

Composição da matéria orgânica lacustre como ferramenta na reconstrução paleoambiental na Lagoa do Caçó, Maranhão, Brasil

Renata Zocatelli^{a,*}
Marcelo Bernardes^b
Bruno Turcq^c
Renato Campello Cordeiro^b
Ana Luiza Albuquerque^b
Abdelfettha Sifeddine^{b,c}
Jérémy Jacob^a
Mohammed Boussafir^a

^aInstitut des Sciences de la Terre d'Orléans,
Université d'Orléans,
BRGM, UMR 7237 do CNRS/INSU,
1A rue de la Férollerie, 45071
Orléans Cedex 2, França.

^bUniversidade Federal Fluminense,
Morro do Valonguinho s/n,
Departamento de Geoquímica,
Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

^cInstitut de Recherche pour le Développement - IRD,
32, Avenue Henri Varagnat,
93143 Bondy Cedex, France.

(✉) Autor correspondente:
Renata Zocatelli
e-mail: renata.zocatelli@cnrs-orleans.fr

Resumo

Este estudo teve como objetivo avaliar a composição da matéria orgânica (MO) através de análises elementares, isotópicas e moleculares em dois testemunhos coletados na Lagoa do Caçó que registram os últimos 20.000 cal yrs BP e testar o potencial de ferramentas da geoquímica molecular no estudo paleoambiental. A Lagoa do Caçó é localizada no Maranhão numa área influenciada pelo deslocamento sazonal da zona de convergência intertropical (ZCIT). Os resultados e interpretações obtidos a partir da geoquímica orgânica durante o tardi-glacial evidenciaram a importância da abordagem multiparamétrica e corroboram os trabalhos prévios validando o uso dos fenóis da lignina e dos pigmentos sedimentares como ferramentas na interpretação paleoambiental em zona tropical. Foi possível identificar três diferentes Fases holocênicas jamais mostradas em trabalhos precedentes destacando o potencial destes biomarcadores.

Palavras-chave: Holoceno, biomarcadores orgânicos, Rock-Eval, mudanças paleoambientais.

Abstract

The aims of this study was to evaluate by elemental, isotopic and molecular analyses of the organic matter (OM) composition in two cores collected at Lagoa do Caçó covering the last 20,000 years and to test the potential of organic geochemistry in palaeoenvironmental studies. The Lagoa do Caçó is located in the coastal region of Maranhão state, where climate is directly influenced by seasonal displacement of intertropical convergence zone (ITCZ). The results and interpretations obtained from organic geochemistry data during the last 20,000 cal yrs BP to the beginning of Holocene corroborate previous studies validating the use of organic geochemical as a paleoenvironmental tool in the interpretation of this tropical area. From Rock-Eval, lignin and sedimentary pigments analyses, it was possible for the first time to identify three different phases never shown in previous work highlighting the pertinence of these biomarkers in the interpretation of the OM sedimentary records.

Keywords: Holocene, organic biomarkers, Rock-Eval, paleoenvironment changes.

1. Introdução

A matéria orgânica (MO) presente em sedimentos lacustres registra informações sobre a origem, transporte e sobre os processos ocorridos na coluna d'água. Quantidades consideráveis de MO de origem terrestre podem ser transportadas da bacia de drenagem para os lagos (Hedges et al. 1988a), porém em termos de percentual pode representar uma baixa proporção do material sedimentado. A MO lacustre é constituída de uma mistura complexa de moléculas como lipídios, carboidratos e diversos outros compostos proveniente de tecidos de organismos vivos principalmente de restos vegetais, presentes no lago e em sua bacia de drenagem (Meyers & Ishiwatari 1995). Para investigações locais de paleovegetações e reconstrução de paleoclimas diversos proxies tem sido utilizados: pólen, isótopos de carbono, nitrogênio e oxigênio, biomarcadores orgânicos, etc (e.g. Ertel et al. 1984, Meyers 1994, Hu et al. 1999, Filley et al. 2001). Estes traçadores devem ser avaliados em conjunto respeitando sempre os limites temporais e/ou espaciais de cada traçador, possibilitando uma melhor compreensão das mudanças paleoambientais. Análises de pólen encontram algumas dificuldades devido a grande heterogeneidade de vegetais e na separação entre fontes locais e regionais (Leopold et al. 1982). No caso dos isótopos de carbono, a pequena escala de valores pode ser uma desvantagem para a identificação de mudanças de cobertura vegetal em regiões tropicais (Tareq et al. 2004). Por este motivo biomarcadores moleculares podem ser úteis por fornecerem respostas sobre a origem e estado de preservação da MO.

Em lagos onde a presença de vegetais aquáticos é de-

2. Área de estudo

A Lagoa do Caçó está situada no estado do Maranhão (2° 58'N, 43° 25'W; Figura 1). É uma lagoa formada durante o Pleistoceno por um antigo tributário barrado por uma geração de dunas mais recentes com orientação NE-SW (Sifeddine et al. 2003). A lagoa possui 5 Km de extensão por 0,2 ~ 0,5Km de largura, com profundidade máxima de 12 metros na estação chuvosa. O clima da região é o tropical com estação seca no inverno Aw, segundo a classificação climática de Köppen. O período chuvoso se estende de dezembro a junho e os meses de seca de julho a novembro. Segundo Nimer (1972) a temperatura média anual é de 26 ~ 28°C com máxima de 36°C podendo atingir 40 °C e mínima de 16°C. A precipitação atualmente varia de 1500 ~ 1700 mm/ano e é regida pela sazonalidade da ZCIT que ao se deslocar para o norte causa seca na região e ao se deslocar ao sul provoca chuvas. O vento é intenso e predominantemente em direção Nordeste podendo chegar até a 70 Km/h nos meses de setembro e outubro (NEMRH 2004).

A vegetação no entorno da lagoa é formada por um mosaico de cerrado com diversos tipos de coberturas campestres e savana arbórea resultado da complexidade de processos cli-

3. Amostragem

Este trabalho se focaliza nos resultados obtidos a partir de dois testemunhos retirados na porção Nordeste

envolvida o uso da lignina como biomarcador pode ser de grande utilidade. A lignina é uma macromolécula estável e abundante, encontrada em plantas vasculares e ausente em outros organismos vivos (Ertel et al. 1984). Perfis verticais de lignina em sedimentos de lagos podem trazer informações sobre mudança da vegetação da bacia de drenagem. A variação da quantidade de lignina estocada e sua preservação podem indicar a oscilação do nível da coluna d'água. Entretanto, poucos estudos tem utilizado perfis verticais de lignina em lagos tropicais (e.g. Hedges et al. 1988a, Dittmar et al 2001, Tareq et al. 2004).

A Lagoa do Caçó, situada no estado do Maranhão, está localizada no limite sul do deslocamento sazonal atual da ZCIT. Outros estudos foram desenvolvidos no Caçó: Jacob et al. (2004) e Sifeddine et al. (2003) descreveram a variabilidade climática regional durante o tardi-glacial. Jacob et al. (2004) realizou análises de Rock-Eval (RE) e palinofácies no testemunho MA98-3 coletado na porção sudeste da lagoa. Sifeddine et al. (2003) utilizou os mesmos testemunhos que serão apresentados neste trabalho (MA97-1 e MA97-3) localizados na porção nordeste da lagoa e abordou as mudanças paleoclimáticas a partir da mineralogia e de dados de pólen se apoiando principalmente nos dados do testemunho central (MA97-1). Nosso trabalho tem um duplo objetivo: 1) avaliar o potencial de biomarcadores moleculares como os fenóis da lignina e os derivados de pigmentos sedimentares na caracterização da MO quanto suas principais fontes e estado de preservação e 2) caracterizar eventos paleoambientais ocorridos na região da Lagoa do Caçó não evidenciados pelos estudos precedentes.

máticos, físicos e biogeográficos. As coberturas vegetais mais significativas e associações de espécies vegetais características foram relatadas por Ledru et al. (2002) como a faixa de campos úmidos, com áreas paludosas, formação de turfa com grande concentração de Cyperaceae, Orchidaceae, Eriocaulaceae no entorno da lagoa. A vegetação aquática é diversificada com a ocorrência de macrófitas, principalmente *Nymphaea*, *Cabomba* e *Montrichardia*.

