. Estudos realizados em climas temperados apontam laminações cíclicas nas tufas, as quais alternam entre camadas de carbonato maciço e carbonato poroso fato que ocorre pelas oscilações climáticas e consequentemente oscilações na disponibilidade de luz e calor, bem como taxas de dissolução.

Dessa maneira, os depósitos são favorecidos por climas úmidos e, por esse motivo, a tufa pode ser considerada um vestígio paleoclimático. Contudo, além de “armazenar” vestígios climáticos, as tufas podem ser testemunhos referentes aos estudos

paleoambientais tendo em vista que, no momento de formação da rocha, a mesma envolve os materiais na superfície, preservando as características botânicas e biológicas do local. (LATHAM e SCHWARCZ, 1992).

Conforme enunciado por Oliveira (2009), os microrganismos desempenham papel fundamental na formação de tufas calcárias através (1) da fotossíntese – pelo desequilíbrio químico da água devido à transformação do HCO_3 em CO_2 propiciando condições para a precipitação de CaCO_3 , e (2) pelas estruturas secretadas por microrganismos, EPS (*Extracellular Polymeric Substances*), as quais formam um biofilme e criam um ambiente propício para as comunidades biológicas, formando assim, um sítio de nucleação do mineral.

Os depósitos de tufas calcárias formam paisagens únicas, com valor ambiental, turístico e científico (CARTHEW, DRYSDALE e TAYLOR, 2003). Por essas razões, juntamente com o delicado mecanismo de formação, é fundamental a preservação dessas áreas.

Desde os primeiros registros de tufas, tais como Davis (1900), surgia a necessidade de classificação das tufas visando padronização nos estudos. Muitas foram as tentativas até o estabelecimento de uma que contemplasse todas as condicionantes do processo de formação. Irion e Muller (1968) bem como Buccino *et al.* (1978) utilizavam como base a espécie vegetal incorporada no material geológico contemplando uma classificação de características botânicas. Em 1983, os estudos de Pedley *et al.* atribuem características climáticas, classificando quanto ao quente (semiárido) e ameno (temperado). As condicionantes biológicas foram incorporadas na classificação proposta por Ford e Pedley (1996), atualmente sendo uma das mais adotadas (tabela 01).

A primeira subdivisão consiste na origem do material: autóctone (do própria sistema) ou alóctone (de fora). A classe referente à tufa autóctone fitohermal compreende tufas com elevada porosidade e presença de fungos, macrófitas e cianobactérias. As alóctones são subdivididas em microdetritica e macrodetritica. As tufas microdetriticas são subdivididas em: tufas micríticas – apresentam uma camada densa essencialmente de calcita e são inconsolidadas e maciças; peloidais, que são agregados esféricos de calcita microcristalina; sapropelíticas – restos orgânicos e litoclásticas – caracterizada por restos inorgânicos. Já a classe das tufas macrodetriticas é composta pelas tufas fitoclásticas – galhos e folhas, oncoidais – fragmentos de madeira, pequenos ossos, grãos de quartzo) e

intraclásticas – sedimentos de tamanho similar ao silte e areia. As litoclásticas microdetriticas diferem-se das macrodetriticas pelo suporte da matriz. Os conceitos utilizados são oriundos do Sistema de Classificação de Dunham (1962) para rochas sedimentares de carbonato

Tabela 1: Classificação Faciológica de Tufas Calcárias

Alóctone		Autóctone
Tufa Microdetritica	Tufa Macrodetritica	
	Matriz Suportada	Clasto Suportada
Tufa Micrítica	Tufa Oncoidal e Cianólita	
Tufa Peloidal	Tufa Intraclástica	
Tufa Sapropelítica	Tufa Fitoclástica	
Tufa Litoclástica	Tufa Litoclástica	
<i>Lime Mudstone</i>	<i>Wacke/Packstone</i>	<i>Grainstone</i>
		<i>Boundstone</i>

Fonte: Ford e Pedley (1996) adaptado por Oliveira (2009)

Os ambientes deposicionais das tufas calcárias foram definidos por Ford e Pedley (1996), inicialmente, em 5 categorias, contudo conforme Pedley (2009) como um deste ambiente passou a apresentar características comum a qualquer outro ambiente com superfícies verticais, os ambientes passaram a ser definidos em 4 categorias (1) modelo de surgência, os quais podem ser nascentes suspensas ou vertentes com ambiente proximal e distal, oriundos a partir da ressurgência de águas subterrâneas. (2) Fluvial, barragem e entrelaçado; (3) Lacustre – extensos e lênticos corpos d'água e (4) Palustre – ambientes pantanosos.

3.2.1 SIMILARIDADE COM O RESERVATÓRIO DO PRÉ-SAL

Recentemente, tem aumentado o interesse nos depósitos de rochas carbonáticas uma vez que suas estruturas se assemelham aos reservatórios petrolíferos do Pré-Sal conforme descobertas de petróleo em microbialitos, definido pela Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos como depósitos organosedimentares que crescem pela associação de bactérias direta ou indiretamente.

Com o aumento na demanda de combustíveis e o crescimento não tão acelerado de fontes alternativas e renováveis, a busca por combustíveis fósseis permanece em alta, bem como os estudos das regiões onde estão localizados os principais reservatórios. Com a confirmação da extração de Petróleo da camada do Pré-Sal, por volta de 2010, determinadas rochas reservatório, como as rochas carbonáticas, tornaram-se alvo de estudos visando a compreensão do cenário geológico e condições geoquímicas destes depósitos.

O petróleo, caracterizado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que no sentido literal do latim significa “óleo que nasce da pedra”, sua formação ocorre pela combinação dos movimentos da crosta e ação de bactérias em ambientes pouco oxigenados (Martins, 2006). O petróleo da camada pré-sal está localizado sob uma espessa camada de sal entre os estados do Espírito Santo e Santa Catarina compondo uma faixa de 800 km de comprimento, 200 km de largura e a distância entre a superfície e o reservatório pode chegar a mais de 7000 metros. (Riccomini *et al*, 2012). A área de reservatório do pré-sal abrange as bacias sedimentares de Santos e Campos (figura 2).

Conforme definido por Estrella (2009, 2012), o pré-sal é uma rocha reservatório de origem calcária com atividade microbiana, elevada precipitação e porosidade gerada pelo espaçamento entre os grãos, atividade biológica, dissolução de rochas e cavidade. Nos estudos relacionados ao petróleo é comum analisar ambientes de superfície, análogos aos reservatórios em profundidade. Dessa maneira, os carbonatos não marinhos correspondentes aos depósitos tufáceos apresentam semelhança com as rochas reservatório do pré-sal.

Figura 2: Localização da Camada Pré-Sal e divisão das bacias sedimentares.



Fonte: Riccomini et al (2012)

3.3 DEPÓSITOS TUFÁCEOS: LOCALIZAÇÃO E HISTÓRICO

Os primeiros relatos correspondentes à deposição do carbonato de cálcio foram apresentados nos trabalhos de Cohn (1862) e Davis (1900) indicando relação entre a localização (próximo a água doce) e influência de plantas e organismos na formação das tufas. Contudo, apenas em meados do século passado, os estudos foram aprofundados contemplando conceitos e métodos de classificação, com destaque para os estudos de Irion *et al.* (1968) na Alemanha e Buccino *et al.* (1978) na Itália.

Até os anos 1990, os trabalhos eram feitos em climas temperados, entretanto pesquisas feitas por Boulangé, Vargas e Rodrigo (1981) – Peru, Rouchy *et al.* (1996) – Bolívia e Pachur *et al.* (1995) – China evidenciaram que o fator climático é uma variante do processo de formação. Os depósitos se formam desde climas temperados à semiáridos, desde que haja um regime de fluxo moderado. (Pedley e Ford, 1996). Atualmente, os depósitos principais concentram-se na Europa e na Ásia.

No Brasil, os primeiros estudos foram realizados por Almeida (1945) na região de Corumbá, denominada Formação de Xaraiés e em 1965 na Serra da Bodoquena, ambas localizadas no Mato Grosso do Sul. Os depósitos concentram-se no Centro-Oeste: Serra

das Araras - Mato Grosso e Corumbá e Serra da Bodoquena - Mato Grosso do Sul, Sudeste: Itaboraí – Rio de Janeiro e Nordeste: Campo Formoso – Bahia e Bacia Potiguar – Rio Grande do Norte e Ceará.

3.4 MARCADORES GEOQUÍMICOS ORGÂNICOS

Os marcadores moleculares geoquímicos são substâncias orgânicas presentes em sedimentos que a partir da análise da composição permitem indicar a fonte de origem bem como as condições ambientais no momento de deposição. A partir da datação do material orgânico é possível contextualizar e caracterizar cronologicamente os eventos ambientais.

A composição e distribuição (impressão digital) de certos fósseis geoquímicos podem indicar a fonte dominante de matéria orgânica sedimentar (como por exemplo, marinha ou não marinha), as condições físico-químicas predominantes e o paleoambiente através da preservação das moléculas orgânicas herdadas da fonte e dos processos biológicos envolvidos.

Os compostos mais significativos formadores de todos os organismos vivos são os carboidratos, proteínas e lipídeos. (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Os lipídios são comumente utilizados como marcadores moleculares orgânicos por apresentar elevada estabilidade e resistência aos processos de degradação, além da especificidade em relação à fonte. São encontrados nos animais, na forma de gordura, e nos vegetais, nos óleos e ceras. A distribuição e estrutura dos lipídios são determinadas pelas condições ambientais, tais como temperatura, pH e influência biológicas (SARGENT, 1987).

Neste trabalho, os marcadores geoquímicos estudados foram os n-alcenos e ácidos graxos. De maneira geral, apresentam origem autóctone (fitoplâncton e zooplâncton) ou alóctone (plantas superiores). Para a quantificação desses marcadores geoquímicos, uma das técnicas aplicadas é a Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama consiste em uma técnica que visa separação e quantificação dos componentes através da chama que oxida a amostra, carregando-a eletricamente e, assim, produzindo um sinal elétrico. E a partir dessa resposta é possível quantificar os compostos de interesse.

3.4.1 N-ALCANOS

Os n-alcenos são hidrocarbonetos de cadeia linear e aberta e estruturados pela fórmula C_nH_{2n+2} . Estes são compostos com alta estabilidade química devido à baixa solubilidade em água, resistência à biodegradação e quimicamente inertes. Por permanecerem praticamente inalterados no ambiente, mantendo sua estrutura original, são considerados bons marcadores moleculares e utilizados como *proxies* nas reconstruções paleoambientais. (EGLINTON e EGLINTON, 2008). Estes compostos são sintetizados pela maioria dos organismos vivos, dessa maneira apresentam diversas fontes, tais como plantas terrestres, microalgas, macroalgas e bactérias. (TISSOT e WELTE, 1978).

A relação entre os n-alcenos e os registros paleobiológicos é constituída a partir da quantidade específica de carbono presente nos hidrocarbonetos sintetizados pelos diferentes organismos. As plantas terrestres, fontes autóctones, tendem a apresentar cadeias maiores, apresentando carbonos ímpares na faixa C_{23} - C_{35} , com predomínio de C_{25} , C_{27} , C_{29} e C_{31} (CRANWELL, 1973). As cadeias curtas, de C_{15} a C_{21} , indicam a presença de organismos aquáticos as algas sintetizam molecular com baixo peso molecular, C_{15} e C_{17} indicando origem autóctone. (BRASSEL, 1993; EGLINTON e EGLINTON, 2008).

Em relação aos registros paleoclimáticos, as plantas terrestres tendem a produzir n-alcenos com cadeias maiores (como o C_{31}) o que represente uma possível resposta ao estresse hídrico a fim de evitar a perda de água. Já os climas úmidos apresentam cadeias médias como C_{29} , C_{25} ou C_{23} . (YAMAMOTO *et al*, 2010)

3.4.2 ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos são formados por cadeias de carbono que possuem apenas um grupo carboxila na extremidade. As cadeias, normalmente, apresentam número par de carbonos entre 4 e 24, devido à sua biossíntese enzimática a partir do acetil e possuem uma parte hidrocarbonada não polar sendo esta insolúvel em água. São subdivididos em: saturados – sem ligações duplas, insaturados – com ligação dupla e poli-insaturados – com mais de duas ligações duplas e, de maneira geral, são nomeados como A:BωC, onde

A refere-se ao número de átomos de carbono, B o número de ligações duplas e C a posição da ligação dupla.

O comprimento da cadeia de ácidos graxos é utilizado como indicador de fonte. As algas, bactérias, plantas superiores e organismos marinhos são fontes de ácidos graxos e com a determinação da estrutura torna-se possível a na interpretação biogeoquímica do ambiente, tabela 2. Conforme os estudos de Dai e Sun (2007) na Georgia (EUA) os ácidos graxos de cadeias pares de carbono (C_{20} - C_{30}) são de origem terrestre – plantas, flores e pólenes. Segundo Gao (2011) as cadeias saturadas médias, C_{20} - C_{24} , indicam presença de plantas submersas e flutuantes (macrófitas) enquanto C_{26} - C_{32} referem-se às ceras das plantas superiores. As cadeias saturadas curtas, C_{16} e C_{18} , são oriundas da síntese a partir do zooplâncton e microalgas. As cadeias ímpares e ramificadas são características da síntese realizada pelas bactérias. (Bodineau *et al.*, 1998; Killops e Killops, 2005).

