



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PEDRO FELIX DA SILVA NETO

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MOLECULAR DE SEDIMENTOS
MARINHOS ABISSAIS AO OESTE DO OCEANO ATLÂNTICO SUL

RIO DE JANEIRO

2025

Pedro Felix da Silva Neto

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MOLECULAR DE SEDIMENTOS MARINHOS
ABISSAIS AO OESTE DO OCEANO ATLÂNTICO SUL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Débora de Almeida Azevedo (DQO/IQ-UFRJ)

Coorientador: Prof. Dr. Laercio Lopes Martins (LENEP-UENF)

RIO DE JANEIRO

2025

CIP - Catalogação na Publicação

S586c SILVA NETO, PEDRO FELIX
CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MOLECULAR DE
SEDIMENTOS MARINHOS ABISSAIS AO OESTE DO OCEANO
ATLÂNTICO SUL / PEDRO FELIX SILVA NETO. -- Rio de
Janeiro, 2025.
101 f.

Orientador: Débora de Almeida Azevedo.
Coorientador: Laercio Lopes Martins.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2025.

1. Geoquímica orgânica. 2. Biomarcadores
moleculares. 3. Sedimentos marinhos profundos. 4.
Matéria orgânica. 5. Elevação do Rio Grande. I.
Azevedo, Débora de Almeida, orient. II. Martins,
Laercio Lopes, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Pedro Felix da Silva Neto

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MOLECULAR DE SEDIMENTOS MARINHOS
ABISSAIS AO OESTE DO OCEANO ATLÂNTICO SUL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós- Graduação em
Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Profa. Dra Débora de Almeida Azevedo
(DQO/IQ-UFRJ)

Profa. Dra Cassia de Oliveira Farias
(DOQ/UERJ)

Prof. Dr. Vinicius Tadeu Kartnaller Montalvão
(DQA/IQ-UFRJ)

AGRADECIMENTOS

A minha esposa e filho por sempre me apoiar, dar suporte e não me deixar desistir em toda a trajetória.

Aos meus orientadores Profa. Dra. Débora de Almeida Azevedo e Prof. Dr. Laercio Lopes Martins, pela orientação, paciência e confiança.

Aos funcionários, professores e à coordenação do Programa da Pós-Graduação em Química da UFRJ (PGQu).

À banca avaliadora por terem aceitado o convite e pelos comentários de melhoria.

Agradeço a Hydrocarbon Solutions - HCS, principalmente aos amigos Ana Lucia Altoé, Sebastião Leal, Mozart Martins, Edson Ladeira e Marcus Tenório.

À CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

A todos da equipe LAGOA-NAF que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho. Aos técnicos Marco Dal Sasso, Thamara Barra, Marcelo Medeiros, e especialmente ao Vinicius Pereira. Aos amigos do grupo Daniela Santos, Rafael Santana, Nathália Pontes, Natã Madeira, Victor Kelis Cardoso, Vanessa Nunes, Dayane Coutinho, Raquel Vieira Silva, Flavia Rodrigues, Soraya Sakalem, Victor Hugo Góes, Manoel Mendes, Rafael Xavier, Mirella Castilho, Rafaela Maciel.

RESUMO

SILVA NETO, Pedro Felix. **Caracterização geoquímica molecular de sedimentos marinhos abissais ao oeste do Oceano Atlântico Sul**. Rio de Janeiro, 2025. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2025.

Os sedimentos marinhos abissais, com profundidades acima de 3000 m, podem ter em sua composição matéria orgânica vinculada a gênese do aporte orgânico de diferentes origens, por contribuições relativas de fontes marinhas e continentais que foram acumulando ao longo de milhares de anos, fornecendo amplo espectro de composição de substâncias orgânicas. Neste contexto, o objetivo deste trabalho consistiu em aplicar técnicas de geoquímica orgânica para avaliação e conhecimento em nível molecular da matéria orgânica em sedimentos abissais de um testemunho curto coletado a oeste do Oceano Atlântico Sul, em uma região adjacente a Elevação do Rio Grande (ERG). Este foi coletado a 3287 m de profundidade e datam do período do final do Pleistoceno ao Holoceno, entre 16,2 e 4,7 mil anos. Para isso, o testemunho dos sedimentos abissais foi seccionado a cada 1 cm, e estes foram inicialmente analisados por Pirólise Rock-Eval® para obter dados de concentração de carbonatos (mg g^{-1}), porcentagem de carbono mineral e carbono orgânico total (COT). Procedeu-se a uma investigação em nível molecular das variações composicionais químicas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS), para identificação das substâncias orgânicas no extrato total de cada seção de sedimento, buscando entender as variações do ambiente deposicional e a deposição de matéria orgânica dos sedimentos ao longo do tempo. Os resultados de Pirólise Rock-Eval®, como valores de COT $< 0,12\%$ e de carbonatos $\sim 30\%$, além do baixo teor de extrato solúvel ($< 0,12\%$), indicam que o sedimento marinho é de região de baixa produtividade e imaturo. Os menores valores do teor de carbonato e carbono mineral observados nas amostras mais antigas, do Pleistoceno, indicam maior estagnação das águas de fundo e elevada acidez, com uma maior dissolução dos carbonatos. A análise de biomarcadores moleculares revelou compostos pertencentes a diferentes classes orgânicas, como *n*-alcanos, hopanoides, esteradienos, ácidos carboxílicos, amidas e nitrilas, permitindo a reconstrução geoquímica do ambiente deposicional e a caracterização da matéria orgânica. A presença de *n*-alcanos de cadeia longa, incluindo o C_{27} , C_{29} , C_{31} , com prevalência dos homólogos ímpares sobre os pares, são indicativos da contribuição de plantas superiores para a matéria orgânica. Os perfis de esteradienos, como o colestá-3,5-dieno (C_{27}) e estigmastá-3,5-dieno (C_{29}), indicaram diminuição da contribuição terrígena da base para o topo do testemunho. Detectou-se os

compostos terpanos pentacíclicos, como a α -amirina e os isômeros de ésteres metílicos triterpenoides pentacíclicos os quais são metabolizadas por plantas, ambos encontrados em ceras das folhas. A presença de compostos hopanoides, como os neohopenos (C_{27} e C_{29}), associados a condições anóxicas, e a hopanona (C_{27}), evidenciam processos de diagênese inicial, com precursores diagenéticos, a partir do diplopteno e bacteriohopanotetrol, respectivamente, de origem bacteriana. A presença de ácidos carboxílicos de cadeias curtas ($<C_{18}$) indica contribuição majoritária de produtos de bactérias, propiciada pela produção secundária e pelo retrabalhamento da matéria orgânica. A presença de *n*-alquil amidas podem estar associada a origem de plantas superiores, embora estas possam ser também produto de queima de biomassa. Dessa forma, os dados geoquímicos dos hopanoides indicam um paleoambiente que favorece a condição anóxico para os sedimentos mais antigos, indicando um sedimento imaturo e preservado, possuindo origem biogênica, incluindo produtos da ação da diagênese inicial. As amidas e os *n*-alcanos se destacaram como biomarcadores significativos neste estudo, por apresentarem perfis geoquímicos com variações que coincidem com o período da transição entre o Pleistoceno e o Holoceno. Essas alterações nos níveis de concentração e na contribuição das substâncias indicam influência direta de mudanças climáticas ocorridas nesse intervalo geológico. A composição da matéria orgânica revela forte indicativo de aporte vegetal.