Segundo Sifeddine et al. (2011) a lagoa é polimítica e oligotrófica. Hoje, a lagoa se encontra dividida em duas zonas ecológicas: 1) zona marginal: denso banco de macrófitas vasculares emersas que a partir de 1.0 m de coluna d'água são substituídas por macrófitas de folhas flutuantes e submersas (*Nymphaea ssp.* e *Cabomba ssp.*) que crescem ao mesmo tempo e são cobertas por epífitons. A partir de 2.0 m de profundidade a *Eleocharis* passa a ser dominante até aproximadamente 4.0m de coluna d'água. 2) zona lacustre: zona aberta, com ausência de colonização bética (Fig.1). Na zona marginal (1) um gradiente de grupos ecológicos não é observado pois fatores como turbidez e vento favorecem o crescimento de macrófitas de folhas flutuantes e submersas ao mesmo tempo.

da Lagoa do Caçó: MA97-1 (centro) e MA97-3 (margem). Os respectivos locais de coleta foram escolhidos a partir

de 24 perfis sísmicos (fonte acústica de 200-KHz, modelo SH-20, Numazu, frequência de 3.5 MHz) como descrito por Sifeddine et al. (2003). MA97-1 e MA97-3 foram coletados com auxílio de um vibro testemunhador (Martin et al. 1995) e seccionados em sub-amostras de 2 cm ou

1 cm quando observadas desigualdades de coloração ou textura. Sub-amostras foram secas à 40°C, maceradas e analisadas. Também foram coletadas amostras da vegetação de margem como: *Nymphaea sp.*, *Eleocharis sp.* e *Cabomba sp.*

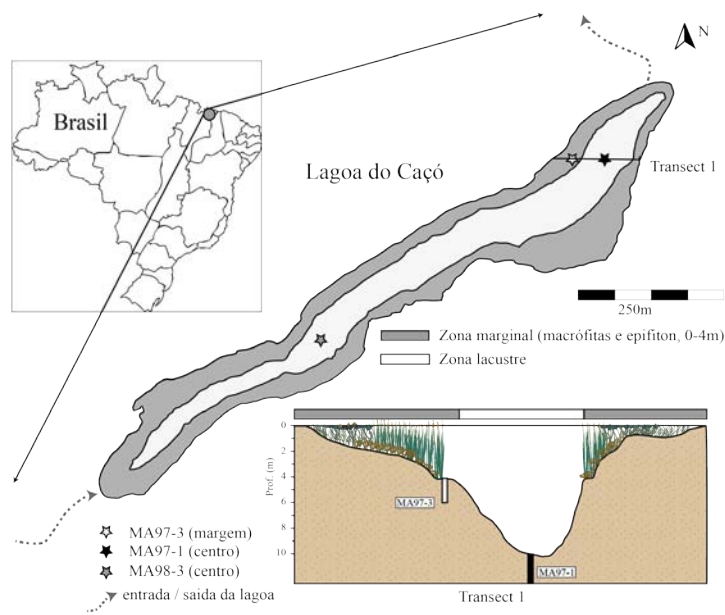


Figura 1
Localização da Lagoa do Caçó, da zonação ecológica do Transect 1e dos pontos de coleta dos testemunhos MA97-1 e MA97-3 abordados neste estudo e por Sifeddine et al (2003) e do testemunho MA98-3 abordado por Jacob et al (2004).

Descrição litológica e datação dos testemunhos

Litologia, datação e modelo de idade dos testemunhos MA97-1 e MA97-3 foram mostrados por Sifeddine et al (2003). Os modelos de idade foram calculados a partir de dados de ^{14}C de 15 amostras do testemunho MA97-1 e 6 amostras do MA97-3. Idades de ^{14}C mais jovens que 18.000 anos foram calibradas utilizando o programa CA-

LIB 4.2 (Stuiver et al. 1998). 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 . A Tabela 1 mostra dados de litologia e os dados de radiocarbono dos testemunhos MA97-1 e MA97-3.

TOC, razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$

Carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio foram medidos em um auto analisador CHN (perkin Elmer) no Laboratoire des Formations Superficielles do IRD em Bondy, França. Análises isotópicas foram realizadas em aproximadamente 1.0 mg de carbono em espectrômetro de massa Finnigan Delta-E (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) no laboratório de Isótopos Ambientais da Universidade de

Waterloo – Canadá. Foram feitas triplicatas e o valor apresentado é a média dos valores. A precisão analítica (desvio padrão das medidas do padrão interno) foi de 0.06‰ para os isótopos de carbono. Para os vegetais as análises elementares (carbono e nitrogênio) e dos isótopos de carbono (^{13}C) foram realizadas no laboratório de Ecologia do CENA-USP em aparelho idêntico.

Pigmentos sedimentares (SPDU)

Derivados de pigmentos sedimentares foram extraídos com acetona (90%) e medidos a 667 nm em espectrofotômetro Perkin Elmer conforme descrito por Cordeiro et al. (2011). Os resultados foram expressos em unidades arbitrárias (absorbância por grama de MO), onde uma unidade é igual a

absorbância de uma célula de 1.0 x 10 cm, dissolvido em 100 ml de solvente (Sanger & Gorham 1972 e Swain 1985). A precisão analítica foi de 10% (n=40). SPDU registram a paleoprodutividade de ecossistemas lacustres (Gorham et al. 1974, Guilizzoni et al. 1983, Swain 1985).

Pirolise de Rock-Eval (RE)

Entre 60 e 100 mg de sedimento do testemunho MA97-1 foram utilizados para as análises de Rock-Eval em um aparelho Rock-Eval6 Turbo. A programação descrita por Jacob et al. (2004) e Zocatelli et al. (2012) é brevemente apresentada a seguir: 1) Forno de pirólise: ocorre na presença de N_2 , 2 min à 200 °C, com rampa de temperatura de 30 °C/min até 650

°C por 3 minutos. 2) Forno de oxidação: ocorre na presença de oxigênio começando com uma isoterma de 400 °C seguido por um aumento de 30 °C/min até temperatura de 850 °C e mantida por 5 minutos. Os parâmetros de Rock-Eval abordados neste estudo são: (i) Índice de Hidrogênio (IH, em mgHC.gTOC $^{-1}$ - quantidade de hidrocarbonetos produzidos durante

a pirólise normalizado pelo valor de TOC) e (ii) Índice de Oxigênio (IO, em $\text{mgO}_2 \cdot \text{g TOC}^{-1}$ - quantidade de oxigênio

contida na MO liberado durante a pirólise e normalizado pelo valor de TOC (Espitalié et al. 1985a e b, Lafargue et al. 1998).