Tabela 2: Cadeias de ácidos graxos e as respectivas fontes

Ácidos Graxos	Característica Geoquímica Predominante	Referência
C_{18} e C_{16} : monoinsaturados	Algas, zooplâncton e bactérias	Killops e Killops (2005)
C_{18} e C_{16} : poli-insaturados	Algas	Cranwell (1982)
C_{20} e C_{22} : poli-insaturados	Zooplâncton e Algas	Volkamn (1986)
C_{14} e C_{18} : cadeias curtas saturadas	Algas, zooplâncton e bactérias	Gao (2011)
C_{20} - C_{24} : cadeias médias saturadas	Macrófitas	Gao (2011)
C_{20} e C_{30} : cadeias longas pares	Plantas superiores	Dai e Sun (2007)
C_{26} - C_{32} : cadeias longas pares	Plantas superiores	Gao (2011)
Ácido 16:1	Cianobactérias e diatomáceas	Cranwell (1982)

Fonte: O Autor (2018)

3.5 ANÁLISES ELEMENTARES

As moléculas orgânicas, que compõem a matéria orgânica presente nas rochas, são compostas por carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), enxofre (S) e outros elementos com concentrações menos expressivas. A matéria orgânica (MO) fornece inúmeros indicadores, os quais podem ser utilizados para os registros paleoambientais devido à preservação de suas características nos sedimentos. (Meyers,

1997). Com isto, a análise da MO nos sedimentos permite a distinção entre matéria orgânica de origem terrestre e aquática através de razões entre carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total (C:N:P) (FROEHNER e MARTINS, 2008), dessa maneira, a análise da composição elementar indicará qual organismos produziu a matéria orgânica. O carbono (C) é o elemento mais abundante na matéria orgânica e está presente na forma de carboidratos lipídios e proteínas. O nitrogênio (N), pouco reativo no ponto de vista químico, é utilizado na formação de proteínas e juntamente com o fósforo (P) constituem os fatores limitantes para a produção primária.

Para determinar a origem e composição da matéria orgânica são utilizadas razões molares entre carbono e nitrogênio orgânico (C: N), carbono e fósforo orgânico (C: P) e nitrogênio e fósforo orgânico (N: P). Segundo Meyers (1994 e 1997) as plantas aquáticas e bactérias apresentam valores entre 4 e 10 para a razão C / N, enquanto as plantas terrestres apresentam valores superiores a 20, essa distinção é dada pela ausência de celulosa nas algas e pelo elevado teor proteico na matéria orgânica das algas. Segundo estudos, a razão dita como “clássica” para o material de origem marinha C:N:P é igual a 106:16:1, dessa maneira, a razão C/P corresponde à valores próximos a 100, sendo estes inferiores quando comparados às plantas terrestres, C/P superior à 300. (GOÑI e HEDGES, 1995; REDFIELD *et al*, 1963).

É necessário salientar que o ideal é relacionar diversos índices para poder de fato indicar a origem e composição da matéria orgânica, tendo em vista que as concentrações dos elementos podem ser alteradas devido à degradação preferencial em determinados ambientes.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura consiste em uma técnica que visa identificar e caracterizar as amostras quanto à composição química, morfologia e detalhamento da estrutura a partir da interação entre um estímulo e o material. O procedimento contempla a irradiação de feixes de elétrons com o material, os quais são espalhados e captados por um sensor, os quais são utilizados para formar imagens que fornecem informações de diversos materiais, tais como minerais e vegetais. (Santos *et al*, 2003).

O objetivo da aplicação da técnica é analisar de modo investigativo a composição das tufas calcárias, sendo possível determinar as estruturas biológicas presentes nas

amostras pela visualização de filamentos bacterianos, raízes, estruturas de microrganismos, bem como quantificar e qualificar sua porosidade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO: SERRA DA BODOQUENA

Composta pelos municípios de Bela Vista, Bodoquena, Bonito, Caracol, Corumbá, Miranda e Porto Murtinho, a Serra da Bodoquena apresenta área de aproximadamente 78 hectares com extensão norte-sul superior a 200 km e cerca de 40 km Leste-Oeste. Está localizada no Mato Grosso do Sul, figura 3, na borda sudoeste do Complexo do Pantanal, entre os paralelos 19°45' e 22°15' de latitude sul e entre 57°30' e 56°15' de longitude oeste.

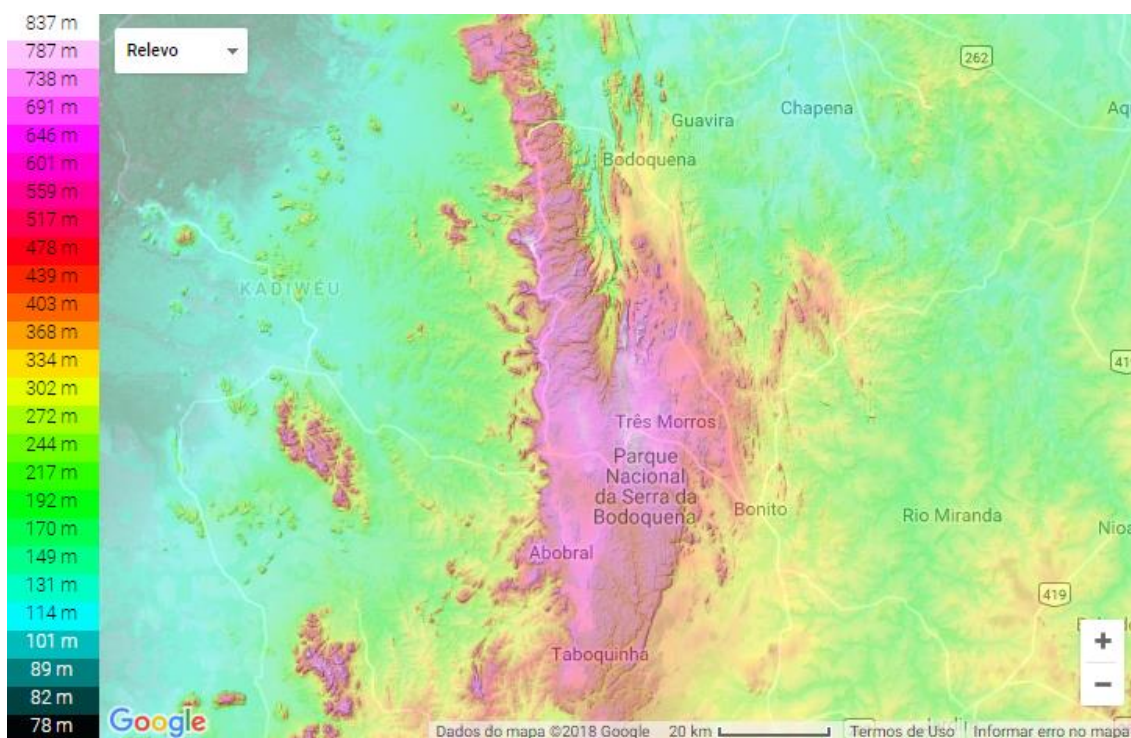
Figura 3: Localização da área de estudos e municípios constituintes da Serra da Bodoquena



Fonte: Fundação Neotrópica do Brasil – Corredor de Biodiversidade Miranda – Serra da Bodoquena.

A Serra da Bodoquena é formada por planaltos carbonáticos ao redor da bacia do Pantanal Mato-grossense. O relevo cárstico estrutura-se a partir das rochas do Grupo Corumbá – Faixa de Dobramentos Paraguai e constitui de planaltos com escarpas, não propriamente uma serra (Sallun, 2005). A parte leste compreende uma inclinação suave em direção à planície de inundação do Rio Miranda e porção oeste da Serra da Bodoquena apresenta-se na forma de planalto escarpado, com desnível de 200 m, finalizado na planície do Pantanal (figura 4)

Figura 4: Topografia da Serra da Bodoquena.



Fonte: Google Maps (2018)

O Planalto da Bodoquena, situada na bacia do rio Paraguai, constitui um importante divisor de águas da região entre as bacias dos rios Apa e Miranda. Conforme Oliveira (2009), os rios principais, tais como rio Perdido, rio Prata e rio Formoso, se formam no planalto e por esse motivo, as águas dos rios apresentam características cristalinas e carbonatadas. A área arborizada da região foi denominada, através do Decreto s/nº de 21 de setembro de 2000, como Parque Nacional da Serra da Bodoquena e é uma Unidade de Conservação Federal.

Essa região apresenta clima tropical úmido – sub quente, classificação Köppen Aw, com duas estações bem marcadas, os meses de Abril a Outubro correspondem ao

período de estiagem caracterizando inverno seco, em contrapartida os meses de Novembro a Março representam elevadas taxas de pluviosidade constituindo verão chuvoso. As temperaturas médias concentram-se em torno de 22°C, mas devido à continentalidade nota-se elevada amplitude térmica, tanto diárias como sazonais. (Köppen, 1948 e Oliveira, 2009).

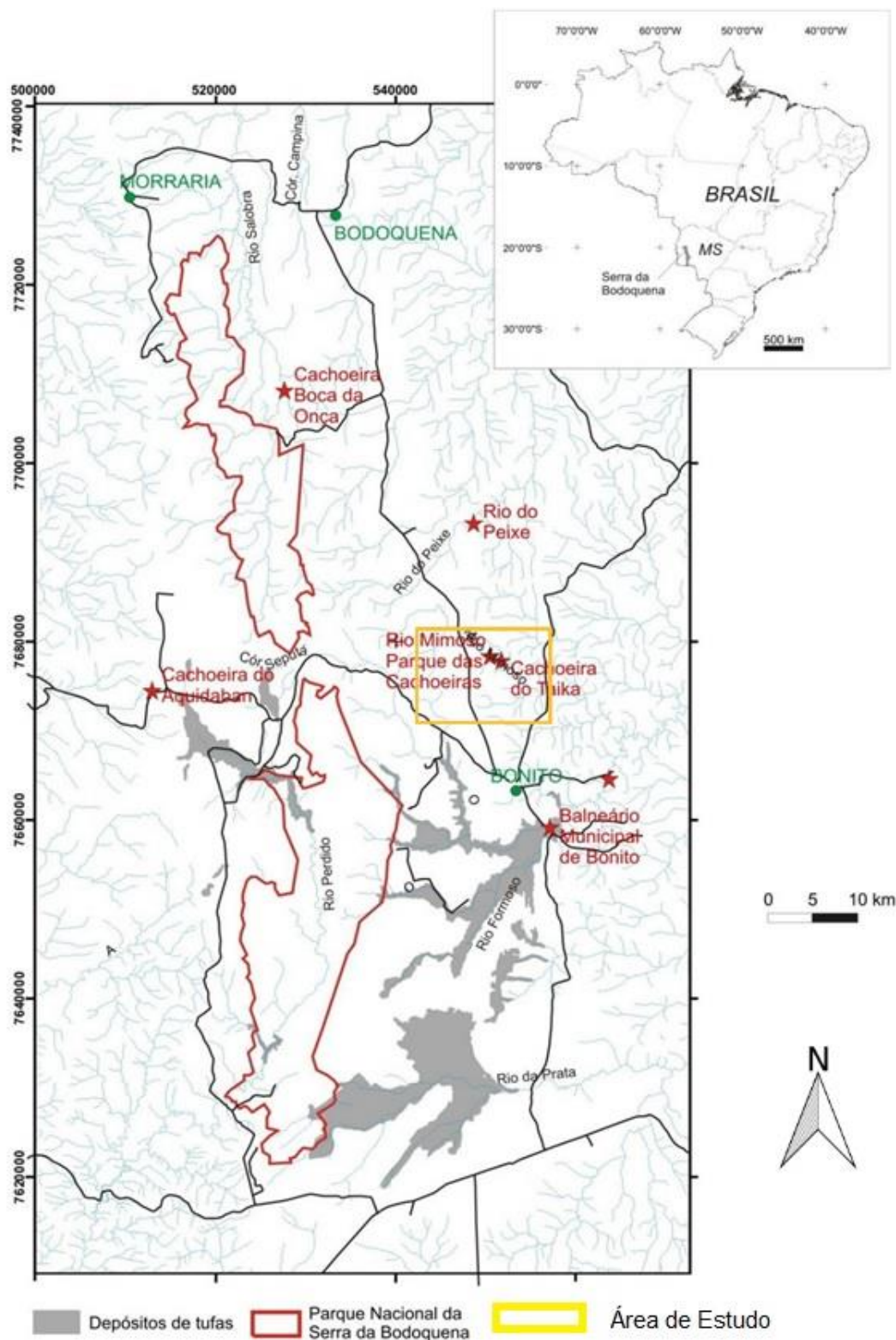
A área de estudo compreende dois sítios, Taíka e Mimosa, localizados no rio Mimoso e a área foi escolhida por ser considerada como o depósito mais expressivo no Brasil pelas suas diversas (e belas) formas, conforme Oliveira (2009). Esse fato é dado pela combinação das condições climáticas, geomorfológicas e geológicas, as quais intensificam o processo de precipitação do carbonato levando à elevada taxa de ocorrência na região. Os depósitos tufáceos podem ser observados ao longo dos afloramentos de drenagem, os quais formam cachoeira, barragens e cavidades. Segundo Boggiani *et al.* (2002), as tufas formadas nessa região são divididas em dois grupos seguindo como critério o método de formação. As formadas a partir da sedimentação do carbonato são as represas e cachoeiras de tufas (fitohermais), enquanto que as micritas inconsolidadas são originadas pelo intemperismo intenso do calcário pulverulento.