Palavras-chave: sedimentos marinhos profundos; Elevação do Rio Grande; biomarcadores moleculares; geoquímica orgânica; matéria orgânica.

ABSTRACT

Abyssal marine sediments, at depths greater than 3000 m, may contain organic matter linked to the genesis of organic input from different origins, through relative contributions from marine and continental sources that have accumulated over thousands of years, providing a wide spectrum of organic substance composition. In this context, this research aims to apply organic geochemistry techniques to evaluate and understand, at the molecular level, of organic matter in abyssal sediments from a short sample collected west of the South Atlantic Ocean, in a region adjacent to the Rio Grande Rise (RGR). This sample was collected at a depth of 3287 m and dates from the late Pleistocene to the Holocene period, between 16,200 and 4,700 years ago. To obtain this sample, the abyssal sediment cores were sectioned every 1 cm, and these were initially analyzed by Rock-Eval® pyrolysis to obtain data on carbonate concentration (mg g⁻¹), percentage of mineral carbon, and total organic carbon (TOC). A molecular-level investigation of chemical compositional variations was then conducted using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) to identify organic substances in the total extract of each sediment section, to understand the variations in depositional environment and deposition of organic matter in the sediments over time. Rock-Eval® Pyrolysis results, with TOC values < 0.12% and carbonates ~ 30%, in addition to the low soluble extract content (<0.12%), indicate that the marine sediment is related to a region of low productivity. The lower values of carbonate and mineral carbon content observed in the older samples, from the Pleistocene, indicate greater stagnation of bottom waters and high acidity, with greater dissolution of carbonates. Analysis of molecular biomarkers revealed compounds belonging to different organic classes, such as n-alkanes, hopanoids, steradynes, carboxylic acids, amides, and nitriles, allowing for the geochemical reconstruction of the depositional environment and the characterization of organic matter. The presence of long-chain n-alkanes, including C27, C29, and C31, with a prevalence of odd-numbered homologs over even-numbered ones, indicates the contribution of higher plants to the organic matter. Steradiene profiles, such as cholesta-3,5-diene (C27) and stigmasta-3,5-diene (C29), indicated a decrease in terrigenous contribution from the base to the top of the core. The presence of pentacyclic terpane compounds, such as α -amyrin and pentacyclic triterpenoid methyl ester isomers, are metabolized by plants, both found in leaf waxes. Hopanoids, such as neohopenes (C27 and C29), associated with anoxic conditions, and hopanone (C27), show evidence of initial diagenesis processes, with diagenetic precursors, from diploptene and bacteriohopanotetrol, respectively, of bacterial origin. The presence of short-chain carboxylic acids (<C18) indicates

a major contribution from bacterial products, facilitated by secondary production and reworking of organic matter. The presence of n-alkyl amides may be associated with the origin of higher plants, although these may also be a product of biomass burning. Thus, the geochemical data of hopanoids indicate a paleoenvironment that favors anoxic conditions for the oldest sediments, suggesting an immature and preserved sediment of biogenic origin, including products of early diagenesis. Amides and n-alkanes stood out as significant biomarkers in this study, presenting geochemical profiles with variations that coincide with the transition period between the Pleistocene and the Holocene. These changes in concentration levels and the contribution of substances indicate a direct influence of climatic changes that occurred during this geological interval. The composition of organic matter reveals a strong indication of plant input.

Keywords: deep-sea sediments; Rio Grande Rise; molecular biomarkers; organic geochemistry; organic matter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático 3D de ambientes marinhos ilustrando condições de talude.	22
Figura 2. Mapa de distribuição de águas de fonte NADW e AABW. As setas coloridas representam os principais caminhos das águas de origem com base em suas contribuições, que diminuem à medida que suas contribuições diminuem. LSW (Labrador Sea Water), DSOW (Denmark Strait Overflow Water), MW (Mediterranean Water) e ISOW (Iceland Scotland Overflow Water). E o AABW pelo WSDW (Weddell Sea Deep Water) e WSBW (Weddell Sea Bottom Water).	23
Figura 3. A distribuição horizontal da temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e silicato entre 3000 e 3050 m do banco de dados WOD13.	24
Figura 4. Esquema hipotético de formação diagenética do 22,29,30-trisnorhop-17(21)-eno a partir do diplopteno por isomerização da ligação dupla.	30
Figura 5. Esquema simplificado das possíveis formas de obtenção dos hopanoides por processos diagenéticos. (A) Bio-hopanoides e bio-homopanoides são sintetizados formando produtos intermediários menos estáveis e produtos mais estáveis como nehopanoides e diahopanos. (B) Isomerização de hopanos, onde epímeros são transformados apresentando as diferentes configurações até a formação da mais estável termodinamicamente do 17 α (H),21 β (H).	31
Figura 6. Esquema de obtenção de esteróis a partir do 2,3-epóxido escaleno por vegetais superiores, animais, fungos e algas.	32
Figura 7. Estruturas moleculares de compostos de amidas.	33
Figura 8. Mapa com a localização da ERG, na região oeste do Atlântico Sul.	35
Figura 9. Mapa batimétrico adquirido durante as pesquisas na região da ERG, indicando o local onde foi realizada a amostragem dos sedimentos a partir de uma caixa amostradora (<i>box-core</i>).	35
Figura 10. Esquema do processo de análises por Pirólise Rock-eval® e obtenção e análise da matéria orgânica solúvel nas amostras do testemunho.	37
Figura 11. Gráfico de perfil dos dados de extrato orgânico extraído e dos valores da análise de Rock-Eval nos sedimentos, incluindo COT ('TOC'), carbonatos e CMIN.	41
Figura 12. Cromatograma do íon extraído <i>m/z</i> 85 por GC/MS do extrato do corte 00-01cm do testemunho da ERG, ilustrando contribuição de <i>n</i> -alcanos.	43
Figura 13. Perfil de concentração de somatório de <i>n</i> -alcanos ao longo do testemunho.	45
Figura 14. Gráfico de concentração (ng g ⁻¹ em massa seca de sedimento) de <i>n</i> -alcanos individuais (C ₁₅ a C ₃₃) proveniente dos extratos orgânicos das seções do testemunho.	46