Testemunhos	Prof. (cm)	Idade Yrs ^{14}C BP	Idades interpoladas	Litologia	
MA 97-1	Unidade IV topo - 1.5 m	18-23	3060±50	3260	Argila orgânica escura
		31-32	3780±50	4142;4104;4097	
		40-45	5000±60	5741	
		48-49	5584±78	6400, 6369, 6345, 6322, 6318	
		68-70	6010±50	6857	
		95-100	7600±50	8368	
		118-120	9040±95	9989	
	135-140	9720±50	10957		
	Unidade III 1.5 - 2.10 m	172-174.5	10880±50	12804	argila orgânica clara
		178-180	11605±120	13527	
		200-202	12930±90	14858	
	Unidade II 2.10 - 2.47 m	215-218	12930±90	15325	Argila orgânica clara
		241-242	13880±155	16647	
Unidade I 2.47 - 3.10 m	259-260	15400±180	18316	argila orgânica com areia	
	275-277.5	15870±60	18752		
MA 97-3	Unidade Vb topo - 0.7 m	20-21	3172±64	3374	argila orgânica
		42-46	5656±79	4811, 4761, 4690, 4675, 4646	
	Unidade IVa 0.70 - 0.89 m	81-82	5656±79	6417	silte-argila orgânica
	Unidade III 0.89 - 1.19 m				argila orgânica com fibras vegetais
	Unidade II 1.19 - 1.5 m	120-121	12521±164	14678	argila orgânica
		134-138	12900±60	15276	
		149-151	13899±188	16670	
	Unidade I 1.5 - 1.75 m				areia

Tabela 1
Dados de radiocarbono e litologia dos testemunhos MA97-1 e MA97-3 da Lagoa do Caçó (retirado e adaptado de Sifeddine et al. 2003).

Extração e análise da Lignina (λ)

Análise da lignina foram realizadas a partir da metodologia desenvolvida por Hedges & Ertel (1982) e ligeiramente modificada conforme Zocattelli et al. (2011). De 100 a 300 mg de sedimento foram oxidadas em solução de $\text{CuO}:\text{NaOH}$ em atmosfera inerte (N_2) durante 3h à 170 °C. Em seguida, as amostras foram acidificadas a pH 1 (HCl 6M) e extraídas por três vezes em éter-dietílico. Os extratos foram eluídos em coluna de Na_2SO_4 e secos com N_2 . Etil vanilina foi utilizada como padrão interno. As amostras foram sililadas (piridina e BSTFA (3:1), aquecidas à 70 °C durante 1h), injetadas em cromatógrafo à gás HP 6890, modo splitless, coluna capilar DB-1 (J&W Scientific) e quantificados em detecção por ionização à chama. Identificações de todos os picos foram confirmadas através de padrões comerciais (Merck). Onze fenóis da lignina foram quantificados utilizando o programa Cerity HP. A concentração de lignina (λ) foi normalizada pelo teor de carbono orgânico (OC) e expressa em mg por 100 mg de OC ($\text{mg} \cdot 100\text{mgOC}^{-1}$). Análises foram realizadas em duplicata e a precisão analítica do método foi de 5% (n=10).

A oxidação da lignina à partir do CuO forma os seguintes grupos de fenóis: vanilil (V), siringil (S), cinamil (C) e p-Hidroxifenol (P). Os grupos V, S e P são fenóis

que possuem os grupamentos funcionais aldeído, cetona e ácido enquanto o grupo C é composto de dois ácidos (p-coumárico e ferúlico). Os compostos e suas razões podem ser utilizados como indicadores da origem e decomposição da lignina (Thevenot et al. 2010). A soma dos grupos V, S e C ($\lambda = \text{V} + \text{S} + \text{C}$) é proporcional a quantidade de lignina e é um indicador da MO sedimentar de origem terrestre (Hedges and Mann 1979). p-Hidroxifenóis (P) são excluídos do cálculo de λ pois são também encontrados em outros materiais não lignificados como ácidos aromáticos e aminoácidos (Hedges et al. 1988a, Dittmar & Lara 2001). Altos valores de S/V indicam forte contribuição de angiospermas lenhosas e altos valores de C/V indicam forte contribuição para a MO sedimentar do material não lenhoso (foliar). Hedges et al. (1988b) mostraram que a razão entre os monômeros ácido e aldeído da vanilina (Ad/Al)_v, reflete o grau de oxidação do material lignocelulósico degradado a partir da ação de fungos (white-rot fungi, Hedges et al. 1982, Ertel & Hedges 1984, Ertel et al. 1986). Por este motivo (Ad/Al)_v é usado como um indicador diagenético da MO lignocelulósica (Hedges et al. 1988a), valores maiores que 0.4 indicam o início da degradação (Hedges et al. 1988b, Ertel & Hedges 1984, Dittmar & Lara 2001).

4. Resultados

Fontes de MO – vegetais

As macrófitas apresentaram valores isotópicos típicos de plantas C3, entre -24.6 e -26.9‰ (Tabela 2). *Eleocharis* apresentou os maiores valores de λ (7.9 mg.100mg CO⁻¹) dentre os vegetais coletados por apresentar maior composição lenhosa que os demais. A macrófita *Nymphaea sp.* apresentou maior biomassa foliar e maior distribuição de compostos do grupo C e por consequência maior valor de

C/V que S/V em relação às outras macrófitas. Alguns valores de TOC e λ dos vegetais analisados neste trabalho apresentaram valores próximos de trabalhos prévios, válidos para os grupos de angiospermas lenhosas ou foliares (i.e. Hedges et al. 1986, Cotrim da Cunha et al. 2001, Bernardes et al. 2004). Perifiton e fitoplâncton não apresentaram valores de lignina pois não são vascularizados.

Tabela 2

Valores de TOC (%), razão C/N, isótopos do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e total de fenóis oriundos da lignina (λ) dos vegetais analisados na Lagoa do Caçó.

Vegetais	TOC (%)	C/N (atomic)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	λ (mg.100mg ⁻¹ OC)	C/V	S/V
fitoplâncton	4	9	-31.0	nd	0.0	0.0
periphyton	27.0	13.6	-27.1	nd	0.0	0.0
<i>nymphaea sp.</i>	39.8	22.0	-24.6	3.5	2.9	0.6
<i>cabomba sp.</i>	29.5	14.5	-26.9	2.1	1.5	0.3
<i>eleocharis sp.</i>	41.7	64.0	-26.3	7.9	2.2	1.2

Descrição das Unidades dos Testemunhos

Sifeddine et al (2003) descreveram as unidades dos testemunhos estudados de acordo com a litológica, taxa de sedimentação, mineralogia (MA97-1) e teor de carbono (MA97-

3). No intuito de melhor comparar os dados produzidos entre os estudos serão respeitadas as unidades pré-estabelecidas por Sifeddine et al (2003) como mostra a Tabela 3.

Tabela 3

Unidades pré-estabelecidas dos testemunhos MA97-1 e MA97-3 por Sifeddine et al. (2003).