4.1.2 AMOSTRAGEM

As amostras foram coletadas por Oste (2017) e conforme sua descrição foram realizadas duas atividades de campo, a primeira de 29 de julho a 01 de agosto de 2015 e a segunda de 25 a 29 de agosto de 2015, em Bonito no Mato Grosso do Sul (figura 5). As coordenadas que delimitam o projeto são: (550.000; 7.680.000), (554000; 7680000), (550.000; 7.676.000) e (554.000; 7.676.000). Conforme descrito por Oste (2017), as amostras foram coletas em dois sítios localizados no Rio Mimoso, denominados sítios Taíka e Mimosa (figura 6).

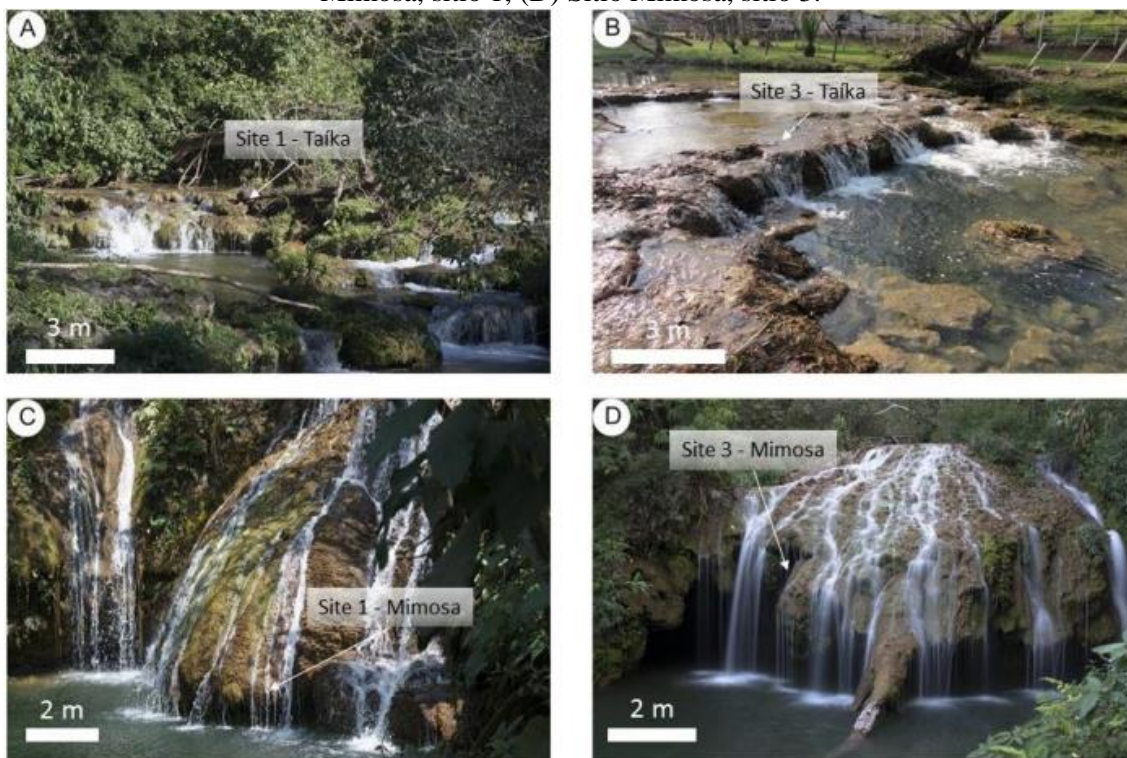
Os pontos foram escolhidos de modo aleatório de caráter mais investigativo seguindo apenas os afloramentos descritos por Oliveira (2009) e a coleta foi feita com espaçamentos de 40 centímetros com 5,00 metros de altura.

Figura 5: Mapa de Localização da área de estudo inserida no Parque Nacional da Serra da Bodoquena



Fonte: BOGGIANI *et al* (2011).

Figura 6: Cascatas de pequeno porte, cachoeiras de grande porte e barreiras formadas pela precipitação de tufa calcária ativa. (A): Sítio Taíka, sítio 1; (B): Sítio Taíka, sítio 3; (C) Sítio Mimosa, sítio 1; (D) Sítio Mimosa, sítio 3.



Fonte: OSTE, J.T. F (2007)

4.2 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE

A extração dos compostos orgânicos foi realizada conforme metodologia, mediante algumas alterações, proposta por Froehner *et al.* (2011) e Páges *et al.* (2014) no Laboratório de Geoquímica do Petróleo e Ambiental localizado na Universidade Federal do Paraná campus Centro Politécnico. As vidrarias foram submetidas à mufla a 400°C durante 4 horas visando eliminar qualquer material orgânica ali presente.

As 17 amostras (figura 7A) foram fragmentadas com o auxílio do almofariz e pistilo (figura 7b) posteriormente pesadas em aproximadamente 1,5g. Na sequência, foi inserido 10 ml da solução extratora diclorometano/metanol (2:1 v/v). Visando a homogeneização, as amostras foram agitadas com o auxílio de vórtex, deixadas por 15 minutos em banho de ultrassom e submetidas ao processo de centrifugação a 3000 rpm durante 3 minutos. Finalizado esse processo, o sobrenadante foi transferido para balão volumétrico e este processo foi repetido mais 3 vezes. O sobrenadante restante foi reduzido a aproximadamente 1mL. Para a retirada de enxofre da amostra foi adicionado cobre previamente ativado.

Figura 7: (a) Amostra Original



(b) Amostra após moagem com almofariz e pistilo

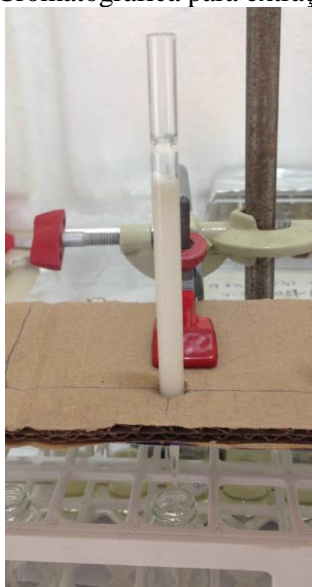


Fonte: O autor (2018)

4.3 CLEAN UP

Para realizar o *clean up*, purificação das amostras, foram preparadas colunas cromatográficas em pipeta de Pasteur preenchidas com lã de vidro, aproximadamente 1 g de sílica gel e 0,3 g sulfato de sódio, figura 8. As amostras foram passadas pela parte superior da pipeta em uma espécie de gotejamento. O fracionamento dos compostos de interesse foi feito a partir da polaridade dos solventes.

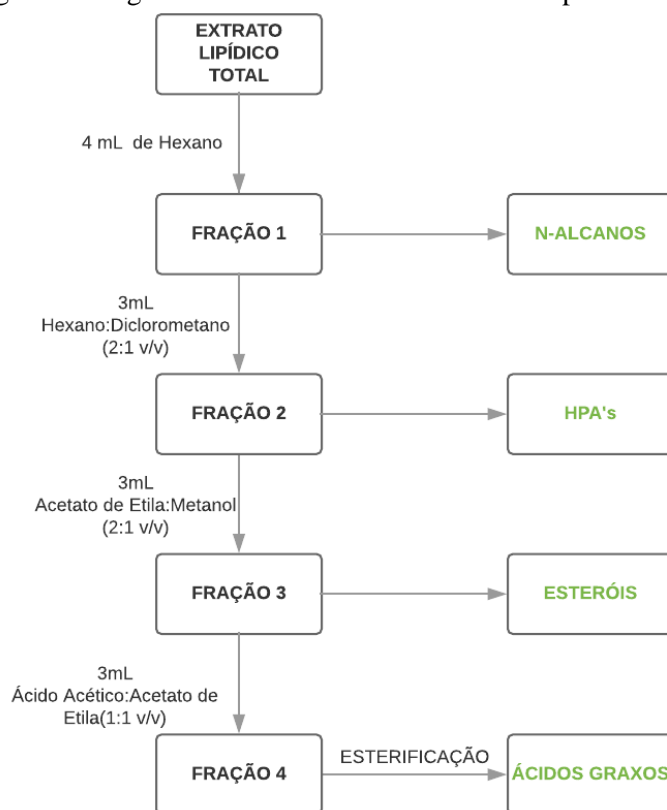
Figura 8: Coluna Cromatográfica para extração lipídica



Fonte: O Autor (2018).

Inicialmente foi realizada a ativação da coluna e, em seguida, passaram-se as amostras. A primeira fração retida foi a de hidrocarbonetos saturados (n-alcenos) através da adição de 4mL de hexano. Na sequência foram adicionados 3mL da mistura de diclorometano/hexano (2:1, v/v) correspondente aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), o terceiro fracionamento foi feito com 3mL de acetato de etila/metanol (2:1, v/v) e o quarto fracionamento foi obtido pela de 3mL da solução adição de ácido acético/acetato de etila (1:1, v/v) com a finalidade de reter as frações polares, nas quais estão presentes os ácidos graxos. As frações obtidas foram armazenadas em vials de 2 mL com *insert* para a próxima etapa (figura 9).

Figura 9: Diagrama do fracionamento do extrato lipídico total



Fonte: O Autor (2018).

4.4 ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos foram esterificados a partir da adição de 100µL da solução de BF₃ dissolvido em metanol na fração 03 obtida na etapa anterior (figura 10). Os frascos foram aquecidos a 60°C durante 30 minutos e, posteriormente a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e 1 mL de água destilada foi adicionada em cada frasco. Para a

extração do éster metílico foram adicionados 2mL de diclorometano, ao adicionar o solvente a solução ficou dividida em duas fases e a obtenção da fase orgânica foi feita com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, essa etapa foi repetida por três vezes totalizando, aproximadamente, 7mL da fase orgânica. A água residual foi removida a partir de uma coluna contendo sulfato de sódio anidro. Após isto, o solvente foi eliminado sob fluxo de nitrogênio (N_2) e os compostos redissolvidos em 100mL de Hexano. As amostras foram armazenadas em freezer até o momento da análise em Cromatografia Gasosa.

Figura 10: Diagrama esterificação dos ácidos graxos



Fonte: O autor (2018)

4.5 QUANTIFICAÇÃO DOS N-ALCANOS E ÁCIDOS GRAXOS

A análise cromatográfica dos compostos foi realizada seguindo a metodologia de Sanez *et al.* (2014). Para esta análise, foram utilizadas duas curvas de calibração, sendo a primeira construída com uma solução *mix* padrão de n –alcanos e segunda com ácidos graxos. As curvas representam a relação entre o tempo de retenção dos biomarcadores e

a intensidade do sinal emitido pelo composto. Após o processo de purificação e calibração, foram realizadas as injeções em modo *splitless* (injeção única).