Figura 15. Gráficos de razões de <i>n</i> -alcanos por profundidade do testemunho. IPC (Índice preferencial de carbono), RTA (Razão terrígena e aquática), PAQ (Proporção de <i>n</i> -alcanos de origem aquática) e ACL (Comprimento médio de cadeia).....	48
Figura 16. Cromatograma de íons extraídos do íon <i>m/z</i> 191 por GC/MS do extrato da seção de 00-01cm.....	49
Figura 17. Gráfico de variação de concentração de biomarcadores hopanoides em relação à profundidade (cm).	51
Figura 18. Espectro de massas do β -sitosterol.....	52
Figura 19. Espectro de massas do 3,5-estigmastadieno.....	53
Figura 20. Gráficos dos perfis da razão 3,5-colestadieno (C_{27}) / stigmasta-3,5-dieno (C_{29}), e da razão terrestre / aquática (RTA).....	54
Figura 21. Gráfico com perfil de concentração de ésteres metílicos triterpenoides pentacíclicos (EMTP) e α -amirina.	55
Figura 22. Cromatograma de íon extraído <i>m/z</i> 60 por GC/MS do extrato de 05-06 cm.	56
Figura 23. Gráfico de concentração de amidas em ao longo do testemunho.	59
Figura 24. Gráfico de concentração de nitrilas em diferentes profundidades e idade geológica do testemunho.....	60
Figura 25. Cromatograma do íon extraído <i>m/z</i> 72 do extrato total obtido por GC/MS no corte 08-09cm do testemunho.	61

LISTA DE TABELAS

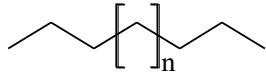
Tabela 1. Padrões deuterados utilizados.	37
Tabela 2. Íons diagnósticos utilizados para cada biomarcadores identificados e padrões internos.	39
Tabela 3. Resultados de idade geológica por radiocarbono em intervalos de 1 cm do testemunho.	40
Tabela 4. Valores de massa de amostra extraída (g), extrato de amostra (mg), umidade e recuperação média do método do padrão n-tetracosano-D ₅₀ sub-rogado dos extratos de sedimento para cada seção do testemunho.	43
Tabela 5. Concentrações de n-alcenos no testemunho da ERG na faixa de C ₁₆ e C ₃₃ em diferentes profundidades (cm).	44
Tabela 6. Valores de IPC, RTA, PAQ e ACL das seções do testemunho.	47
Tabela 7. Triterpenoides detectados no extrato de hidrocarbonetos alifáticos dos testemunhos, com sua respectiva massa molecular (MM) e íons característicos (m/z).	49
Tabela 8. Concentração (ng g ⁻¹) de biomarcadores hopanoides nas seções do testemunho.	50
Tabela 9. Concentração dos esteradienos e do precursor β-Sitosterol derivados em ng g ⁻¹ detectados no testemunho da ERG.	52
Tabela 10. Concentração de Ésteres Metílicos Triterpenoides Pentacíclicos (440 u) e α-amirinas em ng g ⁻¹ , detectadas nos extratos dos sedimentos do testemunho da ERG.	54
Tabela 11. Concentração (ng g ⁻¹) dos ácidos carboxílicos em diferentes profundidades do testemunho.	57
Tabela 12. Amidas detectadas no extrato total do testemunho, suas concentrações (ng g ⁻¹ de sedimento) e íon característico (m/z).	58
Tabela 13. Valores de concentração de amidas ao longo do testemunho.	59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

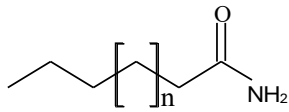
AABW	<i>Antarctic Bottom Water</i> ; Água de Fundo da Antártica
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i> ; Associação dos Químicos Analíticos Oficiais;
ACL	<i>Average Chain Length C₂₇-C₃₃</i> ; Comprimento médio da cadeia C ₂₇ -C ₃₃
AMOC	<i>Atlantic Meridional Overturning Circulation</i> ; Circulação Meridional do Atlântico
CPI	<i>Carbon preference index</i> ; Índice de preferência de carbono
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
DSOW	<i>Denmark Strait Overflow Water</i> ; Água de Transbordamento do Estreito da Dinamarca
EOS	Extrato orgânico solúvel
ERG	Elevação do Rio Grande
GC-FID	<i>Gas Chromatography with Flame Ionization Detection</i> ; Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama
GC/MS	<i>Gas chromatography coupled to mass spectrometry</i> ; Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
27 Δ ^{3,5}	3,5-colestadieno
29 Δ ^{3,5}	3,5-estigmastandieno
29 Δ ²²	Sitosterol (Estigmast-5-en-3 β -ol)
ISOW	<i>Iceland Scotland Overflow Water</i> ; Água de Transbordamento Islândia-Escócia
LSW	<i>Labrador Sea Water</i> ; Água do Mar do Labrador
MO	Matéria orgânica
NADW	<i>North Atlantic Deep Water</i> ; Água Profunda do Atlântico Norte
MW	<i>Mediterranean Water</i> ; Água do Mediterrâneo
Paq	Proporção de <i>n</i> -alcanos de origem aquática
RTA	Razão entre material terrígeno e aquático
TOC	<i>Total organic carbon</i> ; Carbono orgânico total (COT)
Δ ¹³⁽¹⁸⁾ NH	30-norneohop-13(18)-eno
Δ ¹⁷⁽²¹⁾ TNH	22,29,30-Trisnorhop-17(21)-eno
Δ ²¹ TNHN	22,29,30-Trisnorhopano-21-ona
EMTP	Ésteres Metílicos Triterpenoides Pentacíclicos (440 u)

NOMES E ESTRUTURAS

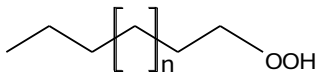
n-ALCANOS



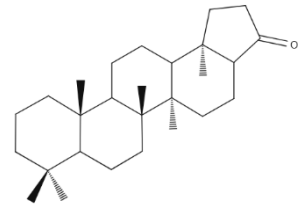
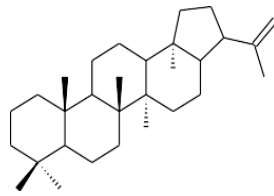
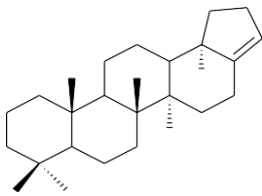
AMIDAS