Testemunhos	Unidades	
MA 97-1	Unidade IV 1.5 m - topo	11.500 cal yrs BP - presente
	Unidade III 2.10 - 1.5 m	14.900 - 11.500 cal yrs BP
	Unidade II 2.47 - 2.10 m	14.900 - 17.400 cal yrs BP
	Unidade I 3.10 - 2.47 m	17.400 - 21.000 cal yrs BP
MA 97-3	Unidade IV 0.98 - 0.70 m	12.900 cal yrs BP- presente
	Unidade III 1.19 - 0.98 m	14.200 - 12.900 cal yrs BP
	Unidade II 1.5 - 1.19 m	16.670 - 14.200 cal yrs BP
	Unidade I 1.75 - 1.5 m	17.000 - 16.670 cal yrs BP

Composição Elementar, Isotópica e Derivados de Pigmentos Sedimentar

No testemunho MA97-1, a unidade I (UI) foi caracterizada por seus baixos valores de TOC (\bar{x} = 4.0%, SD = 0.7%). Unidades II e III (UII e UIII) apresentaram aumento de TOC com valores de média de 6.9 e 10.5% (SD = 1.3%, e SD = 1.0%, respectivamente, Figura 2a). Na unidade IV (UIV) o valor médio de TOC é igual da unidade precedente (\bar{x} = 10.5%, SD = 1.2%). A razão C/N apresenta altos valores em todas as unidades, porém maior variabilidade durante as UI, UII e UIII (\bar{x} = 21.1, 21.3 e 22, respectivamente). Somente uma amostra na UI foi analisada em $\delta^{13}\text{C}$ e apresentou valor de -26.9‰ (18.300 cal Yrs BP, Figura 2b). UII apresentou valores mais negativos (\bar{x} = -30.6 ‰, SD = 0.5‰) que o valor da base do testemunho. Durante a UIII os valores de $\delta^{13}\text{C}$ continuam a diminuir em direção do topo e se mostram

estáveis (\bar{x} = -32.1‰, SD = 0.2‰). A UIV possui valores mais positivos de $\delta^{13}\text{C}$, com média de -28.6‰.

No testemunho MA97-3, UI apresentou baixos valores de TOC (\bar{x} = 0.4%, SD = 0.1%) e valores variáveis de C/N (entre 13.2 e 27.2, \bar{x} = 18%, SD = 3.2%). Na UII os valores de TOC apresentam valor médio de 3.8%, os valores de C/N são estáveis e os maiores do MA97-3 (\bar{x} = 27.4%, SD = 1.0%, Figura 3a). Durante UIII os valores de TOC atingem seu máximo (27%) em aproximadamente 13.000 cal yrs BP. Enquanto isso os valores de C/N diminuem em direção ao topo (\bar{x} = 20.6, SD = 1.2). Depois da volta da sedimentação lacustre na UIV os teores de TOC são mais baixos (\bar{x} = 9.9%, SD = 0.9%) e C/N são próximos (20.6 e 21.4, respectivamente). O valor médio de TOC é o mesmo em UV e

UIV e os valores de C/N são ligeiramente mais baixos em UV ($\bar{x} = 9.9\%$ e $\bar{x} = 18.8\%$, respectivamente). O valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ durante UII foi de -26.5‰ , SD = 0.7‰ (Figura 3b).

UIII apresentou menor média do testemunho seguido pela UIV ($\bar{x} = -29.7\text{‰}$, SD = 0.6‰ e $\bar{x} = -26.8\text{‰}$, SD = 0.5‰ , respectivamente).

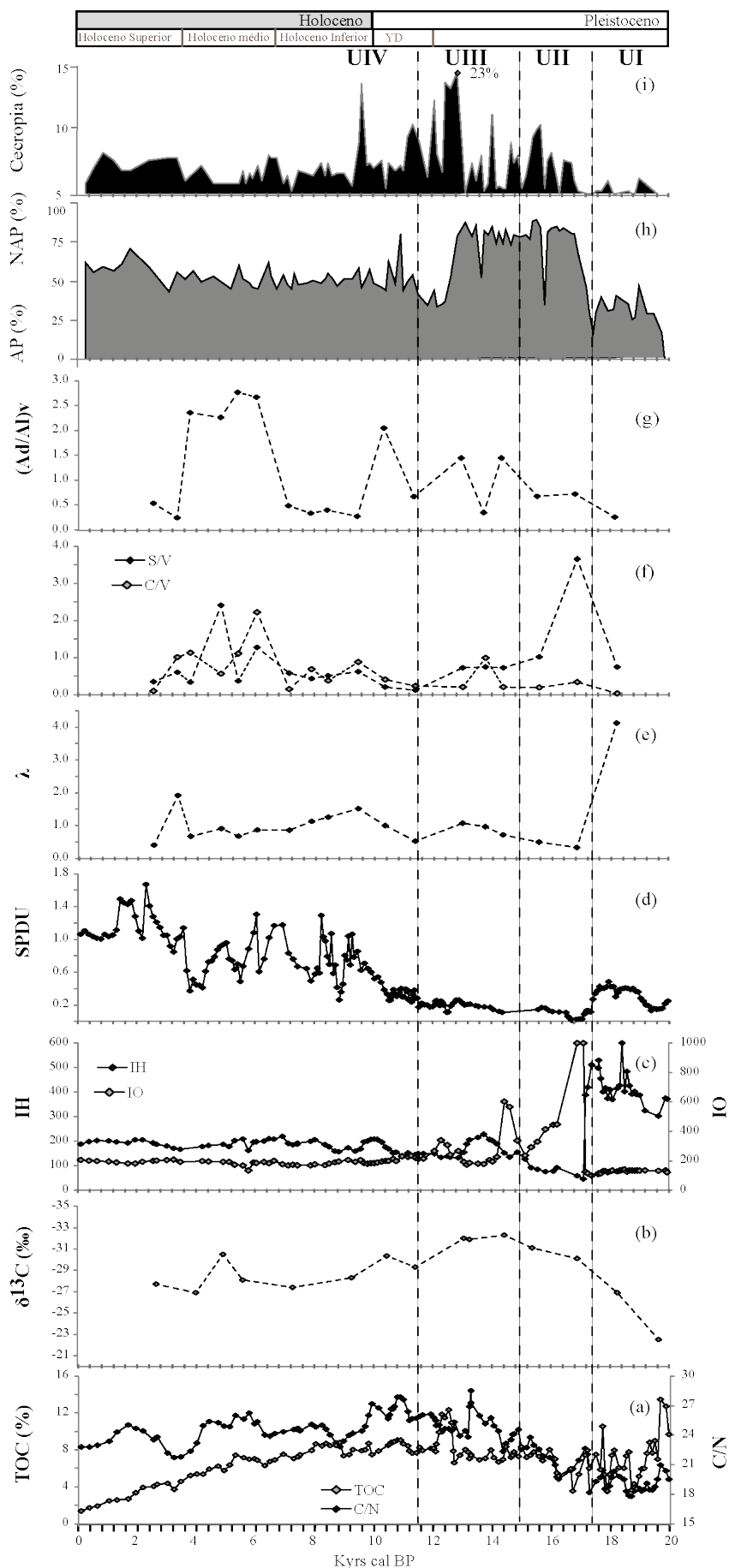


Figura 2
 Perfil vertical do testemunho MA97-1: teores de carbono orgânico (TOC), razão C/N, isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), parâmetros de Rock-Eval (IO e IH), derivados de pigmentos sedimentares (SPDU) e análises dos fenóis da lignina. Razões AP(%), NAP(%) e porcentagem cecrópias(%) do cortege polínico (descritos por Sifeddine et al. 2003).