Para melhor interpretação dos dados foram calculados índices. O índice Alcano (IA) representa a relação entre o clima e o tamanho da cadeia, conforme equação 5. Os valores maiores que 0,5 correspondem ao máximo de distribuição de n-alcenos C₃₁ indicando clima seco. Analogamente, climas úmidos compreendem valores menores que 0,5 por apresentarem máximo no n-alceno C₂₉. (ZHANG *et al.*, 2006)

$$IA = \frac{C_{31}}{C_{31} + C_{29}} \quad (\text{Equação 5})$$

O Índice de Preferencial de Carbono (IPC) relaciona a distribuição entre carbonos pares e ímpares. Conforme os estudos de Madureira, Conte e Egliton (1995) e Madureira (1994), para os compostos com origem terrestre os valores encontrados próximos a 1 indicam a contribuição de origem algas e bactérias enquanto para valores mais elevados (maiores que 4) indicam a predominância de cadeias ímpares correspondentes às plantas superiores, dessa maneira, fontes alóctones. O predomínio de cadeias ímpares refere-se à n-alcenos de origem terrestre enquanto que os organismos aquáticos na síntese não apresentem preferência par ou ímpar. Dessa maneira, os n-alcenos naturais tendem a apresentar cadeias com números ímpares de carbono. Na literatura, duas fórmulas são recorrentes para calcular o IPC, conforme equação 6 e 7, onde n indica a concentração no n-alceno.

$$IPC = \frac{2(nC_{27} + nC_{29})}{nC_{26} + 2nC_{28} + nC_{30}} \quad (\text{Equação 6})$$

$$IPC = \frac{2(\sum \text{ímpares } nC_{23} - nC_{31})}{(\sum \text{pares } nC_{22} - nC_{30}) + (\sum \text{pares } nC_{24} - nC_{34})} \quad (\text{Equação 7})$$

4.6 ANÁLISE FÓSFORO TOTAL

A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental (LABEAM) na UFPR, a metodologia foi realizada conforme o Manual de Procedimentos Laboratoriais Integra Aplicado ao Monitoramento de Parâmetros Associados à Qualidade de Sedimentos desenvolvido por Luiz Fernando Dombroski do Departamento de Hidráulica e Saneamento (DHS) – Universidade Federal do Paraná através de adaptações do método de ignição por Andersen (1976).

Inicialmente, foi realizada a limpeza e descontaminação das vidrarias em banho ácido e preparo das soluções de: ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico. Após isto, foi realizada a calibração e geração da curva de fósforo.

Para a quantificação do fósforo, as amostras em triplicata foram peneiradas e pesadas (0,200g) em frascos de vidro. As mesmas foram submetidas ao processo de calcinação em mufla por 90 minutos à 550°C e após o resfriamento foram transferidas para erlenmeyers. As amostras foram levadas à aquecimento (150-180°C) em chapa de aquecimento até reduzir metade do volume, após o resfriamento, cerca de 15 mL da solução foi distribuída em tubos e, estes foram levados à centrifuga por 3 minutos e aproximadamente 1000 rpm. O sobrenadante foi transferido para balões volumétricos, foi adicionado 2mL da solução reativa combinada (*Mix*) e, por fim, os fracos foram levados para a quantificação com o auxílio do espectrofotômetro.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

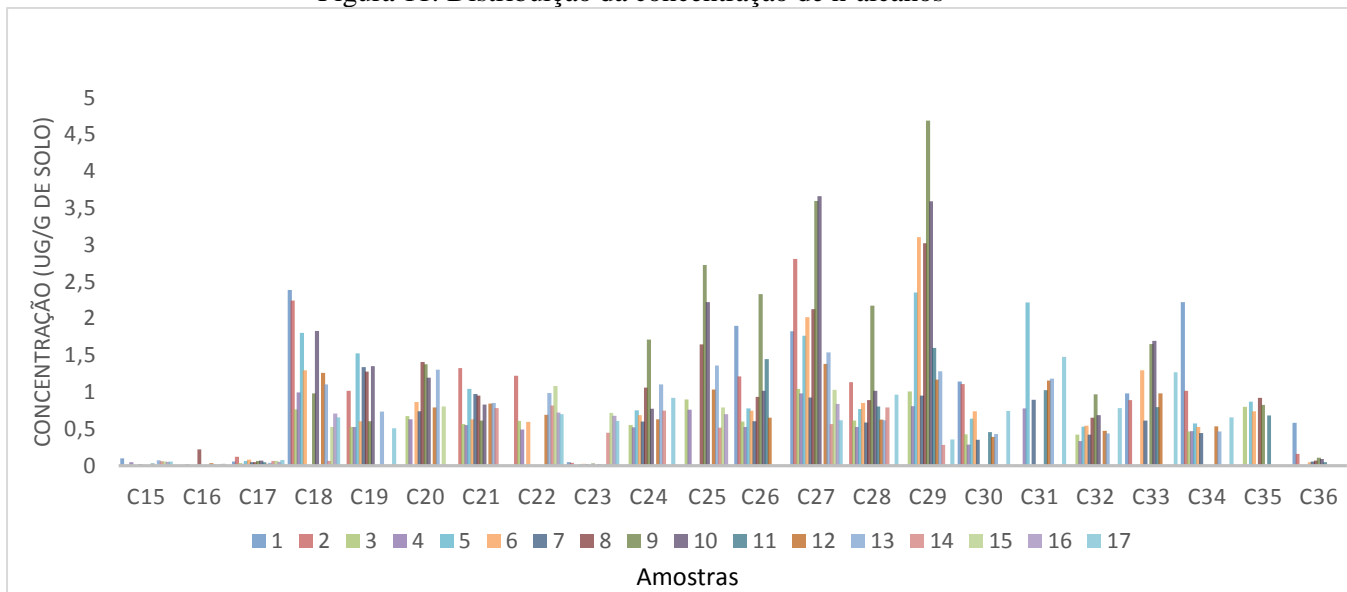
As amostras de rocha foram fracionadas em pedaços de aproximadamente 10 mm e aquecidos a 60°C por 24 horas para a remoção de umidade. O procedimento foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) na UFPR com Microscópio Eletrônico de Varredura da Marca JEOL, modelo 6010LA. A análise foi realizada de forma investigativa e realizada na forma de varredura em toda a amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 N-ALCANOS

As 17 amostras foram submetidas ao processo de cromatografia gasosa e foram obtidas concentrações de $\mu\text{g/g}$ de solo dos n-alcenos C_{15} ao C_{36} , as concentrações variam de 0 a 4,69 $\mu\text{g/g}$, apêndice C, sendo estas mais representativas entre os intervalos de cadeias curtas, C_{18} - C_{22} , e cadeias longas, C_{25} - C_{30} , figura 11. É possível observar a contribuição de duas fontes diferentes de matéria orgânica, a primeira por algas e bactérias, através das concentrações de cadeias curtas, e a segunda por plantas terrestres, o que é demonstrado pelas altas concentrações de cadeias longas, principalmente de C_{27} e C_{29} , figura 11. Como observado por Cranwell (1973), os n-alcenos de C_{27} e C_{29} normalmente são encontrados em plantas terrestres e relacionados à ambientes circundados por árvores, como a presente área de estudo, o que pode refletir adaptações na camada lipídica em resposta as mudanças climáticas.

Figura 11: Distribuição da concentração de n-alcenos

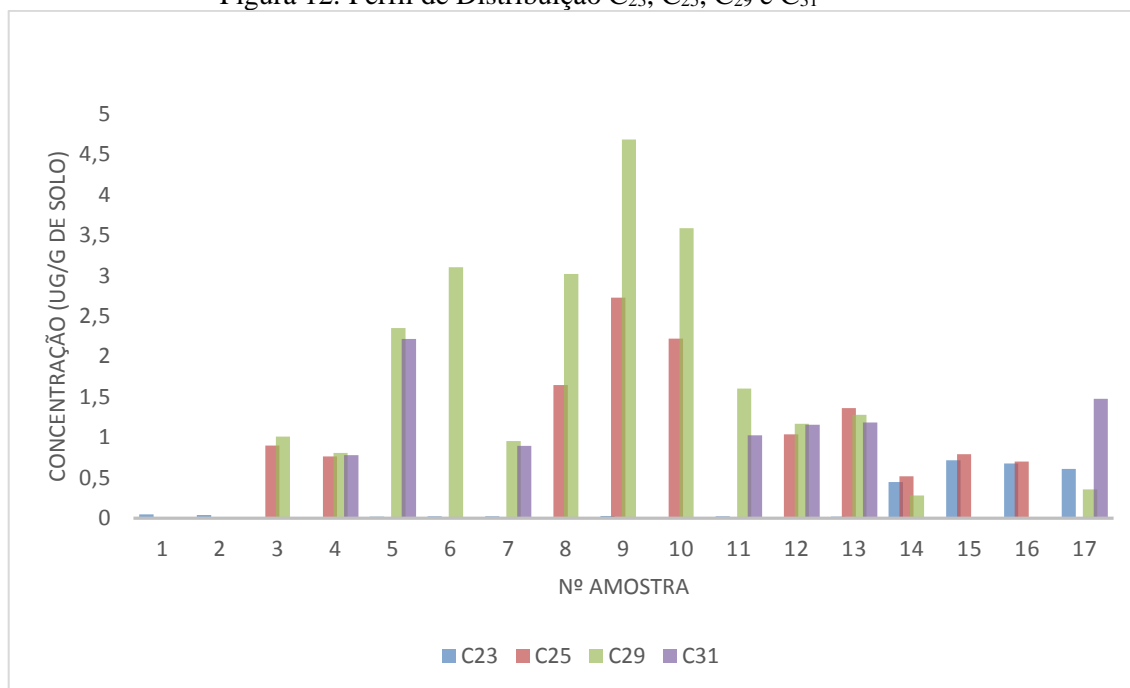


Fonte: O Autor (2018)

A partir da representação gráfica das concentrações de C_{23} , C_{25} , C_{29} e C_{31} , foi possível verificar a predominância em quase todas as amostras dos n-alcenos que caracterizam clima mais úmido, sendo este representado por C_{23} , C_{25} e/ou C_{29} , apenas com exceção da amostra 17 onde ocorre o predomínio do C_{31} . Esta configuração pode estar

relacionada com o aumento da umidade e, portanto, com a formação de tufas calcárias (figura 12).

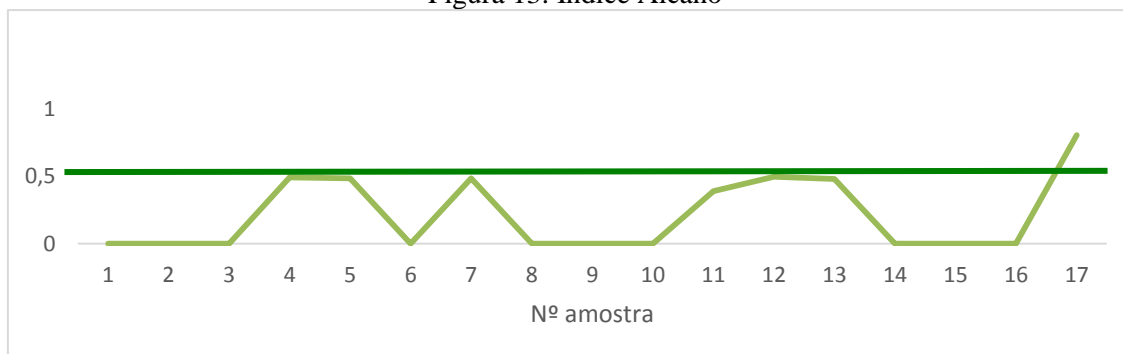
Figura 12: Perfil de Distribuição C₂₃, C₂₅, C₂₉ e C₃₁



Fonte: O Autor (2018)

Aplicando o Índice Alcano (IA) foi possível confirmar o padrão mencionado acima. Na maioria das amostras os valores encontrados para o IA foram abaixo de 0,5, indicando a predominância de climas úmidos, conforme descrito por (Zhang *et al.*, 2006). Oliveira (2009) em seus estudos observou a mesma preferência de deposição em climas úmidos. O predomínio do n-alcano C₃₁ encontrado na amostra 17 pode ser associado a um possível período de estresse hídrico (figura 13).

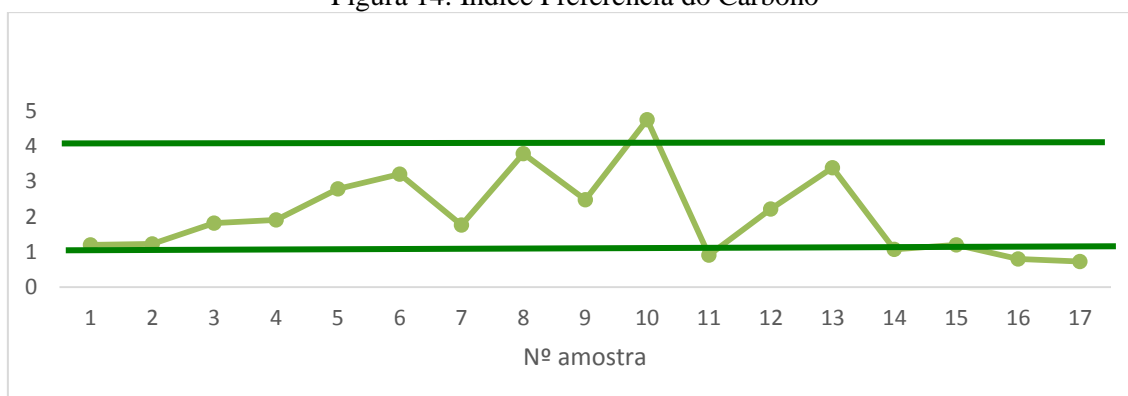
Figura 13: Índice Alcano



Fonte: O Autor (2018)

Pelo cálculo do Índice de Preferência do Carbono (figura 14) é possível notar que predomina o aporte de matéria orgânica de algas e bactérias pela concentração de valores próximos a 1. Nas amostras 4, 10 e 13, os valores ficaram próximo a 4, indicando também a contribuição por plantas terrestres. Dessa maneira, apesar do predomínio de algas e bactérias, é possível afirmar que há um *mix* de contribuição de matéria orgânica. Tal evento pode ser justificado pela presença de diferentes fácies de tufas, as quais são classificadas conforme o ambiente deposicional e a matéria orgânica constituinte como classificadas por Pedley em 1996 (Tabela 1).