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

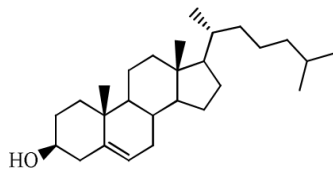


HOPANOIDES



22,29,30-Trisnorhop-17(21)-eno Hop-22(29)-eno (Diplopteno) 22,29,30-risnorhopan-21-ona

ESTEROIDES



Colesterol (Colest-5-en-3β-ol)

GLOSSÁRIO

ALÓCTONE	Material que foi transportado da região de origem
ANOXIA	Ausência de oxigênio
AUTÓCTONE	Material que se origina na região onde é encontrado
ESTRATIFICAÇÃO	Disposição paralela, dispor em camadas, divisão em segmentos
HIPOXIA	Baixas concentrações de oxigênio
LÁBEL	De fácil decomposição (relativo à matéria orgânica)
LACUSTRE	Sistema que compreende lagos, lagoas e lagoas
PLANTAS SUPERIORES	Plantas com sistema vascular (condutor de seiva)
REFRATÁRIO	De difícil decomposição (relativo à matéria orgânica)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 SEDIMENTOS MARINHOS.....	20
2.2 MATÉRIA ORGÂNICA MARINHA.....	20
2.3 ÁGUAS DE FUNDO NO OCEANO ATLÂNTICO.....	22
2.4 INDICADORES GEOQUÍMICOS	25
2.4.1 Carbono Orgânico Total	25
2.4.2 Carbonato de Cálcio	25
2.5 BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS	26
2.5.1 n-Alcanos	26
2.5.1.1 Índice de preferência de carbono	27
2.5.1.2 Razão entre matéria orgânica terrestre e aquática	28
2.5.1.3 Comprimento médio da cadeia	28
2.5.1.4 Proporção de n-alcanos aquáticos (P_{aq})	29
2.5.2 Ácidos Carboxílicos	29
2.5.3 Hopanoídes	30
2.5.4 Esteroides	32
2.5.5 Amidas	33
3. OBJETIVO	34
4. EXPERIMENTAL	34
4.1 ÁREA DE ESTUDO	34
4.2 AMOSTRA.....	36
4.3 PREPARO DAS AMOSTRA	36
4.4 PADRÕES	37
4.5 MATERIAL E REAGENTES	37
4.6 MÉTODOS PIROLÍTICOS	38
4.6.1 Pirólise Rock-Eval®	38
4.7 MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS.....	38

4.7.1	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)....	38
4.8	TRATAMENTO DE DADOS	39
4.9	RECUPERAÇÃO.....	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	DATAÇÃO	40
5.2	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA GERAL.....	41
5.3	INVESTIGAÇÃO DOS BIOMARCADORES MOLECULARES.....	42
5.3.1	Recuperação	42
5.3.2	<i>n</i> -Alcanos	43
5.3.3	Hopanoídes.....	49
5.3.4	Esteradienos e Triterpenoides Pentacíclicos	51
5.4.5	Ácidos carboxílicos	55
5.4.6	Amidas	58
6.	CONCLUSÃO	62
7.	REFERÊNCIAS	64
8.	ANEXO I – Cromatogramas das frações analisadas	78
9.	ANEXO II – Espectro de massas de compostos tentativamente identificados.	99

1. INTRODUÇÃO

O perfil geoquímico orgânico de sedimentos marinhos de águas abissais ainda é pouco conhecido, principalmente pela dificuldade de realizar as amostragens devido ao alto custo de expedições para coleta destes sedimentos raros. Por isso, há pouca diversidade de estudos sobre a contribuição de sedimentos abissais de águas marinhas profundas na formação do solo e sobre informações da composição da matéria orgânica (MO) que se acumula nessas regiões.

Em ambientes marinhos profundos, bem como em ambientes lacustres e lagunares, a composição da matéria orgânica pode ser influenciada por variadas fontes formadoras e diferentes taxas de degradação, tornando complexa a interpretação das informações sobre a composição da matéria orgânica (Hayes, 1993; Meyers, 2003; Silva, 2020).

As moléculas orgânicas como indicadores de ambientes sedimentares permitem o reconhecimento de regiões menos exploradas na avaliação de condições específicas de um determinado ambiente deposicional. A escala de deposição de matéria orgânica ao longo de grandes períodos em região poucos exploradas pode ser avaliada pelos produtos dos processos evolutivos, como a diagênese (Tissot e Welte, 1984; Santos, 2022), com contribuições mais recentes do ponto de vista geoquímico orgânico e inorgânico, no que se refere a influência do tipo da origem da matéria orgânica no ambiente marinho.

A diagênese em oceanos abissais, que ocorre após a deposição dos sedimentos, possui forte influência de dinâmica de sedimentação, como padrões de soterramento, fluxo de corrente de águas marinhas, interação entre a água e sedimentos, podendo ocorrer uma variedade de reações geoquímicas, como hidrólise, dissolução, oxirredução, precipitação e recristalização (Aller, 2014). Sendo definida como conjunto de modificações físicas, químicas e biológicas da matéria orgânica, antes de ocorrer mudanças ocasionadas pelo aumento de temperatura (>50 °C) (Peters *et al.*, 2005; Pereira, 2021).

Sedimentos de águas marinhas profundas da região da Elevação do Rio Grande (ERG), podem sofrer a influência das Águas de Fundo da Antártida (AAFW), permitindo entrada de detritos orgânicos terrestres da região da Antártida, propiciado pelo derretimento das geleiras e escoamento das geleiras de algas, plantas superiores e material orgânico de origem biológica (Martínez *et al.*, 2025).

As estruturas de moléculas orgânicas específicas podem ser preservadas ou transformadas durante o processo de deposição, caracterizando a especificidade de sua biossíntese por determinados organismos (Ribas, 2012; Mudge *et al.*, 1997) e à sua estabilidade em ambientes naturais (Saliot, 1993; Carreira *et al.*, 2001; Ribas, 2012). Um exemplo de

aplicação da análise de moléculas orgânicas é a identificação de biomassa microbiana de restos de vegetais terrestres e que permite caracterizar o tipo de composição da matéria orgânica dos sedimentos, que podem ser de origem biogênica.

A composição de matéria orgânica em sedimentos marinhos possui contribuição de organismos que podem ser identificados em nível molecular por substâncias orgânicas formadas no seu ciclo biológico (Tissot E Welte, 1984). A qualificação da matéria orgânica presente nos sedimentos permite entender o ambiente deposicional e o tipo de detritos orgânicos e a origem da matéria orgânica, oriundos de plantas e/ou de organismos marinhos ou terrestres.