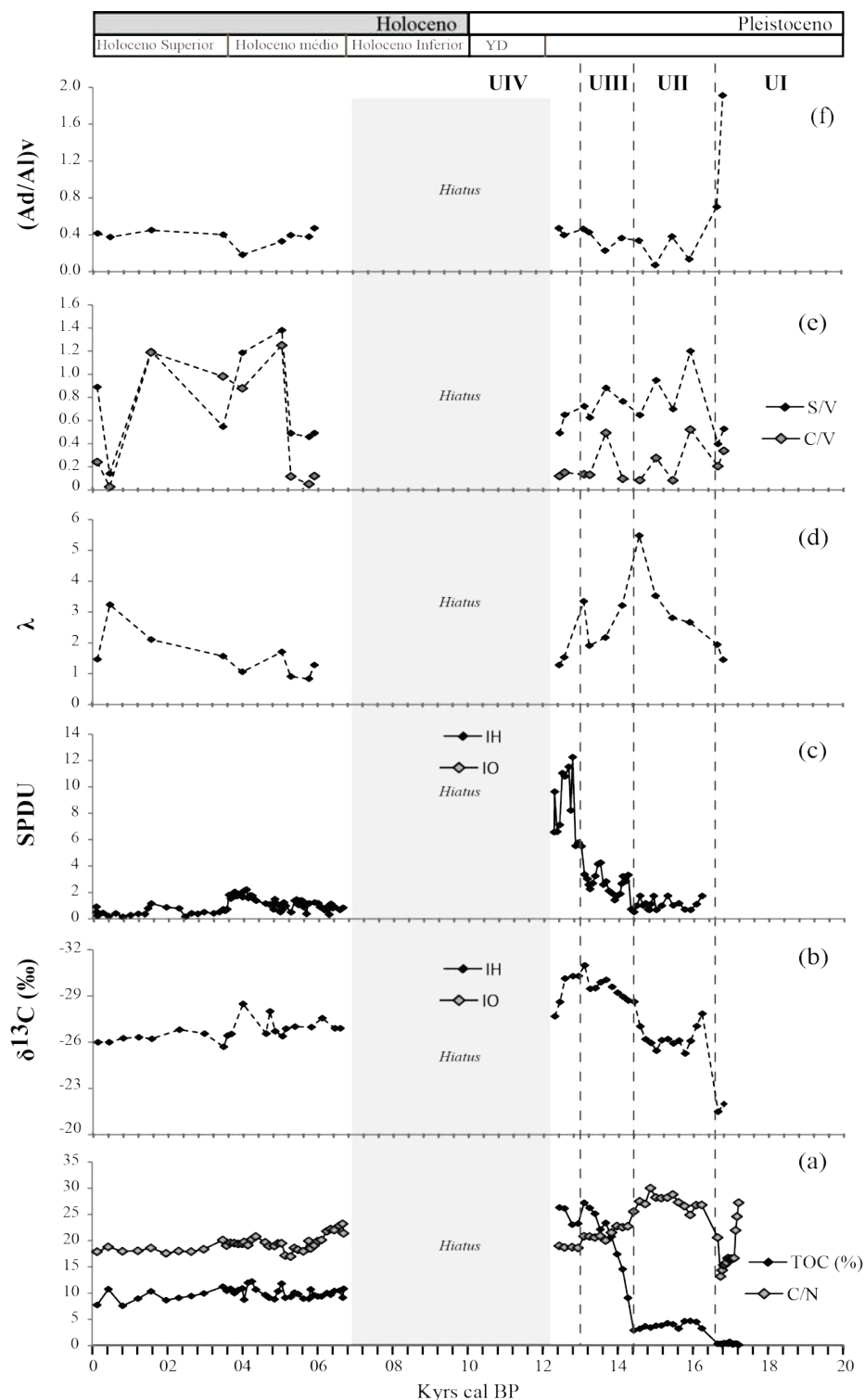


Figura 3
 Perfil vertical do testemunho MA97-3: teores de carbono orgânico (TOC), razão C/N, isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), derivados de pigmentos sedimentares (SPDU) e análises dos fenóis da lignina (λ). Unidades foram previamente descritas por Sifeddine et al. (2003).

Os valores de derivados de pigmentos sedimentar (SPDU) variaram no testemunho central, MA97-1 entre 0.01 e 1.67 (Figura 2c). Na UI (anterior à 17.400 cal yrs BP) SPDU variou entre 0.12 e 0.48. UII apresentou os menores valores SPDU ($\bar{x} = 0.08$, $SD = 0.05$). Na UIII os valores SPDU aumentam em direção do topo do testemunho (de 0.11 a 0.21). UIV apresentou os maiores valores SPDU de todo o perfil e forte variabilidade ($\bar{x} = 0.72$, $SD = 0.30$). No testemunho marginal MA97-3 os valores variaram de 0.1 a 12.3 (Figura 3c). Na UII valores variaram de 0.51 a 1.73 e apresentam como na UIII uma tendência de aumento em

direção ao topo do testemunho. Durante a UIV a variação dos valores de SPDU permitiu a identificação de três sub-unidades: IVa (12.900 – 12.300 cal yrs BP) apresentou forte aumento entre 12.900 e 12.500 cal yrs BP (média de 9.9) seguido de leve diminuição dos valores até a interrupção da sedimentação. A sub-unidade IVb (6700 – 6635 cal yrs BP) marcada pela volta da sedimentação lacustre e baixos valores SPDU em relação às unidades precedentes ($\bar{x} = 1.22$, $SD = 0.38$) e a sub-unidade IVc (3635 cal yrs BP até o presente) que apresentou os valores mais baixos de SPDU de todo o testemunho ($\bar{x} = 0.51$, $SD = 0.21$).

Pirólise de Rock-Eval (RE) e Fenóis da Lignina (λ)

A análise de RE foi feita apenas no testemunho central, MA97-1. UI (até 17.400 cal yrs BP) foi caracterizada por altos valores de IH (302 a 601 mg HC.gTOC⁻¹) e baixos valores de OI (100 a 141 mgO₂.g TOC⁻¹, Figura 2c). UII (17.400 a 14.900 cal yrs BP) apresentou diminuição dos valores de IH (46 a 388 mg HC.gTOC⁻¹). Valores extremamente altos de IO (≥ 600 mgO₂.g TOC⁻¹) foram encontrados em alguns níveis da UII, coincidindo com as amostras que apresentam altos valores de carbonato (entre 2 e 4%, dados não publicados). Segundo o sinal do pico S2 do RE este material é formado pela deposição de siderita. UIII (14.900 a 12.000 cal yrs BP) apresentou valores mais estáveis de IH e IO variando entre 132 a 171 mgHC.gTOC⁻¹ e de 173 e 275 mgO₂.gTOC⁻¹, respectivamente. UIV (12.000 cal yrs BP até o presente) apresentou os valores mais estáveis do perfil de IH (\bar{x} = 183 mgHC.gTOC⁻¹, SD = 17 mgHC.gTOC⁻¹), e valores de IO entre 134 e 235 mgO₂.gTOC⁻¹ (SD = 13 mgO₂.gTOC⁻¹).

Análises de lignina foram realizadas no testemunho da margem e do centro. UI do testemunho MA97-1 (até 17.400 cal yrs BP) é caracterizada pelo alto teor de λ (4.1 mg.100mgOC⁻¹) e de S/V (0.7, Figura 2e, f, g). Na UII (17.400-14.900 cal anos AP) os valores de λ diminuem em relação à unidade anterior (\bar{x} = 0.44 mg.100mgOC⁻¹) e S/V aumenta porém com tendência a diminuição em direção ao topo do testemunho (de 3.7 a 1.1). Na UIII (14.900-12.000 cal yrs BP) os teores de λ aumentam em direção ao topo (de 0.71 a 1.1 mg.100mgOC⁻¹) enquanto os valores de S/V são constantes (0.7) e C/V apresenta valor de 1.0 em 13.745 cal yrs

BP. Na UIV o teor de λ aumentou até 1.50 mg.100mgOC⁻¹ em aproximadamente 9.400 cal yrs BP e depois diminuem regressivamente em direção ao topo do testemunho enquanto C/V aumenta em direção ao topo. A única exceção à diminuição dos valores de λ é à aproximadamente 3.300 cal yrs BP quando o valor de λ atinge 1.1 mg.100mgOC⁻¹.