Figura 14: Índice Preferência do Carbono



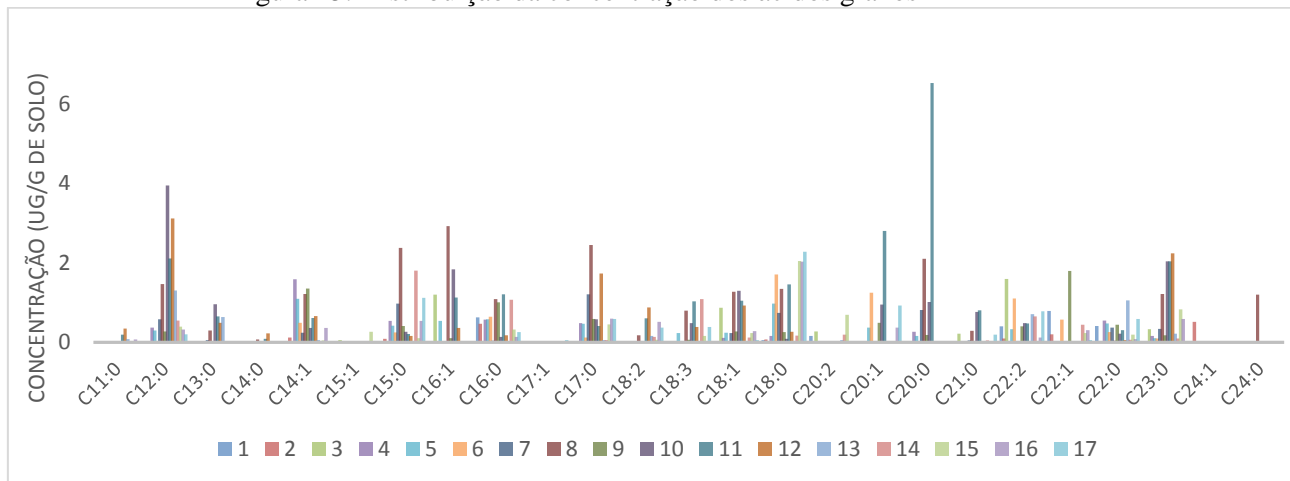
Fonte: O Autor (2018)

5.2 ÁCIDOS GRAXOS

Foram identificados 25 ácidos graxos, apêndice D, e estes classificados como saturados, monoinsaturados e poli-insaturados, apêndice E. A estrutura química dos ácidos pode ser observada no apêndice F.

Ao analisar a distribuição dos ácidos graxos nas 17 amostras foi possível observar que as concentrações variaram de 0 a 6,57 $\mu\text{g/g}$ de solo, sendo o valor máximo encontrado no C20:0 (figura 15).

Figura 15: Distribuição da concentração dos ácidos graxos



Fonte: O autor (2018)

O número de carbono encontrado nos ácidos graxos foi de 11 a 24, o que caracteriza cadeias curtas e médias e, dessa maneira, não foram encontrados ácidos de cadeia longa. As cadeias curtas, C₁₄-C₁₈, indicam a contribuição por algas, zooplâncton e bactérias, conforme observado por Gao (2011). Pelos estudos de Killops e Killops (2005), a presença dos ácidos graxos monoinsaturados, Ácido Cis-9-Hexadecenoico e Ácido Oleico, confirma tal contribuição, sendo o Ácido Cis-9-Hexadecenoico um indicativo preferencial de diatomáceas e cianobactérias. As concentrações das cadeias médias, cadeias com 20 a 24 átomos de carbono, evidenciam a contribuição por macrófitas (plantas aquáticas submersas). A ausência de cadeias longas indica pouca contribuição por plantas superiores e ceras epicuticulares, segundo Gao (2011) a contribuição deste material é evidenciada pela presença de cadeias com mais de 26 carbonos, contudo nos estudos de Dai e Sun (2007) as cadeias com mais de 20 carbonos podem indicar a contribuição do material orgânico terrestre. De modo geral, os resultados indicam que a matéria orgânica presente nas amostras pode ter como fonte principal as algas, zooplâncton e bactérias e em baixas quantidades fonte terrestre, tais como plantas e galhos.

5.3 ANÁLISE FÓSFORO TOTAL

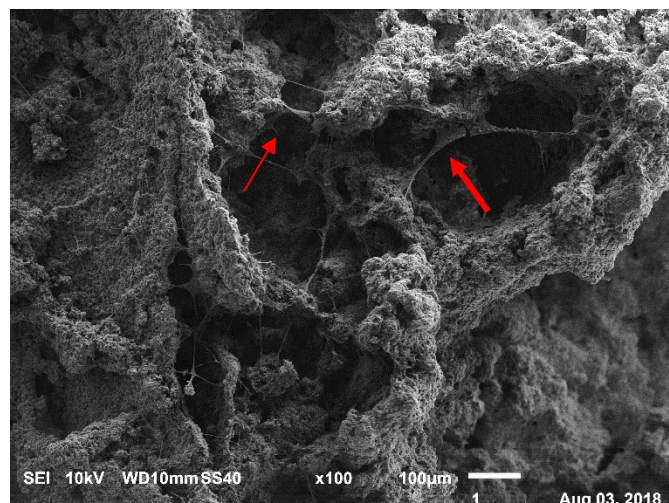
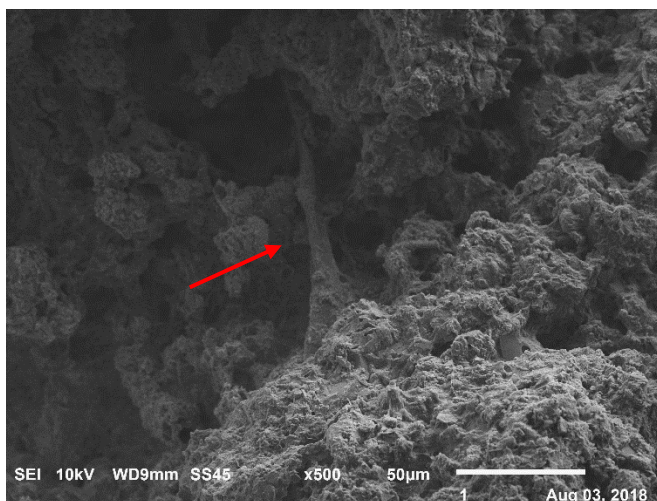
Ao realizar a leitura e quantificação do fósforo total nas amostras, não foi possível observar quantidades significativas. Os estudos de Pádua (2002) também apresentaram concentrações baixas de fósforo na região de Bonito, como justificativa temos que as

formas de fósforo não são disponibilizadas tão facilmente no ambiente e os sedimentos com fosfato são mais insolúveis quando comparado aos outros elementos, como o cálcio e magnésio precipitados em meio aquoso. Conforme Boggiani (2002), a presença de fosfatos pode inibir a precipitação da calcita por Sampaio e Almeida (2008) o fosfato pode ser considerado como uma impureza prejudicial aos calcários.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

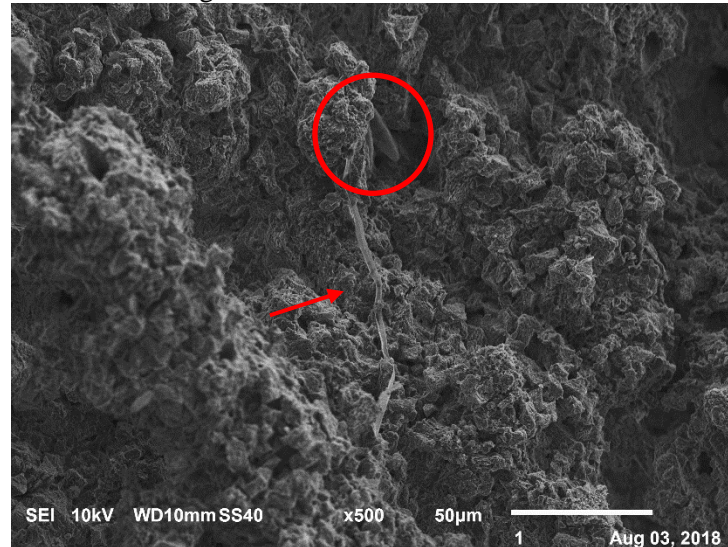
Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível observar a presença de filamentos podendo indicar atividade biológica em todas as amostras (figura 16). Os filamentos foram encontrados tanto na parte superior das amostras, os quais podem indicar relação com o material externo (como presença de musgos) tanto na parte interna, sendo estes estreitamente ligados ao processo de formação. Em algumas amostras também foi possível observar estruturas de diatomáceas (figura 17). O predomínio de algas e bactérias nos resultados da análise dos n-alcenos e ácidos graxos, como também observado nos estudos palinológicos de Oste (2017), pode indicar que os filamentos observados são de cianobactérias.

Figura 16: Filamentos biológicos através da análise MEV na amostra Mimosa 1A.



Fonte: O autor (2018)

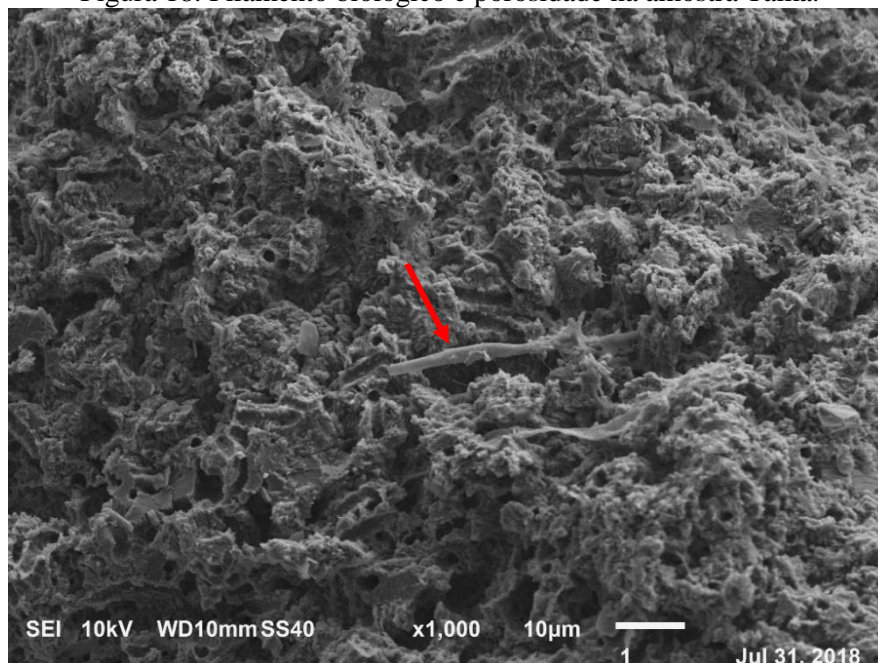
Figura 17: Filamento biológico e estrutura de diatomácea na amostra Mimosa site 2



Fonte: O Autor (2018)

Quanto à estrutura, as amostras apresentam um sistema complexo de porosidade (figura 18) pela diferença no tamanho e distribuição dos poros. A porosidade pode ser primária ou secundária, conforme o processo de formação. As tufas calcárias, normalmente, apresentam porosidade secundária pela formação através da dissolução das rochas, circulação de água e atividade biológica. (ROSA *et al*, 2006 e THOMAS, 2001).

Figura 18: Filamento biológico e porosidade na amostra Taíka.



Fonte: O autor (2018)

Segundo Riding (1991;2000), depósitos microbiais, sendo estes determinados pela presença de biofilme orgânico na superfície e filamentos bacterianos em conjunto

com uma estrutura laminar e pelo comportamento da porosidade no sentido paralelo às laminações, são característicos das fácies denominadas estromatólitos e fitohermais associada a deposição autóctone - classificação proposta por Pedley em 1996 (Tabela 1). A diferença entre as duas fácies refere-se ao ambiente deposicional, a fração dos estromatólitos são formados pelo acúmulo de algas em ambientes de piscina – conforme descrito por Oste (2017), sendo estes referentes às laminações plano-paralelas-, enquanto a fração fitohermal está relacionada à formação em barragens, cachoeiras e cascatas. Oliveira (2009) e Oste (2017) em seus estudos na Serra da Bodoquena encontraram fácies de mesmas características.