As flutuações ambientais da época do Holoceno e Pleistoceno podem ser investigadas por biomarcadores orgânicos presentes nos sedimentos (Mourelle *et al.*, 2020). A época geológica atual, o Holoceno, iniciada há aproximadamente 11.700 anos, período inicial de aquecimento após o evento de resfriamento *Younger Dryas*, que interrompe o aquecimento pós-glaciação. O Holoceno é caracterizado por uma época interglacial, com clima relativamente estável e mais quente em comparação ao Pleistoceno, que é marcado por ciclos glaciais e interglaciais, com grande expansão de geleiras (Head E Gibbard, 2015).

O conhecimento geoquímico de parâmetros inorgânicos e orgânicos, como carbonatos, carbono orgânico total (COT) e carbono mineral, pela técnica de análise de Rock-Eval®, pode sugerir a qualidade da matéria orgânica, possibilitando discussão sobre o tipo de maré, período de baixa ou alta absorção de CO₂, possíveis características de circulação do águas do fundo oceânico, contribuição de atividades biológicas (Outridge *et al.*, 2017). A técnica de Pirólise Rock-Eval® permite a caracterização da matéria orgânica por meio de gradiente de temperatura, onde as moléculas orgânicas são detectadas por um detector de ionização de chama (FID). Além de permitir, por detecção por infravermelho, que moléculas oxigenadas ligadas a matéria orgânica sejam distintas do COT do conteúdo mineral (Pacini *et al.*, 2023).

Nesse sentido, a avaliação de uma variedade de biomarcadores orgânicos geoquímicos, para inferir a origem da matéria orgânica nos sedimentos, pode ser realizada através de substâncias orgânicas, tais como as classificadas como hidrocarbonetos alifáticos, ácidos carboxílicos, amidas e triterpenoides, analisadas pelas técnicas analíticas de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SEDIMENTOS MARINHOS

Os sedimentos marinhos oferecem informações sobre os processos biológicos, físicos e químicos, especificamente sobre os ciclos biogeoquímicos globais. O transporte de carbono orgânico terrestre, organismos aquáticos marinhos, detritos de plantas e animais e atividade biológica, elementos chaves para o entendimento da origem e composição da matéria orgânica (Bergo *et al.*, 2022), podendo ser de origem orgânica e inorgânica, além de uma mistura dos dois em ambientes marinhos de alta profundidade (Baudin *et al.*, 2015).

A composição dos sedimentos marinhos possui detritos de origem de ambientes costeiros, ou de mar raso ou do mar profundo. O paleoambiente desses sistemas deposicionais em mares profundos pode receber grande aporte de sedimentos, ou de ambientes estuários, ou por correntes de fundo marinho, que podem contribuir para formação de sedimentos profundos (Guo *et al.*, 2025).

Sedimentos de região costeira e abissais são tipos distintos de acumulação de carbono orgânico, enquanto o sedimento marinho de superfície, composto por silte, argilas, areias fornecidas pelos rios e pela erosão continental, possui maior contribuição de fonte de carbono orgânico, os sedimentos pelágicos depositados no fundo do oceano contem grande quantidade de material biogênico, como carbonato e sílica biogênica, produzida pelos fitoplanctons (Berner e Berner, 2012; Parameswaran *et al.*, 2024).

Ao longo do tempo, a taxa de sedimentação e profundidade da água podem afetar a preservação da matéria orgânica nos ambientes marinhos abissais (Qiao *et al.*, 2025). Outro fator para preservação das moléculas orgânicas é o tipo de constituintes das partículas dos sedimentos, que podem ser formados por siltes e alumino silicatos, permitindo dentro dos processos sedimentares, possível proteção física por encapsulamento de matéria orgânica (Ezzati e Gélinas, 2025).

O estudo da composição da matéria orgânica nos sedimentos marinhos pode descrever diferentes origens, resultados da diagênese durante a sedimentação, atribuídas ao conhecimento dos biomarcadores orgânicos, que podem caracterizar o tipo de ambiente, nível do mar e a influência de diferentes fontes de contribuição orgânica para reconstrução do paleoambiente marinho oceânico abissal (Zhang *et al.*, 2024).

2.2 MATÉRIA ORGÂNICA MARINHA

A composição da matéria orgânica em sedimentos marinhos, formada principalmente por elementos de hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio, pode ter como constituintes os

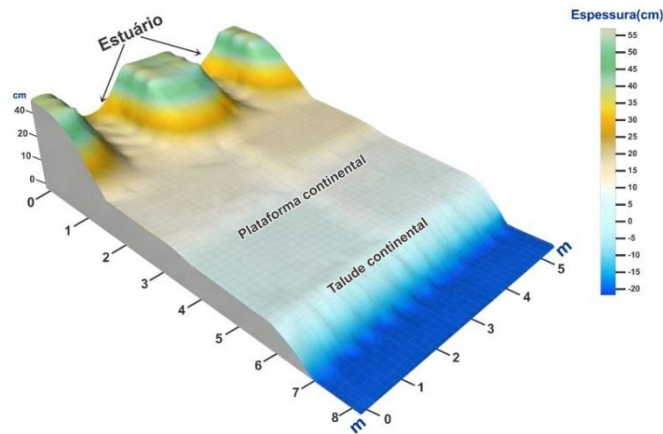
triterpenoides biogênicos inalterados, *n*-alcanos, ácidos graxos, amidas e esteradienos (Peters *et al.*, 2005). Na identificação da fonte de matéria orgânica marinha, são utilizadas ferramentas geoquímicas para traçar a composição elementar do carbono orgânico e biomarcadores orgânicos específicos presentes no sedimento marinho (Li *et al.*, 2020).

A relação entre contribuição marinha e terrestre são particularmente importantes para definir o ciclo da matéria orgânica em ambientes marinhos (Bisch *et al.*, 2024). Assim como fatores e mecanismos de deposição que regem os processos diagenéticos estão associados aos transportes de detritos biogênicos, terrestres e condições físico-químicas das massas de água, contribuem para a formação da composição dos depósitos orgânicos nos sedimentos marinhos (Martínez *et al.*, 2025). Essas alterações biológicas, físicas e químicas que ocorrem durante os estágios iniciais da sedimentação em temperaturas maiores que 50 °C são definidas como diagênese (Peters *et al.*, 2005; Pereira, 2021).