No MA97-3, UI (antes de 16. 670 cal yrs AP) apresentou valor de λ de 1.45 mg.100mgOC⁻¹. Na UII os valores de λ aumentam enquanto S/V diminui em direção ao topo (\bar{x} = 3.4 mg.100mgOC⁻¹ e \bar{x} = 0.8, respectivamente, Figura 3d, e, f) e na UIII (14.200-12.900 cal yrs BP) os valores de λ e razão S/V diminuem (2.2 mg.100mgOC⁻¹ e 0.69, respectivamente). Na UIV (12.900 cal yrs BP até o presente) os valores de λ continuam a diminuir (0.4 a 1.9 mg.100mgOC⁻¹), porém a partir de aproximadamente 5.200 cal yrs BP a tendência se inverte e os valores de λ aumentam em direção ao topo. Neste mesmo momento pela primeira vez durante o registro os valores de C/V são próximos dos valores de S/V (\bar{x} = 0.78 e \bar{x} = 0.81, respectivamente).

A razão (Ad/Al)_v no testemunho da margem apresentou valores próximos à 0.4 durante todo o perfil, exceto em sua base (1.9). No testemunho do centro (MA97-1) a razão (Ad/Al)_v apresenta tendência de aumento da base do testemunho até aproximadamente 10.300 cal yrs BP. Durante o Holoceno inferior (até aproximadamente 7.000 cal yrs BP) os valores de (Ad/Al)_v são baixos (\bar{x} = 0.36) e seguidos de forte aumento até 3.600 cal yrs BP (\bar{x} = 2.50). Em seguida os valores voltam a descer em direção ao topo do testemunho (\bar{x} = 0.36).

5. Discussão

Análises elementares, isotópicas e moleculares são ferramentas robustas para a caracterização da MO sedimentada quanto sua abundância e preservação. Porém para interpretação paleoclimática em ambientes de baixa variabilidade alguns parâmetros podem não apresentar sensibilidade suficientemente, por isso uma abordagem multi-proxies é recomendada (Pendall et al. 2001). É neste sentido que análises de lignina (λ) e derivados de pigmentos sedimentares (SPDU)

foram realizadas para caracterizar a partir da fração orgânica do sedimento diferentes eventos até então não colocados em evidência pelo estudo precedente de Sifeddine et al. (2003) que utilizou a mineralogia e análises de pólen. Por este motivo durante a discussão, as “Unidades” descritas precedentemente para cada um dos testemunhos por Sifeddine et al. (2003) serão substituída por “Fases” onde os dados dos dois testemunhos serão integrados em função tempo.

Importância da vegetação marginal da lagoa do Caçó

Na região tropical o clima do Holoceno apresentou variabilidade climática menos marcada que os 10.000 anos que lhe precederam, e que na Lagoa do Caçó a MO transportada para seu interior constitui uma pequena parte do material detrítico devido à ausência de vegetação densa e solos arenosos (Ledru et al. 2002). Nos registros sedimentares da Lagoa do Caçó a variação dos teores de lignina e S/V e C/V refletem, principalmente, a MO produzida pela vegetação de margem e indiretamente indicam eventos hidrológicos que influenciam o desenvolvimento da comunidade litoral de macrófitas. Os teores de lignina encontrado nos sedimentos da Lagoa do Caçó são comparáveis com sedimentos de outras bacias hidrográficas como do Lago Wien no Alasca Central (0.66 a 2.09 mg.100mgTOC⁻¹, Hu et al. 1999), do Lago Biwa (0.5 a 2.0 mg.100mgTOC⁻¹, Ishiwatari & Uzaki 1987) e de sedimentos marinhos do pacífico norte (1.4 a

3.25 mg.100mgTOC⁻¹, Ertel & Hedges 1984). A Figura 4 mostra a dinâmica de produção e estocagem da MO lignocelulósica oriunda da vegetação marginal. Podemos observar que nos dois testemunhos o teor de lignina está relacionado com a proximidade entre a linha de margem (zona 1, Figura 1). Assim sendo, o índice de degradação (Ad/Al)_v foi associado à noção de transporte do material lignocelulósico sedimentado. SPDU foram interpretados como um marcador de produtividade primária da lagoa. Na Lagoa do Caçó a maior taxa de produtividade é observada na região marginal devido às comunidades macrofíticas e epifíticas aderidas e/ou associadas. Muitos estudos tem mostrado que o total de caratenoides e o total de derivados da pigmentos apresentam forte correlação com a produtividades primária produzida durante o período de deposição dos sedimentos (Gorham et al. 1974).

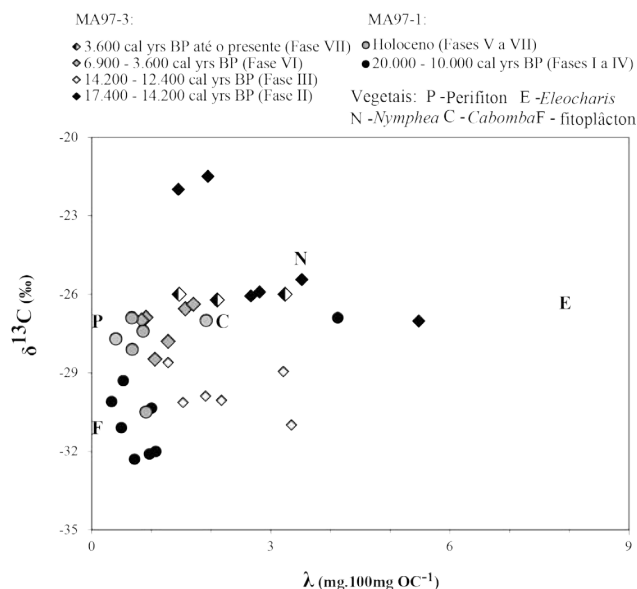


Figura 4
 Diagrama de $\delta^{13}\text{C}$ e de fenóis da lignina (λ) para as amostras de vegetais coletados na região marginal da lagoa e para os sedimentos dos testemunhos MA97-1 (central) e MA97-3 (margem), onde $\lambda = V+S+C$.

Composição e preservação da MO

A partir da distribuição vertical dos parâmetros analisados nos testemunhos MA97-1 e MA97-3 foram destacadas sete Fases diferenciadas pela composição da MO composta da mistura de materiais em proporções diferentes como consequência de diferentes origens e estados de degradação ocorridos durante o transporte e/ou de sedimentação.

O testemunho central (MA97-1) marca a sedimentação lacustre dos últimos 20.000 cal yrs BP continuamente, sem hiatus de sedimentação. A Fase I é equivalente à UI do testemunho MA97-1 (21.000-17.400 cal yrs BP). Esta Fase se destaca das demais pelos altos valores de IH e baixos de IO caracterizando a MO como lábil e bem preservada. A base do MA97-1 foi caracterizada pela presença de restos vegetais, de origem macrofítica (ricos em ceras e outros compostos hidrogenados) que possuem valores de IH como os encontrados (Lüniger & Schwark 2002). A presença de macrófitas marca o início da sedimentação lacustre no local de coleta do MA97-1 indicando um ambiente pouco profundo, corroborando com os dados de pólen de Sifeddine et al (2003) que mostra a predominância de elementos não arbóreos.