Dessa maneira, foi possível observar que existe influência biológica na formação das tufas calcárias nesta região podendo ser representada pelo processo da fotossíntese e pela secreção de substâncias extracelulares polimerizantes (SEP), as quais são semelhantes ao muco e auxiliam na formação do biofilme. A estrutura das tufas calcárias também está intrinsecamente relacionada com a presença biológica pelo aprisionamento de cianobactérias na precipitação de CaCO_3 , o que pode confirmar a indução biológica da precipitação e mineralização do carbonato de cálcio, observada pela relação entre os filamentos e o carbonato (OSTE, 2017). As diatomáceas e vegetais que tendem a crescer verticalmente em busca de luz solar gerando um ciclo e uma sobreposição de camadas entre a precipitação do mineral e o crescimento (BOGGIANI, 2002; OLIVEIRA, 2009).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de 17 amostras de tufas calcárias dos sítios Mimosa e Taíka possibilitou a caracterização geoquímica do ambiente deposicional localizado na região de Bonito – Mato Grosso do Sul e a ampliação do conhecimento dos depósitos, possivelmente, análogos aos reservatórios *offshore* de Petróleo.

A partir da análise e discussão dos dados verificou-se que o desenvolvimento da tufas é dado por processos biogeoquímicos em condições climáticas preferencialmente mais úmidas, indicadas pela distribuição dos n-alcenos. A influência das ações biológicas foi confirmada nitidamente pela presença de filamentos e estruturas de diatomáceas na análise MEV e pela análise do perfil lipídico das amostras, contemplando os n-alcenos e ácidos graxos. Conclui-se que há um *mix* de contribuição de matéria orgânica tendo fonte as algas, bactérias, zooplâncton pela presença de cadeias médias e curtas e plantas terrestres pelas cadeias longas nos n-alcenos, sendo esta última contribuição menos predominante.

A associação dos resultados permitiu definir duas fácies, a primeira denominada estromatólitos caracterizada por laminações e presença biofilme orgânico originado pelo acúmulo de algas e bactérias no ambiente de piscina, enquanto a segunda denominada fitohermal caracteriza-se pelo ambiente de barragem, cascatas e cachoeira no qual a precipitação ocorre ao redor da matéria orgânica com predomínio de vegetação terrestre e camadas com coloração mais escura pela presença do material orgânico.

Como trabalhos futuros, sugere-se a coleta de mais amostras em um mesmo testemunho de tufa visando compor um cenário de mudanças climáticas com datação das amostras e um estudo mais aprofundado da estrutura.

Os depósitos tufáceos são formados por dinâmicas físicas, químicas e biológicas que podem ser facilmente impactadas pelas alterações ambientais, é importante ressaltar a preservação e monitoramento destes locais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M. de. Geologia da Serra da Bodoquena (Mato Grosso), Brasil. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DNPM, 219: p. 1-96, 1965.
- ANDERSEN, J. M. *An Ignition Method for Determination of Total Phosphorus in Lake Sediments. Water Research*, v.10, p. 329-331, 1976.
- BODINEAU, L.; THOUMELIN, G.; BÉGHIN, V., WARTEL, M. *Tidal Time-scale Changes in the Composition of Particulate Organic Matter Within the Estuarine Turbidity Maximum Zone in the Macrotidal Seine Estuary. The Use of Fatty Acid and Sterol Biomarkers"*, *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 47, pp. 37-49, 1998.
- BOGGIANI, P.C., COIMBRA, A.M., GESICKI, A.L.D., SIAL, A.N., FERREIRA, V.P., RIBEIRO, F.B., FLEXOR, J.M. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. In: Schobbenhaus, C., Campos, D.A., Queiroz, E.T., Winge, M, Berbert-Born, M.L.C. (eds.) *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília, DNPM, p. 249-259, 2002.
- BOGGIANI, P.C.; TREVELIN, A. C.; SALLUN FILHO, W.; OLIVEIRA, E. C.; ALMEIDA, L.H.S. Turismo e conservação de tufas ativas da Serra da Bodoquena, Mato Grosso do Sul. *Tourism and Karst Areas*, Campinas (SP), v. 4, n. 1, p. 55-63, 2011.
- BÖGLI, A. *Karsthydrographie und Physische Speläologie*, Springer, Berlin.1978.
- BOULANGÉ, B.; VARGAS, C.; RODRIGO, L.A. *La sédimentation actuelle dans le lac Titicaca. Rev. Hydrobiol. trop.*, v. 14, p. 299-309, 1981.
- BOURBONNIERE, R. A; MEYERS, P. A. *Sedimentary Geolipid Records of Historical Changes in The Watersheds and Productivities of Lakes Ontario and Erie. Limnology Oceanographic*, v. 4 (2), p. 352 – 359, 1996
- BRADLEY, R.S. *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*. 3ed. San Diego: *Harcourt Acad. Press*. 614 chapter 1 *Paleoclimatic Reconstruction*, 2015.
- BRASSELL, S.C. *Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene, in Organic Geochemistry: Principles and Applications*, edited by M. H. Fagel and S. A. Macko, p. 699-738, *Plenum*, New York, 1993.

BUCCINO, G.; D'ARGENIO, B.; FERRERI, V.; BRANCACCIO, L., FERRERI, M.; PANICHI, C.; STAZIONE, D. *I Travertini Della Bassa Valle del Tanagro (Campania): Studio Geomorphologico, Sedimentologico e Geochimico. Boll. Sot. Geol. Ital.*, p. 617-646, 1978.

CARTHEW, K.D.; DRYSDALE, R.N.; TAYLOR, M.P. *Tufa Deposits and Biological Activity. Riversleigh, northwestern Queensland.* In: Roach, I.C. (Ed.) *Advances in Regolith.* Boca Raton: CRC Press, p. 55-59, 2003.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS: Glossário. Disponível em: <<https://www.cptec.inpe.br/glossario.shtml#29>> acesso em 15 de março de 2018

CHEN, J.; ZHANG, D. D.; WANG, S.; XIAO, T.; HUANG, R. *Factors controlling tufa deposition in natural waters at waterfall sites. Sedimentary Geology*, v. 166, p. 353-366, 2004.

COHN, F. *Über die Algen des Carlsbad Sprudels, mit rucksicht auf die Bildung des Sprüdelinters. Schlesische Gesellschaft Vaterland, Cult. Abh. Naturwiss. Medicin*, v. 2, p. 35-55, 1862

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J.A. *Determination of Hydrocarbon Sources Using N-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes.* Case study: Rio de la Plata Estuary. Argentina. *Environ. SciTechnol.* 1989

CORRÊA D.; AULER A.S. Caracterização, Cronologia e Gênese das Tufas da Serra das Araras, Mato Grosso. In: *1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal*, Campo Grande, Brasil. Embrapa Informática Agropecuária/INPE, p. 15-20.2006.

CRANWELL, P. A. *Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. Freshwater Biology.* v. 3, p. 259-265, 1973.

DAVIS, C.A. *A Contribution to the Natural History of Marl.* *Journal of Geology*, v.8, p. 485-497, 1900.

DAI, J.; SUN, M.Y. *Organic Matter Sources and their Use by Bacteria in the Sediments of Altamaha Estuary During High and Low Discharge Periods. Organic Geochemistry* v. 38, p. 1-15, 2007.

DUNHAM, R.J. *Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. In: Ham, W.E. (Ed.). Classification of carbonate rocks. Tulsa. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 1, p. 108-122, 1962*

EGLINTON, T.I.; EGLINTON, G. *Molecular Proxies for Paleoclimatology. Earth and Planetary Science Letters*, v. 271, p. 1-16, 2008.

ESTRELLA, G. *Pre-salt production development in Brazil. Firstmagazine*, p. 4, 2011.
Disponível em:
<http://www.firstmagazine.com/DownloadSpecialistPublicationDetail.593.ashx>. Acesso em 10 de Novembro de 2018.

ESTRELLA, G. O.; AZEVEDO, R. L. M.; FORMIGLI FILHO, J. M. “Pré-sal: Conhecimento, Estratégia e Oportunidades”, in J. P. R. Veloso (coord.). *Teatro Mágico da Cultura, Crise Global e Oportunidades do Brasil*. Rio de Janeiro, José Olympio, p. 67-78, 2009.

FORD, T. D.; PEDLEY H. M. *A Review of Tufa and Travertine Deposits of The World. Earth Science Reviews*, n. 41, p. 117-175, 1996.

FORD, D.C.; WILLIAMS, P.W. *Karst Geomorphology and Hidrology*. United Kingdom: Wiley. 2007.

FROHNER, S.; MARTINS, R.F. Avaliação da Composição Química de Sedimentos do Rio Barigui na Região Metropolitana de Curitiba. *Química Nova*, v.31, n.8 p. 2020-2026, 2008.

FROEHNER, S.; SOUZA, D. B.; SCAPULATEMPO, C. F.; MACHADO, K. S.; BLENINGER, T. *Distribution of N-Alkanes in Lacustrine Sediments from Subtropical Lake in Brazil. Chemie der Erde – Geochemistry* v. 71(2), p. 171-176, 2011.

GOÑI, M. A. HEDGES, J. I. *Sources and Reactivities of Marine-Derived Organic Matter in Coastal Sediments as Determined by Alkaline Cuo Oxidation. Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 14, p. 2956-2981, 1995.

GONZALEZ-VILA, F. J. *Alkane Biomarkers Geochemical Significance and Application in Oil Shale Geochemistry*, In: Snape, C. (ed) *composition, geochemistry and conversions of oil shales*. Kluwer Academic Publishes, 1995.

HUNT, J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Co., San Francisco, p. 301 - 322, 1996

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGES. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em 10 de Abril de 2018

IRION, G.; MÜLLER, G. *Mineralogy, Petrology and Chemical Composition of some Calcareous tufa from the Schwabische Alb*. *Carbonate Sedimentology in Central Europe*: New York, p. 157-171, 1968.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. *An Introduction to Organic Geochemistry, 2nd Edition*. Blackwell Scientific, p. 393,. 2005

LATHAM, A. G.; SCHWARCZ, H. P. *Carbonate and Sulphate Precipitates. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. Oxford: Clarendon Press, cap. 12, 1992.

LOURENÇO, R.A. Metodologia para Determinação de Biomarcadores Geoquímicos Orgânicos em Sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas. Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil, 2003

MADUREIRA, L. A. S. *Lipids in Recent Sediment of The Eastern North Atlantic*. Tese de Doutorado em Filosofia apresentada a Escola de Química da Universidade de Bristol, Unidade de Geoquímica Orgânica, Inglaterra, RU, 1994

MADUREIRA, L. A. S.; CONTE, M.H; EGLITON, G. *Early Diagenesis of Lipid Biomarker Compounds in North Atlantic Sediment*. *Paleoceanography*, v. 10., p. 627 – 642, 1995.

MEYERS, P. A. *Preservation of Elemental and Isotopic Source Identification of Sedimentary Organic Matter*. *Chemical Geology*, p. 289-302, 1994

MEYERS, P. A. *Organic Geochemical Proxies of Paleoceanographic, Paleolimnologic and Paleoclimatic Processes. Organic Geochemistry* v. 27(5/6), p. 213-250, 1997

MILINSK, M. C., MATSUSHITA, M., VISENTAINER, J. V., OLIVEIRA, C. C., SOUZA, N. E. *Comparative analysis of eight esterification methods in the quantitative determination of vegetable oil fatty acid methyl esters (FAME). Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19(8), p. 1475-1483, 2008.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. NATIONAL CENTERS FOR ENVIRONMENTAL INFORMATION: What is paleoclimatology? Disponível em: <<https://www.ncdc.noaa.gov/news/what-paleoclimatology>>. Acesso em 08 de Abril de 2018

PÁDUA, H. B. de; Águas com dureza e alcalinidade elevada. Observações iniciais na Região de Bonito/MS.Br- registro de dados – 2001/2 – alguns conceitos e comportamentos ambientais (parte 01), p. 64, 2002

OSTE, J. T. F. Caracterização geoquímica dos depósitos tipo tufa do Quaternário da formação Serra da Bodoquena, Membro Rio Formoso – MS. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Geologia, Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017

OLIVEIRA, M.J.; BAPTISTA, G.M.M.; CARNEIRO, C.D.R.; VECCHIA, F.A.S. História geológica e Ciência do clima: Métodos e origens do estudo dos ciclos climáticos na Terra. Terra, p. 03- 26, 2015

OLIVEIRA, E.C. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 149, 2009

PACHUR, H. J.; WÜNNEMANN, B. *Lake evolution* in the Tengger Desert, Northwestern China, during the last 40,000 Years. *Quaternary Research*, v. 44, p. 171-180, 1995.

PAGÈS, A.; GRICE, K.; VACHER, M.; WELSH, D. T.; TEASDALE, P. T.; BENNETT, W.W; GREENWOOD, P. *Characterizing Microbial Communities and Processes in a Modern Stromatolite (Shark Bay) Using Lipid Biomarkers and Two-Dimensional Distributions of Porewater Solutes. In: Environmental Microbiology*, v. 16, p. 2458-2474, 2014.