O carbono orgânico nos sedimentos marinhos costeiros e abissais representam uma pequena fração da massa do sedimento. São compostos por matéria orgânica inerte e reativa, onde a reativa está sujeita a uma rápida decomposição por processos biológicos (Hiddink *et al.*, 2023). As concentrações de carbono orgânico em sedimentos são reportadas como carbono orgânico total (%COT) pela presença de compostos orgânicos agregados nas partículas dos grãos como o carbono dissolvido na água dos poros dos sedimentos (Parameswaran *et al.*, 2024).

A Figura 1 apresenta os ambientes marinhos por profundidade de sedimentos, onde em regiões do talude continental possuem de 0,5 a 1,0% de COT a 0 a 10 cm de profundidade de sedimento (Bernier, 1982). Uma grande fração do COT depositado nesses ambientes, de até 67%, não é formada por plâncton marinho, mas produzida por plantas terrestres (Burdige, 2005). As regiões de plataforma onde os carbonatos neríticos são formados por corais e outros organismos no fundo do mar contêm cerca de 1% de COT (Bernier, 1982). Em locais da plataforma continental, cerca de 50 a 70%, não recebem entradas de sedimentos e são cobertas por areias relíquias (Emery, 1968; Hall, 2002) e assim contêm pequenas quantidades de COT (cerca de 0,1%).

Figura 1. Diagrama esquemático 3D de ambientes marinhos ilustrando condições de talude.



Fonte: Adaptado de Parameswaran *et al.*, 2024.

Sedimentos abissais, que não estão associados a regiões de alta produtividade, contêm quantidade abaixo de 0,5% de COT (Baturin, 2007; Berner, 1982; Lee *et al.*, 2019; Seiter *et al.*, 2004). Em regiões de ressurgência oceânica com alta produtividade, grandes quantidades de COT são rapidamente depositadas no fundo do mar, de modo que as concentrações sedimentares de COT são geralmente maiores que 1% e podem chegar a 10% (Berner, 1982; Lee *et al.*, 2019; Seiter *et al.*, 2004). Considerando essas observações, a concentração média global de COT em sedimentos de plataforma e de profundidade parece estar próxima de 0,5 a 1,0% (Parameswaran *et al.*, 2024).

2.3 ÁGUAS DE FUNDO NO OCEANO ATLÂNTICO

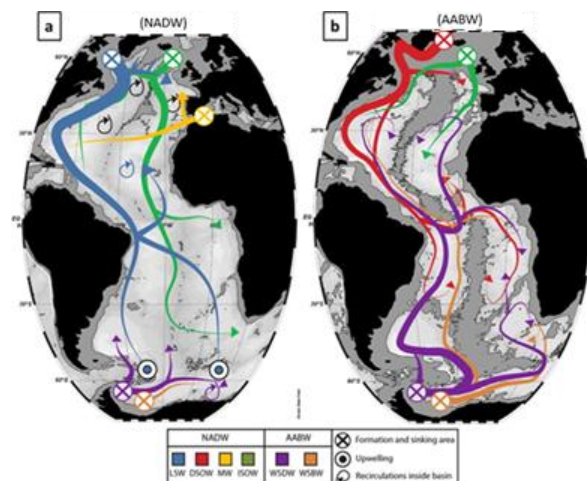
As águas de corrente marinha permitem a circulação de massas de água com características distintas de temperatura e teor de nutrientes, densidade e porcentagem de oxigênio dissolvido e gás carbônico. Os ambientes marinhos geralmente são subdivididos de acordo com a profundidade da água, que determina os tipos de correntes marinhas. A circulação oceânica profunda compreende movimento das águas oceânicas e é classificada de acordo com a profundidade. De 800 a 1200 m é classificado como Água Intermediária da Antártida (NAIW), entre 2000 e 3100 m como a Água Profunda do Atlântico Norte (NADW) e entre 3100 m o fundo oceânico como a Água da Antártica de Fundo (AABW) (Silva *et al.*, 2024).

O resultado da produção da AABW possui uma sequência complexa de processos, caracterizada por sua alta densidade e salinidade, e baixa temperatura, que quando em contato com uma outra parte de água de menor densidade, ocasiona a formação de corrente oceânica que por ser mais densa, a faz descer para o fundo do mar. Dessa forma, o movimento da água é impulsionado por diferentes densidades de massas de água no oceano (Benites *et al.*, 2023).

A circulação de água dentro do Oceano Atlântico profundo (AABW) possui maior contribuição das bacias argentino, brasileira e antártica. A Circulação Meridional do Atlântico (AMOC) engloba a associação dos deslocamentos de massa de água (AABW e NADW), e é importante nos sistemas marinhos e climáticos pela redistribuição de calor, carbono e nutrientes (Gu *et al.*, 2020).

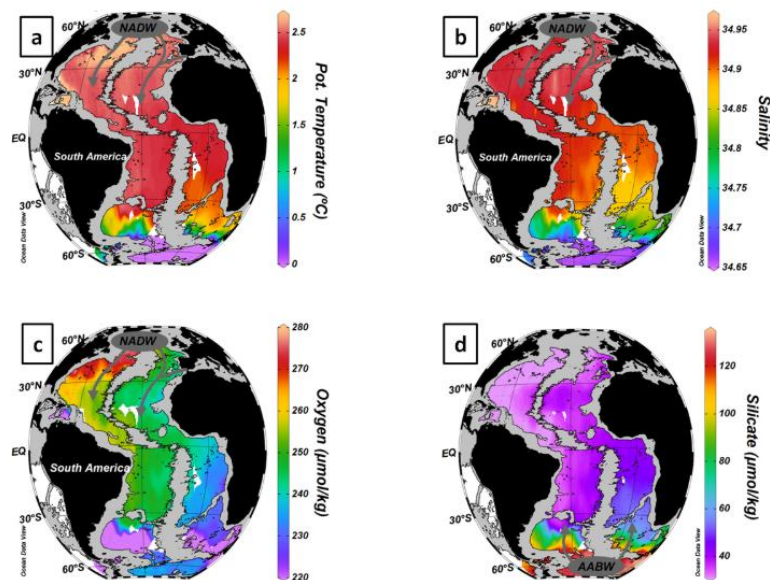
A Figura 2 ilustra as massas de águas profundas e de fundo que são formadas por meio de processos de convecção oceânica, mistura de superfície e mistura na criosfera, onde a NADW e a AABW possuem tipos de distribuição de massas bem identificadas, perto das suas áreas de formação, sendo o NADW composto pelo LSW (*Labrador Sea Water*), DSOW (*Denmark Strait Overflow Water*), MW (*Mediterranean Water*) e ISOW (*Iceland Scotland Overflow Water*). O AABW formado pelo WSDW (*Weddell Sea Deep Water*) e WSBW (*Weddell Sea Bottom Water*) (Ferreira *et al.*, 2017).