A Fase II (17.400-14.200 cal yrs BP) foi marcada pelo aumento gradual e estabilização da coluna d'água na região de coleta do MA97-1. As amostras que apresentam valor de IO superior a 400 $\text{mgO}_2 \cdot \text{g TOC}^{-1}$ foram interpretadas como a decomposição precoce (450°C) do carbonato durante a pirólise (Espitalié et al. 1977). Sifeddine et al (2003) mostraram para as mesmas amostras a presença de siderita (FeCO_3) a partir de dados de mineralogia. A degradação da MO pode favorecer a precipitação de siderita através da liberação de CO_2 acelerando a dissolução de outros minerais ferrosos e férricos (Maley et al 1990). Com o afastamento da zona marginal os valores de derivados de pigmentos sedimentares no testemunho MA97-1 diminuem significativamente e a sedimentação lacustre é pela primeira vez observada no ponto de coleta do MA97-3. Este aumento representa cerca de 6 metros em um período de 400 anos. Mais uma vez os dados de pólen de Sifeddine et al (2003) corroboram nossos dados apresentando aumento de elementos arbóreos, indicando um clima mais úmido. No MA97-3 os valores de S/V são maiores que de C/V indicando influência de macrófitas aquáticas (ex. *Eleocharis*,

alta razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$, ~ 25 e -24‰, respectivamente). A MO apresenta-se bem preservada, com valores de (Ad/Al)_v próximos de 0.4 devido a possível anoxia do meio desencadeada pela respiração do denso banco de macrófitas existente como atualmente e descrito por Sifeddine et al. (2011).

Durante a Fase III (14.200 a 12.000 cal yrs BP) no testemunho do centro, os valores são ligeiramente maiores de IH e menores de IO que durante a Fase precedente indicando melhor preservação do material sedimentado. Os valores de TOC aumentam ligeiramente provavelmente devido à MO de origem marginal que se deposita no centro da lagoa explicando os altos valores de (Ad/Al)_v durante esta unidade. Todos os parâmetros analisados no MA97-1 indicam uma gradual descida no nível da lagoa, desencadeada pela diminuição de umidade explicada por Sifeddine através da diminuição dos valores de AP (%) e aumento de cecrópias (%). No MA97-3 onde se localiza a margem neste momento, embora os valores de TOC sejam altos, os teores de lignina diminuem em relação à Fase precedente (Figura 4). Isto pode estar ligado à mudança de comunidade vegetal na zona de margem devido à substituição de plantas mais lignificadas por plantas mais foliares. A degradação da lignina é baixa indicando boa preservação do material marginal devido à anoxia local. Valores de ^{13}C que diminuem e SPDU aumentam devido à presença da comunidade epifítica aderida às macrófitas de ambiente raso. A aproximadamente 12.300 yrs cal BP a sedimentação no MA97-3 é interrompida por um Hiatus de sedimentação encerrando a Fase III que perdura até o Holoceno superior.

A Fase IV (12.000-10.500 cal yrs BP) inicia-se com o Hiatus de sedimentação do testemunho MA97-3 que indica a forte diminuição da coluna d'água durante a Fase anterior aproximando a margem do ponto de coleta central (MA97-1). A aproximação do cinturão vegetal de margem é traduzida pelo aumento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, SPDU e de C/V.

Fase V (10.000 - 6.900 cal yrs BP) – Igualmente como a Fase anterior, é observada a ausência de sedimentação no testemunho MA97-3 e os dados discutidos baseiam-se na evolução dos parâmetros do MA97-1. Os parâmetros de Rock-Eval (IH e IO) apresentam as mesmas características em todas as amostras desta Fase indicando maior contribuição do mate-

rial lacustre. C/V apresenta maiores valores que S/V e os baixos valores da razão (Ad/Al)_v indicam boa preservação e presença da vegetação foliar macrofítica de margem próxima do centro da lagoa. Os maiores valores de SPDU e de $\delta^{13}\text{C}$ que os obtidos nas Fases anteriores indicam importante produtividade na área próxima do ponto de coleta do MA97-1. A partir dos perfis batimétricos realizados em toda a lagoa supõe-se que a coluna d'água era em torno de 3 metros, favorecendo um vasto desenvolvimento da comunidade macrofítica.

Fase VI (6.900 – 3.600 cal yrs BP) – Esta Fase se inicia com a volta da sedimentação lacustre no testemunho MA97-3 como resultado do aumento da coluna d'água. Portanto nesta região a MO sedimentada não se assemelha com a sedimentada durante a Fase II (início da sedimentação lacustre do MA97-3). Na Fase VI a MO estocada apresenta valores

de C/V e S/V próximos indicando a importância do material macrofítico foliar (flutuantes e submersas, ex. *Nymphaea* e *Cabomba*). Os valores de (Ad/Al)_v indicam boa preservação da MO. No testemunho central (MA97-1) os valores SPDU, TOC e C/N diminuem indicando o afastamento da margem assim como o aumento da razão (Ad/Al)_v atestando a degradação do material lignocelulósico estocado mais distante do seu ponto de origem.

Fase VII (3.600 cal yrs BP até o presente) – Nesta última Fase a coluna d'água continua a subir afastando-se do ponto de coleta do MA97-3, como indicam os valores de TOC, C/N e SPDU. A mesma tendência é observada no MA97-1 exceto para os valores de SPDU interpretado como o aumento da produção fitoplanctônica devido ao aumento da coluna d'água.

6. Conclusões

Este estudo mostra que a utilização multi-paramétrica de biomarcadores moleculares aliados às análises elementares e isotópicas são ferramentas eficazes na caracterização da MO sedimentada em ecossistemas lacustres indicando principais fontes e estado de preservação. Isto foi mostrado através da coerência entre as interpretações de nosso estudo e de Sifeddine et al. (2003) durante o tardi-

glacial que desta forma validou nossa abordagem. Em nosso estudo, durante o Holoceno apesar dos parâmetros de Rock-Eval indicar forte contribuição lacustre ao sedimento depositado, foram as análises de SPDU e dos fenóis da lignina realizados nos testemunhos do centro e da margem que evidenciaram três Fases suplementares jamais evidenciadas por estudos precedentes.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq-Brasil e ao IRD-França pelo suporte financeiro e ao Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (Université d'Orléans/CNRS) pelas análises de Rock-Eval. Este trabalho foi desenvolvido pelo projeto PALEOTROPICA, uma das cooperações entre o Programa de

Geoquímica da Universidade Federal Fluminense e IRD-França. RZ agradece o suporte financeiro do CNPq e CAPES pelas bolsas de mestrado e doutorado. Os autores agradecem os revisores que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

8. Referências

- Bernardes M.C., Martinelli L. A., Krusche A.V., Gudeman J., Morira M., Victoria R.L., Ometto J.P.H.B., Ballester M.V.R., Aufdenkampe A.K., Richey J.E., Hedges J.I.O. 2004. Riverine Organic Composition as a function of land use changes, southwest Amazon. *Ecological Applications*, 4(4): 5263-5271.
- Cordeiro, R.C. Turcq, B., Sifeddine, A., Lacerda, L.D., Silva Filho, E.V., Gueiros, B., Potty, Y.P., Santelli, R.E., Pádua, E.O., Patchinelam, S.R., 2011. Biogeochemical indicators of environmental changes from 50 Ka to 10 Ka in a humid region of the Brazilian Amazon. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 299: 426-436.
- Cotrim da Cunha L., Serve L., Gadel F., Blazi JL. 2001. Lignin derived phenolic compounds in the particulate organic matter of a French Mediterranean river: seasonal and spatial variations. *Organic Geochemistry*, 32: 305-320.
- Dittmar T., Lara R.J., Kattner G. 2001. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. *Marine Chemistry*, 73: 253-271.
- Dittmar T. & Lara J. 2001. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 9, 1417-1428.
- Ertel J.R., Hedges J.I., Devol A.H., Richey J.E., Ribeiro M.N.G., 1986. Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography*, 31(4): 739-754.
- Ertel J.R., Hedges J.I., Perdue E.M. 1984. Lignin signature of aquatic humic substances. *Science*, 223:4635, 485-487.
- Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Fr. Pét.* 32(1):23-42.