PAZDUR, A.; PAZDUR, M.F.; STARKEI, L.; SZULC, J. *Stable Isotopes of Holocene Calcareous Tufa in Southern Poland as Paleoclimatic Indicators. Quaternary Research* v. 30, 177-89, 1988.

PEDLEY, S.; BRIDGER, J.C.; BROWN, J.F.; MCCRAE, M.A. *J. Gen. Virol.* 64, p. 2093, 1983

PEDLEY, H. M. *Classification and Environmental Models of Cool Freshwater Tufas. Sedimentary Geology*, v. 68, p. 143-154, 1990.

PEDLEY, M. *Tufas and Travertines of The Mediterranean Region: A Testing Ground for Freshwater Carbonate Concepts and Developments. Sedimentology*, v.56, p. 221-246, 2009.

PENTECOST, A.; VILES, H. *A Review and Reassessment of Travertine Classification. Géographie Physique Et Quaternaire*, v. 48, n. 3, p. 305-314, 1994.

PICKNETT, R.; BRAY, L.; STENNER, R. *The Chemistry of Cave Waters. The Science of Speleology, Academic Press, New York/London*, p. 213-226, 1976.

REDFIELD, A. C.; KETCHUM, B. H.; RICHARDS, F. A. *The Influence of Organisms on the Composition of Seawater. In: HILL, M. N. (Ed.). The Sea. London: Wiley*, p. 26-77, 1963.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L.G.; TASSINARI, T.C.G. Pré-sal: geologia e exploração. *Revista USP*, N. 95, pp. 33-42, setembro/outubro/novembro, São Paulo. 2012.

ROSA, A., CARVALHO, R.S., XAVIER, J.A.D.: *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

ROUCHY, J.M.; SERVANT, M.; FOURNIER, M.; CAUSSE, C. *Extensive Carbonate Algal Bioherm in Upper Pleistocene Saline Lakers of the Central Altiplano of Bolivia. Sedimentology*, v. 43, n.6, p. 973-993, 1996.

SALLUN FILHO, W. *Geomorfologia e Geoespeleologia do Carste da Serra da Bodoquena, MS. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo*, p. 193, 2005.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Rochas e Minerais Industriais. CETEM 2ª edição, capítulo 16 – Calcário e Dolomítico, 2008.

SÁNEZ, J.; HANSEL, F. A.; VARGAS, L. M. P.; FROEHNER, S.; Guia Prático Para Preparação De Amostras Sedimentares Para a Análise de Ácidos Biliares e Esteróis Fecais por Cromatografia Gasosa - Espectrometria De Massa (GC – MS). Colombo – PR: Embrapa Florestas, 2014.

SANTOS, L. J. C. Utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para o Reconhecimento de Revestimentos Argilosos. Boletim Paranaense de Geociências, Editora UFPR n. 53, p. 35-43, 2003.

SARGENT, J.R.; PARKES R. J.; MUELLER-HARVEY, I.; HENDERSON J. *Lipid biomarkers in marine ecology. In: Sleight MA. Microbes in the sea.* Chichester, United Kingdom, p. 119-138. 1987.

SLOWAKIEWICZ, M.; THOMAS, L.; TUCKER, M. E.; OOI, S. M.; WHITAKER, F. F.; PANCOST, R. *Holocene Intertidal Microbial Mats Of Qatar And Their Implications For Petroleum Source Rock Formation In Carbonate-Siliciclastic-Evaporite Systems. Paper presented at the International Petroleum Technology Conference 2014, IPTC 17400.* Doha. Qatar, 2014.

SMART, M. M.; RADA, R. G.; DONNERMEYER, G. N. *Determination of Total Nitrogen in Sediments and Plants Using Persulfate Digestion. Water research*, v.17, p. 1207-1211, 1983.

SOUZA, J. M. Paleobotânica: O Que Os Fósseis Vegetais Revelam? *Cienc. Cult.*, São Paulo, v. 67, n. 4, p. 27-29, 2015. Disponível em: <http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252015000400011&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 08 de Maio 2018

STAPLIN, F. L. *Sedimentary Organic Matter, Organic Metamorphism and Oil and Gas Occurrence. Canadian Petrol. Geol. Bull*, 1979

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Ed Interciência, 2001.

TISSOT, A.P.; WELTE, D.H. *Petroleum Formation And Occurrence*. Berlin: Springer-Verlag, 1978.

VOLKMAN, J.K.; BARRETT, S.M.; BLACKBURN, S.I.; MANSOUR, M.P.; SIKES, E.L.; GELIN, F. *Microalgal Biomarkers: A Review Of Recent Research Developments*. *Organic Geochemistry*, v.29, p. 1163-1179, 1998.

YAMAMOTO, S.; KAWAMURA, K.; SEKI, S.; MEYERS, P. A.; ZHENG, Y.; ZHOU, W. Paleoenvironmental significance of compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ variations in n-alkanes in the Hongyuan peat sequence from southwest China over the last 13 ka. *Organic Geochemistry*, 41, p.491-497, 2010.

ZHANG, Z.; ZHAO, M.; EGLINTON, G.; LUD, H.; HUANG, C-Y. *Leaf Wax Lipids As Paleovegetational And Paleoenvironmental Proxies For The Chinese Loess Plateau Over The Last 170 kyr*. *Quaternary Science Reviews*, v. 25, 2006.

APÊNDICES

A - CRONOGRAMA

Fases	Descrição	Previsão
Etapa 1	Procedimentos Laboratoriais (Iniciação Científica)	Novembro/2017
Etapa 2	Decisão do tema e formulação da revisão bibliográfica. Definição dos objetivos.	Fevereiro/2018 – Junho/2018
Etapa 3	Alteração no trabalho escrito após correção da banca avaliadora	Junho/2018 - Julho/2018
Etapa 4	Análises restantes: análises elementares, cromatografia, microscopia eletrônica e datação	Julho/2018 – Agosto/2018
Etapa 4	Resultados e discussão	Setembro/2018 a Outubro/2018
Etapa 5	Considerações finais	Novembro/2018

B – Nº, NOME E PESO DE CADA AMOSTRA

Numeração	Amostra	peso (g)
1	Site 5 D300	1,5754
2	Taíka Site 2B	1,5393
3	Taíka Site 1C	1,572
4	Mimosa Site 3 E	1,5381
5	Mimosa Site 1 B+C+D	1,5746
6	Mimosa Site 5	1,5163
7	Mimosa Site C 200	1,556
8	Mimosa Site 4	1,5106
9	Taíka Site 1A	1,5346
10	Mimosa Site 3D	1,5455
11	Taíka Site 1D/2D	1,5316
12	Mimosa Site 3A	1,5616
13	Mimosa Site 3 B	1,5440
14	Mimosa Site 4 J400	1,5701
15	Mimosa Site 2	1,5398
16	Mimosa Site 1A	1,5398
17	Taíka Site 1B	1,5337

C – CONCENTRAÇÃO N – ALCANOS

N-ALCANOS ug/g de solo)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
C10	0	0	0,050759	0,04611	0	0	0	0	0	0	0,068133	0,054295	0	0	0	0	0
C11	0	0	0	0	0,024639	0	0,022787	0	0	0	0	0	0	0,007891	0	0	0
C12	0	0	0	0,023569	0	0	0,047224	0,045694789	0,006643246	0	0,047861	0,025916	0	0,042819	0,007852	0	0
C13	0	0,039324	0,009945	0,013749	0,019367	0	0	0	0	0,040316	0	0,024043	0	0,022929	0,013702	0	0
C14	0,038513	0,020213	0	0	0	0,013082	0,010535	0	0	0,013208	0	0	0,008834	0	0	0	0
C15	0,099523	0	0	0,04611	0	0	0,019111	0	0	0	0,028413	0	0,072123	0,061787	0,055411	0,050663	0,055435
C16	0,008693	0	0	0,020352	0	0	0	0,220955787	0	0	0	0,034725	0,020301	0,01414	0,022666	0,025182	0,007884
C17	0,057855	0,120207	0,036029	0,023569	0,06459	0,080906	0,047224	0,045694789	0,066432461	0,067464	0,047861	0,025916	0,036753	0,064984	0,063274	0,052033	0,078607
C18	2,389154	2,241785	0,763359	0,995151	1,805877	1,296328	0	0	0,983089542	1,82981	0	1,259322	1,102578	0,064775	0,524912	0,706936	0,658111
C19	0	1,017368	0,524856	0,527692	1,526022	0,6041	1,339904	1,277110777	0,602973905	1,35091	0	0	0,734499	0	0	0	0,508711
C20	0	0	0,675163	0,630013	0	0,86428	0,738702	1,408922669	1,378542854	1,194128	0	0,789096	1,305223	0	0,804695	0	0
C21	0	1,327345	0,565107	0,551448	1,041345	0,628783	0,974821	0,953439353	0,610827534	0,831831	0	0,843884	0,850376	0,784014	0	0	0
C22	0	1,223225	0,60761	0,48869	0	0,593861	0	0	0	0	0	0,692529	0,988359	0,815612	1,082392	0,722764	0,698298
C23	0,047214	0,039324	0,009945	0	0,019367	0,023586	0,021526	0	0,027811086	0	0,021953	0	0,018514	0,447548	0,715485	0,676441	0,609804
C24	0	0	0,549532	0,519929	0,752567	0,686926	0,599306	1,060353443	1,712091091	0,774955	0	0,628676	1,10442	0,746544	0	0	0,920239
C25	0	0	0,89781	0,762076	0	0	0	1,646184075	2,727519104	2,220749	0	1,036625	1,36049	0,516755	0,79294	0,699488	0
C26	1,899782	1,214288	0,598415	0,527505	0,779336	0,748177	0,601772	0,93488805	2,332065793	1,017255	1,445715	0,652423	0	0	0	0	0
C27	1,827088	2,809307	1,042394	0,982057	1,766332	2,018542	0,926838	2,125588809	3,597885973	3,663693	0	1,383481	1,54103	0,566798	1,029626	0,837298	0,61478
C28	0	1,133256	0,613145	0,527598	0,767878	0,851024	0,588306	0,888997984	2,172221346	1,015762	0,805922	0,627592	0,616135	0,789882	0	0	0,965905
C29	0	0	1,010493	0,806315	2,35342	3,104605	0,952062	3,022886059	4,68815445	3,590392	1,601955	1,167681	1,280353	0,280641	0	0	0,356346
C30	1,145115	1,106593	0,426528	0,28648	0,639915	0,738944	0,351239	0	0	0	0,457546	0,390508	0,43007	0	0	0	0,744668
C31	0	0	0	0,780034	2,217548	0	0,894692	0	0	0	1,026438	1,155857	1,181794	0	0	0	1,477884
C32	0	0	0,423338	0,335863	0,530001	0,544586	0,419419	0,652517685	0,96830624	0,687265	0	0,474561	0,438176	0	0	0	0,782803
C33	0,98399	0,891451	0	0	0	1,2945	0,613909	0	1,652033929	1,696783	0,794649	0,982922	0	0	0	0	1,268295
C34	2,220384	1,015879	0,462744	0,467366	0,574109	0,523742	0,443031	0	0	0	0	0,533685	0,464427	0	0	0	0,656698
C35	0	0	0,799936	0	0,868869	0,738487	0	0,922195053	0,827033317	0	0,682413	0	0	0	0	0	0
C36	0,581062	0,161319	0	0	0	0,047995	0,055758	0,068542184	0,108102891	0,089183	0,04796	0	0	0	0	0	0