Figura 2. Mapa de distribuição de águas de fonte NADW e AABW. As setas coloridas representam os principais caminhos das águas de origem com base em suas contribuições, que diminuem à medida que suas contribuições diminuem. LSW (*Labrador Sea Water*), DSOW (*Denmark Strait Overflow Water*), MW (*Mediterranean Water*) e ISOW (*Iceland Scotland Overflow Water*). E o AABW pelo WSDW (*Weddell Sea Deep Water*) e WSBW (*Weddell Sea Bottom Water*).



Fonte: Adaptado de Ferreira *et al.*, 2017.

De acordo com Ferreira *et al.*, 2017, que investigou a base de dados climatológicos de 1973 a 2014, do “*World Ocean Data Base*”, para avaliar a distribuição e quantificação da origem das massas de águas, como pode ser visto na Figura 3, a AABW possui maior aporte de nutrientes (silicatos) e menor disponibilidade de oxigênio dissolvido, e que o NADW possui maior salinidade e temperatura. Esse tipo de característica influencia a bacia oceânica brasileira de água de fundo, contribuindo para formação dos sedimentos abissais da ERG, e sugerindo a contribuição de transporte de material da bacia da Argentina e do continente da Antártica. Pelo seu posicionamento geográfico, a ERG pode atuar como uma barreira entre as bacias oceânicas do Brasil e Argentina, impactando o transporte das águas de fundo para o Norte do Atlântico (Galvão e Castro, 2017; Morozov *et al.*, 2020, Bergue *et al.*, 2025). Figura 3. A distribuição horizontal da temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e silicato entre 3000 e 3050 m do banco de dados WOD13.



Fonte: Retirado de Ferreira *et al.*, 2017.

Os sedimentos marinhos do fundo da ERG são banhados pelo corrente AABW. Essas massas de água possuem características que permitem menor degradação da matéria orgânica sedimentar, como por exemplo, o baixo teor de oxigênio dissolvido, facilitando ambiente de anoxia, que pode ser confirmado considerando os resultados de composição molecular da matéria orgânica. Outros fatores como a taxa de sedimentação, coluna d’água oceânica e o retrabalhamento dos sedimentos podem ser considerados quanto a preservação da matéria orgânica (Khan *et al.*, 2024).

2.4 INDICADORES GEOQUÍMICOS

2.4.1 Carbono Orgânico Total

As concentrações de carbono orgânico total em sedimentos são reportadas como TOC (do inglês, *total organic carbon*; COT = Carbono Orgânico Total). O monitoramento do COT em sedimentos, por meio da pirólise, pode apresentar uma mistura de contribuições terrestres, marinhas e inertes de matéria orgânica (Galloway *et al.*, 2024). A maior parte de COT depositado no meio ambiente (acima de 67%) não são formadas por organismos marinhos, mas produzidas por plantas terrestres (Burdige, 2005; Parameswaran *et al.*, 2024). Por meio de observações e hipóteses, a grande maioria da matéria orgânica nos sedimentos (até ~ 90%) está associada a minerais, em frações de granulometria da silte e argila. Outra possibilidade seria a superfície mineral ser conservada durante os intemperismos das rochas continentais no transporte de partículas minerais terrígenas pelos rios para os oceanos e finalmente, para os sedimentos marinhos (Hedges, 2002).

Sedimentos abissais não estão associados a regiões de alta produtividade e contêm quantidade de matéria orgânica menor que 0,5% de COT (Berner, 1982; Baturin, 2007; Seiter *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2019).

2.4.2 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio é um composto químico com a fórmula de CaCO_3 (Veerasingam e Venkatachalapathy, 2014). Este pode ter origem em ambientes marinhos e terrestres, sendo comum a composição mineral em solos, sedimentos e rochas. Os minerais carbonáticos de sedimentos marinhos rasos de plataformas continentais e depósitos calcários biogênicos do oceano profundo são considerados os reservatórios de carbono inorgânico mais ricos na superfície da Terra (Fu *et al.*, 2020).

A produção oceânica de CaCO_3 é expressivamente atribuída às conchas de organismos planctônicos marinhos, especialmente os coccolitóforos, foraminíferos, entre outros, formando sedimentos calcários pela decomposição desses organismos, incluindo também os corais, algas, foraminíferos bentônicos, conchas e briozoários. Os carbonatos biogênicos são formados em águas superficiais e dentro de sedimentos superficiais e, eventualmente, se acumulam no fundo do mar (Mello *et al.*, 2023).

Os sedimentos marinhos são classificados em terrígenos, biogênicos, silicosos e autigênicos. Os sedimentos terrígenos possuem menos de 30 % de carbonato de cálcio e sílica amorfa. Neste grupo são considerados sedimentos transportados por gelo (*icebergs*) e as lamas de baixo teor de carbonato e sílica. Os biogênicos são encontrados com teor maior que 30 % de

carbonato de cálcio e sílica amorfa. Os silicosos são sedimentos biogênicos com teores acima de 30 % de sílica amorfa, diatomáceas, radiolários e esponjas silicosas. Os autigênicos são os sedimentos autóctones de precipitação química e vulcanogênicos (Chester, 1990; Giannini e Riccomini, 2000; Veizer e Mackenzie, 2003; Aguiar, 2014).

O nível de carbonato em regiões de águas profundas sofre a influência de correntes polares de fundo que seguem do sul para o norte no Oceano Atlântico, que são mais densas e mais frias, contém mais dióxido de carbono e estão sob pressão mais altas. Essas águas por serem mais frias tendem a conservar a matéria orgânica que esteja carreando durante sua longa circulação, podem absorver mais dióxido de carbono que águas quentes e o maior nível de gás carbônico são fatores que tornam o carbonato mais solúvel em águas mais profundas (Dias, 2004; Press *et al.*, 2006; Aguiar, 2016).

2.5 BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS

Os biomarcadores geoquímicos têm grande importância para entendimento da origem e dos processos biogeoquímicos que afetam a deposição e preservação de matéria orgânica (Pereira, 2021). Os marcadores moleculares podem ser definidos como classe de compostos cuja estrutura, ou o seu nível de transformação diagenética, pode ser relacionada a uma origem específica (Eglinton e Murphy, 1969; Killops e Killops, 2005; Carreira *et al.*, 2017).

Os biomarcadores são moléculas orgânicas que podem estar presentes nos extratos orgânicos solúveis dos sedimentos e rochas. Quando preservados, podem permitir a correlação com compostos precursores presentes no reino animal ou vegetal para reconstrução do ambiente deposicional da matéria orgânica (Tenório, 2013).