- Espitalié J., Deroo G., Marquis F., 1985a. La pyrolyse Rock- Eval et ses applications, première partie. *Rev. Inst. Fr. Pét.* **40**:563-579.
- Espitalié J., Deroo G., Marquis F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, deuxième partie. *Rev. Inst. Fr. Pét.* **40**:755-784.
- Esteves F.A., Fundamentos de Limnologia. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 1998. 316-373.
- Filley T.R., Freeman K.H., Bianchi T.S., Baskaran M., Colarusso L.A., Hatcher P.G. 2001. An isotopic biogeochemical assessment of shift in organic matter input to Holocene sediments from Mud lake, Florida. *Org Geochem.* **32**:1153-1167.
- Gorham E., Lund, J.W.G., Sanger J.E., Dean W.E. 1974. Some relationships between algal standing crops, water chemistry, and sediment chemistry in the English Lakes: *Limnol and Oceanog.* **14**: 317-326.
- Guilizzoni P., Bononi G., Galanti G., Ruggiu D. 1983. Relationship between sedimentary pigments and primary production: evidence from core analyses of twelve Italian lakes. *Hydrobiologia*, **103**: 103-106.
- Hedges J.I., Blanchette R.A., Weliky K., Devol A.H., 1988a. Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: a controlled laboratory study. *Geochim Cosmochim Acta*, **52**, 2717-2726.
- Hedges J.I., Clark W.A., Cowie G.L. 1988b. Organic matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay. *Limnol and Oceanog.* **33**: 1116-1136.
- Hedges J.I., Clark W.A., Quay P.D., Richey J.E., Devol A.H., Santos U.M. 1986. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol and Oceanog*, **31**: 717-738.
- Hedges JI, Ertel JR. 1982. Characterization of lignin by capillary gas chromatography of CuO products. *Anal Chem.* **54**:174-178.
- Hedges J.I. & Mann D.C. 1979. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochim Cosmochim Acta*, **43**: 1803-1807.
- Hu F.S., Hedges J.I., Gordon E.S., Brubaker L.B. 1999. Lignin biomarker and pollen in postglacial sediments of an Alaskan lake. *Geochim Cosmochim Acta*, **63**(9): 1421-1430.
- Ishiwatari R & Uzaki M. 1987. Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochim Cosmochim Acta*, **51**: 321-328.
- Jacob J., Disnar J.R., Boussafir M., Sifeddine A., Albuquerque A.L.S., Turcq B. 2004. Major environmental changes recorded by lacustrine sedimentary organic matter since the Last Glacial Maximum under the tropics (Lagoa do Caçó, NE Brazil). *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol.* **205**: 183-197.
- Lafargue E., Marquis F., Pillot D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Rev. Inst. Fr. Pét.* **53**(4): 421-437.
- Ledru M.P., Mourguiart P., Ceccantini G., Turcq B., Sifeddine A., 2002. Tropical climates in the game of two hemispheres revealed by abrupt climatic change. *Geology*, **30**(3): 275-278.
- Leopold E.B., Nickmann R., Hedges J.I., Ertel J.R. 1982. Pollen and lignin records of late quaternary vegetation, Lake Washington. *Science*, **218**(4579):1305-1307.
- Lüniger G. & Schwark L., 2002. Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from an Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sediment. Geol.* **148**: 275-288.
- Maley J., Giresse P., Brenac P., Thouveny N., Kelts K., Livingstone D.A., Kling G., Stager C., Haag M., Fournier M., Bandet M., Williamson D., Zogning A. 1990. Paléoenvironnements de l'Ouest-Cameroun au Quaternaire récent : résultats préliminaires. In: Paysages Quaternaires de l'Afrique centrale Atlantique. Ed. Lanfranchini, R. & Schwartz, D. Ed. *IRD Editions*. Paris, 535p.
- Martin L., Flexor J.M., Suguio K. 1995. Vibrotestemunhador leve. Construção, utilização e potencialidades. *Rev. IG.*, **16**: 59-66.
- Meyers P.A. & Ishiwatari, R. 1993. Lacustrine organic geochemistry - an overview of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* **20**:867-890.
- Meyers P.A. 1994. Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition. *Chemical Geology*, **144**: 289-302.

- Nimer E. 1972. Climatologia da Região Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geografia* 34(2):3-51.
- Núcleo Estadual de Meteorologia e Recursos Hídricos (NEMRH). Disponível em< <http://www.nemrh.uema.br/meteor>>. Acesso em: maio, 2004.
- Pendall E., Markgraf V., White J.W.C., Dreier M. Kenny R. 2001. Multi-proxy records of late Pleistocene–Holocene climate and vegetation changes from a peat bog in Patagonia. *Quat Res.* 55:168-178.
- Sanger J.E. & Gorham E., 1972. Stratigraphy of fossil pigments as guide to the postglacial history of Kirchner marsh, Minnesota. *Lymnology and Oceanography*, 17:840-854.
- Sifeddine A., Meyers P., Cordeiro R.C., Albuquerque, A.L.S., Bernardes M., Turcq B., Abrão J.J. 2011. Delivery and deposition of organic matter in surface sediments of Lagoa do Caçó (Brazil). *Journal of Paleolimnology*, 45:385-396.
- Sifeddine A., Albuquerque A.L.S., Ledru M.-P., Turcq B., Knoppers B., Martin L., Zamboni de Mello W., Passenau H., Landim Dominguez J.M., Campello Cordeiro R., Abrão J.J., Bittencourt A.C.S.B., 2003. A 21000 cal years paleoclimatic record from Caçó Lake, northern Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 189: 25-34.
- Stuiver M., Reimer P.J., Bard E. Beck J.W., Burr G.S., Hughen A.K., Kromer B., McCormac G., Plicht J.V.D., Spurk M. 1998. Intcal98 radiocarbon age calibration 24000-0 cal BP. *Radiocarbon*, 40(3):1041-1083.
- Swain, E.B. 1985. Measurement and interpretation of sedimentary pigments. *Freshwater Biology*, 15:53-75.
- Tareq S. M., Tanaka N., Ohta K. 2004. Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. *Science of the Total Environment*, 324: 91 – 103.
- Thevenot M., Dignac M-F., Rumpel C. 2010. Fate of lignins in soils: A review. *Soil Biology & Biochemistry*, 42:1200-1211.
- Zocatelli R., Lavrieux M., Disnar J-R., Le Milbeau C., Jacob J., Bréheret J.G. 2012. Free fatty acids in Lake Aydat catchment soils (French Massif Central): sources, distributions and potential use as sediment biomarkers. *Journal of Soils and Sediments*, 12:734-748.
- Zocatelli R., Cechinho F., Amorim M., Bernardes M., Moreira-Turcq P., Turcq B., Cordeiro R.C. 2011. Uso dos fenóis da lignina no estudo da matéria orgânica na Várzea do Lago Grande Curuáí, Pará e no Lago do Caçó, Maranhão, Brasil. *Acta Amazônica*, 41(2): 195-204.