D – CONCENTRAÇÃO ÁCIDOS GRAXOS

ÁCIDOS GRAXOS (ug/g de solo)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
C11:0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,191596	0,342736	0,078246	0	0	0,072789	0
C12:0	0	0	0	0,368498	0,296271	0	0,581869	1,463562	0,276617	3,947245	2,109395	3,115272	1,300848	0,546699	0,394259	0,322243	0,204903
C13:0	0	0	0	0,035283	0	0	0,055463	0,301027	0,005469	0,954622	0,655479	0,489147	0,635369	0	0	0	0
C14:0	0	0	0,002325	0	0	0	0	0,06897	0	0	0,088157	0,223195	0,00149	0	0	0	0
C14:1	0	0,118447	0	1,587532	1,094814	0,493259	0,237221	1,217526	1,348971	0,365221	0,610502	0,65805	0,056413	0	0,045546	0,363979	0
C15:1	0	0	0,056108	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,007836	0,007012	0,266044	0	0
C15:0	0	0,089237	0	0,540701	0,421377	0,245456	0,972844	2,373783	0,409273	0,26504	0,205184	0,160932	0,035145	1,807354	0,101541	0,536928	1,123229
C16:1	0	0	1,199791	0	0,537312	0	0	2,924915	0,102721	1,839325	1,125796	0,358898	0	0	0	0	0
C16:0	0,628589	0,470232	0	0,572569	0,579115	0,645734	0,042146	1,086833	1,009444	0,139929	1,203908	0,178532	0	1,06808	0,318824	0,140311	0,254695
C17:1	0	0	0	0	0	0,005912	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,056283
C17:0	0	0	0	0,483688	0,465034	0,122451	1,207662	2,44774	0,587768	0,576619	0,40827	1,73061	0,055894	0,058103	0,453017	0,597411	0,584523
C18:2	0	0	0	0	0	0	0	0,176118	0	0	0,600728	0,880309	0,160999	0,133584	0,066505	0,513941	0,374058
C18:3	0	0	0	0	0,230985	0	0	0,800835	0,067981	0,479401	1,027483	0,387182	0	1,089956	0,156956	0,027767	0,389731
C18:1	0	0	0,867722	0,112403	0,240179	0	0,235701	1,269107	0,276403	1,296846	1,043177	0,923491	0	0,121919	0,22939	0,282574	0,054858
C18:0	0,056557	0,07104	0	0,15801	0,977085	1,70366	0,74339	1,348282	0,256294	0,085181	1,454355	0,268328	0	0,172024	2,046259	2,027506	2,275873
C20:2	0,158296	0	0,270477	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,059089	0,192825	0,69155	0,008339	0
C20:1	0	0	0	0	0,36884	1,248409	0	0	0,490669	0,953271	2,804216	0	0	0	0	0,372303	0,927242
C20:0	0	0	0	0,26891	0,162701	0,008277	0,809318	2,105472	0,18141	1,015014	6,521776	0	0	0	0	0	0
C21:0	0	0	0,219103	0	0,002012	0	0,050831	0,288143	0	0,76174	0,802906	0	0,010949	0,049013	0	0	0,196927
C22:2	0,403739	0,094073	1,597545	0	0,330964	1,101466	0	0	0,405552	0,480398	0,477251	0	0,706342	0,648912	0,015624	0,120234	0,778464
C22:1	0,785908	0,198958	0	0	0	0,567611	0	0	1,797723	0	0	0	0,033278	0,44037	0,22939	0,308552	0,056995
C22:0	0,412668	0	0	0,547764	0,471158	0,255238	0,371185	0,03931	0,44436	0,216966	0,309161	0,055977	1,057863	0,060923	0,189921	0,079201	0,590122
C23:0	0	0	0,32732	0,159841	0,100828	0,095407	0,336882	1,215632	0,176004	2,038712	2,038361	2,235212	0,214281	0,09348	0,82797	0,585842	0
C24:1	0	0,518281	0,030062	0	0	0	0	0	0	0	0	0,005605	0	0	0	0	0
C24:0	0	0	0	0	0	0	0	1,203835	0	0	0	0,0328	0	0	0	0	0

**E – CLASSIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS QUANTO À
ESTRUTURA**

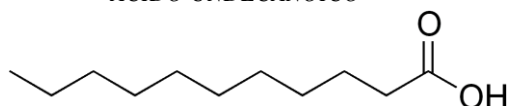
Ácidos Graxos	Fórmula	Estrutura* (CA:B)	Classificação
ÁCIDO UNDECANOICO	$C_{11}H_{22}O_2$	C11:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO DODECANOICO	$C_{12}H_{24}O_2$	C12:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO TRIDECANOICO	$C_{13}H_{26}O_2$	C13:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO TETRADECANOICO	$C_{14}H_{28}O_2$	C14:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO CIS-9 TETRADECENOICO	$C_{14}H_{26}O_2$	C14:1	Ácido Graxo Monoinsaturado
ÁCIDO CIS-10 PENTADECENOICO	$C_{15}H_{28}O_2$	C15:1	Ácido Graxo Monoinsaturado
ÁCIDO PENTADECANOICO	$C_{15}H_{30}O_2$	C15:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO CIS-9-HEXADECENOICO	$C_{16}H_{30}O_2$	C16:1	Ácido Graxo Monoinsaturado
ÁCIDO HEXADECANOICO	$C_{16}H_{32}O_2$	C16:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO CIS-10 HEPTADECENOICO	$C_{17}H_{32}O_2$	C17:1	Ácido Graxo Monoinsaturado
ÁCIDO HEPTADECANOICO	$C_{17}H_{34}O_2$	C17:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO LINOLEICO	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:2	Ácido Graxo Poli-insaturado
ÁCIDO CIS-6,9,12 OCTAETRIENOICO	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:3	Ácido Graxo Poli-insaturado
ÁCIDO OLEICO	$C_{18}H_{34}O_2$	C18:1	Ácido Graxo Monoinsaturado
ÁCIDO OCTADECANOICO (ESTEARICO)	$C_{18}H_{36}O_2$	C18:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO CIS-11,14-EICOSADIENOICO	$C_{20}H_{32}O_2$	C20:2	Ácido Graxo Poli-insaturado
ÁCIDO CIS 11-ECOSENOICO	$C_{20}H_{38}O_2$	C20:1	Ácido Graxo Monoinsaturado
ÁCIDO EICOSANOICO	$C_{20}H_{40}O_2$	C20:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO HENECOSANOICO	$C_{21}H_{42}O_2$	C21:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO CIS-13,16-DOCOSADIENOICO	$C_{22}H_{40}O_2$	C22:2	Ácido Graxo Poli-insaturado
ÁCIDO ERUCICO	$C_{22}H_{42}O_2$	C22:1	Ácido Graxo Monoinsaturado
ÁCIDO DOCOSANOICO	$C_{22}H_{44}O_2$	C22:0	Ácido Graxo Saturado
ÁCIDO TRICOSANOICO	$C_{23}H_{46}O_2$	C23:0	Ácido Graxo Saturado

ÁCIDO CIS 15-TETRACOSENOICO	$C_{24}H_{46}O_2$	C24:1	Ácido Graxo Monoinsaturado
ÁCIDO TETRACOSANOICO	$C_{24}H_{48}O_2$	C24:0	Ácido Graxo Saturado

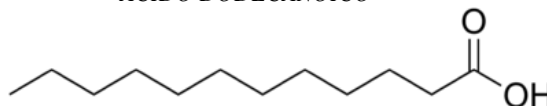
* CA:B, A = n° de carbono e B número de ligações duplas.

F – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS GRAXOS

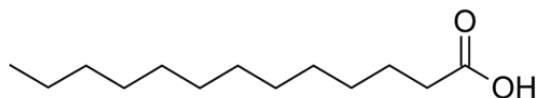
ÁCIDO UNDECANOICO



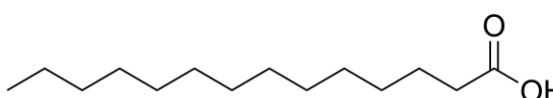
ÁCIDO DODECANOICO



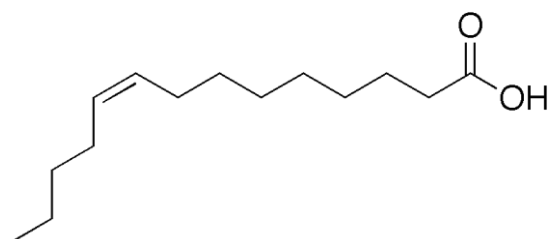
ÁCIDO TRIDECANOICO



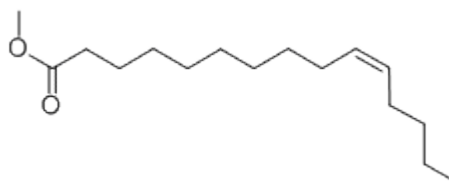
ÁCIDO TETRADECANOICO



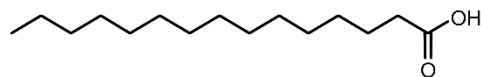
ÁCIDO CIS-9 TETRADECENOICO



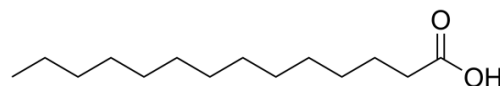
ÁCIDO CIS-10 PENTADECENOICO



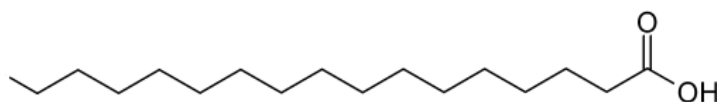
ÁCIDO PENTADECANOICO
HEXADECANOICO

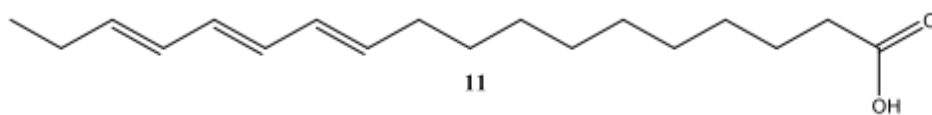
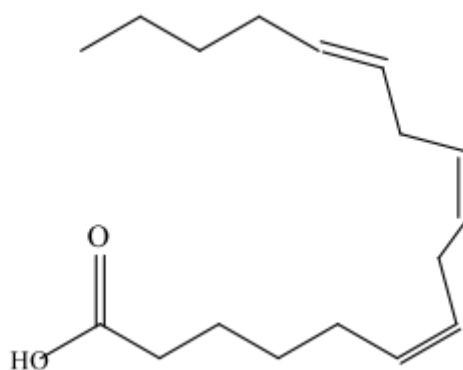
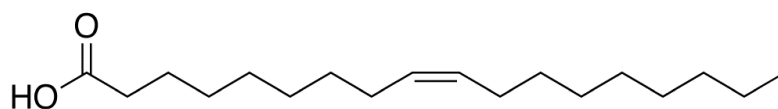
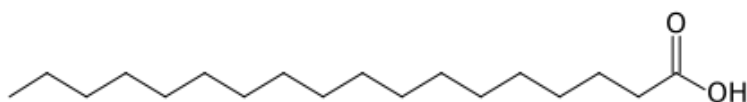
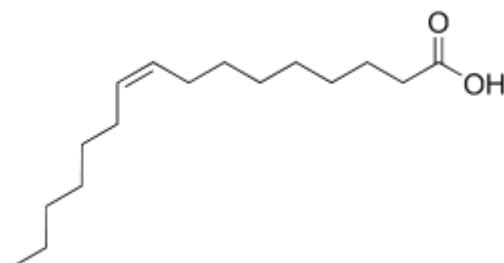


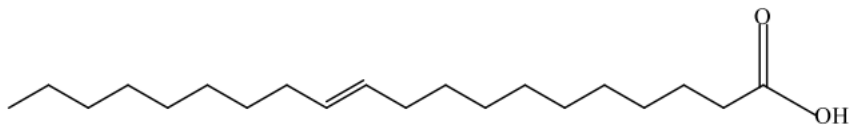
ÁCIDO



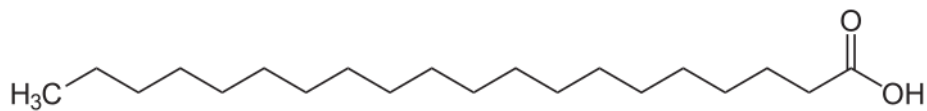
ÁCIDO HEPTADECANOICO



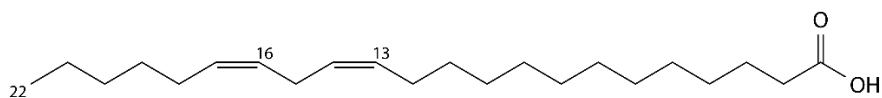
ÁCIDO LINOLEICO*ÁCIDO CIS-6,9,12 OCTADETRIENOICO**ÁCIDO OLEICO**ÁCIDO OCTADECANOICO**ÁCIDO CIS-9-HEXADECENOICO**ÁCIDO CIS 11-ECOSENOICO*



ÁCIDO EICOSANOICO

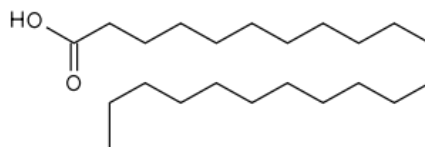
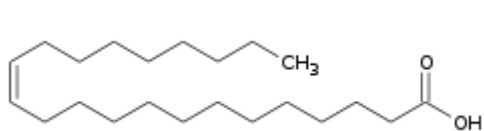


ÁCIDO CIS-13,16-DOCOSADIENOICO

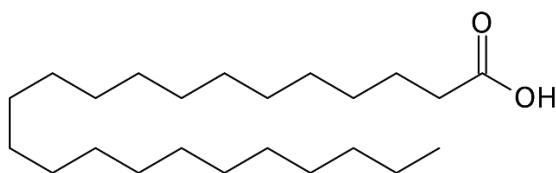


ÁCIDO ERUCICO

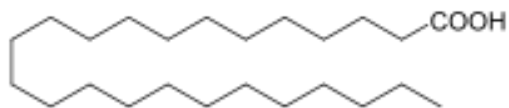
ÁCIDO DOCOSANOICO



ÁCIDO TRICOSANOICO



ÁCIDO TETRACOSANOICO



ÁCIDO CIS 15-TETRACOSENOICO