Dessa maneira, o estudo da composição dos biomarcadores em sedimentos profundos pode alcançar diferentes fontes de matéria orgânica e características únicas de estrutura que fornecem informações sobre a sua origem (Pereira, 2021), onde a contribuição marinha e terrestre são particularmente importantes para definir o ciclo da matéria orgânica (Bisch *et al.*, 2024).

2.5.1 *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos são importantes proxies de caracterização do tipo de matéria orgânica, em sedimentos preservados ou que sofreram degradação e fotodegradação por processos diagenéticos iniciais (Gao *et al.*, 2021). A sua presença e distribuição fornece indícios sobre a sua origem biológica produzida por organismos aquáticos (fitoplâncton, bactérias e algas), assim como a possibilidade de outras fontes de matéria orgânica, como por exemplo as plantas superiores terrestres. A fonte de matéria orgânica pode ser difusa pela relação de contribuição

marinha e terrestre. O uso de *n*-alcanos, em relação a outros marcadores geoquímicos, pode ser considerado mais comum pela maior resistência a degradação, por isso são mais difundidos a sua aplicação como indicadores de fonte de matéria orgânica e ambiente deposicional (Pereira, 2021).

Os *n*-alcanos de cadeia longa, de C₂₅ a C₃₅, são componentes presentes no revestimento de ceras epicuticulares, com sua distribuição na cera de folhas com predominância ímpar sobre par de homólogos, com máximos em C₂₇, C₂₉ ou C₃₁ (Andrae *et al.*, 2018). Essas plantas superiores terrestres contém uma mistura de derivados de cadeia longa (*n*-alcanos, álcoois e ácidos carboxílicos), triterpenoides e metabólitos secundários menores (Schuster *et al.*, 2016).

Em sedimentos recentes, *n*-alcanos com um número ímpar de carbonos sobre seus equivalentes de cadeia par na distribuição de C₂₄ a C₃₅ tendem a ter pouca ou nenhuma relação com contribuição de matéria orgânica marinha (Peters *et al.*, 2005, Gao *et al.*, 2021).

O número de carbono máximo (C_{max}) indica a origem de matéria orgânica. Os *n*-alcanos de cadeia curta (<C₂₀) são geralmente biossintetizados por bactérias, plâncton e/ou algas (Derrien *et al.*, 2017). Em particular, as plantas vasculares não emergentes (macrófitas submersas e flutuantes) são mais abundantes em *n*-alcanos na faixa de C₂₀ a C₂₅, com predominância dos homólogos de cadeia ímpar. As cadeias longas de C₂₅ a C₃₅ tem origem de carbono terrestre, sendo componentes de ceras epicuticulares das plantas vasculares, dominadas por homólogos de número ímpar, sendo C₂₇ e C₂₉ mais abundantes em árvores e arbustos, enquanto C₃₁ e C₃₃ são encontrados em gramíneas e algas (Li *et al.*, 2020).

2.5.1.1 *Índice de preferência de carbono*

Determinado com base nas abundâncias de *n*-alcanos pares e ímpares, foi introduzido há mais de 60 anos o índice de preferência de carbono (do inglês, *carbon preference index; CPI*) (Bray e Evans, 1961), conforme Equação 1.

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

Os valores de CPI maiores que 1 indicam a predominância de contribuição de plantas vasculares, geralmente variando entre 3 e 6 (Dashtbozorg *et al.*, 2019). Já os valores em torno de 1 indicam contribuição de microrganismos, matéria orgânica reciclada e ou contaminação petrogênica (Bouloubassi *et al.*, 2001).

2.5.1.2 Razão entre matéria orgânica terrestre e aquática

A razão entre o material terrestre e aquático (do inglês, *Terrestrial to Aquatic Ratio*, *TAR*; RTA = razão terrestre para aquático) é um parâmetro proposto por Bourbonniere e Meyers (1996), conforme a Equação 2 abaixo:

$$TAR = \left(\frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \right) Eq. 2$$

A relação terrestre/aquática (TAR) de *n*-alcanos é importante para distinguir as diferenças nas contribuições de componentes terrestres e aquáticos no conteúdo de sedimentos. Os *n*-alcanos de cadeia curta (C_{15} , C_{17} e C_{19}) são representativos do material de algas, enquanto os alcanos de cadeia longa (C_{27} , C_{29} e C_{31}) se originam de plantas terrestres (Silliman *et al.*, 2000).

A razão é válida para identificar a contribuição relativa da matéria orgânica da flora terrestre e da flora de lago. Quando fontes aquáticas são predominantes, TAR apresenta valores menores que 1 (Tenzer *et al.*, 1999). Por outro lado, valores maiores que 1 indicam fontes terrestres (Silva *et al.*, 2008).

2.5.1.3 Comprimento médio da cadeia

O comprimento médio da cadeia (ACL, do inglês *Average Chain Length*) representa o número médio em peso de átomos de carbono dos *n*-alcanos de plantas superiores (*n*- C_{27} ao *n*- C_{33}) (Poynter, 1989; Cruz, 2020), de acordo com a Equação 3, abaixo:

$$ACL_{27-33} = \frac{\sum(C_i \times [C_i])}{\sum[C_i]} Eq. 3$$

Onde C_i representa o número de carbonos e $[C_i]$ a concentração do *n*-alcano com número de carbono C_i , entre *n* C_{27} -*n* C_{33} .

Os valores de ACL_{27-33} estão relacionados a proteção das plantas ocasionadas por variações de temperatura ou condições de clima seco para evitar a sua desidratação, refletindo na maior síntese de homólogos (C_{27} a C_{33}) de maior comprimento, para ocorrência de maiores oscilações de temperatura ou de clima mais seco (Rommerskirchen *et al.*, 2003; Schefuß *et al.*, 2003; Cruz, 2020). Nesse sentido, pela sensibilidade às variações ambientais, o ACL é indicativo de alterações de vegetação por mudanças hidrológicas, em que vegetação com comprimentos mais longos de cadeia pode estar vinculada às gramíneas e a vegetação com comprimentos de cadeia mais curtos pode estar relacionada a plantas tropicais (Badewien *et al.*, 2015; Rommerskirchen *et al.*, 2006; Cruz, 2020).

2.5.1.4 Proporção de *n*-alcanos aquáticos (Paq)

O índice de Paq relaciona concentração de cadeias medias e longas (*n*-C₂₃ a *n*-C₃₁) para indicar as fontes de *n*-alcanos para distinguir a fonte de plantas aquáticas submersas/flutuantes e terrestres/flutuantes (Li, 2020). A Equação 4 para cálculo do Paq é apresentada a seguir:

$$Paq = \left(\frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{31}} \right) \text{ Eq. 4}$$

Os valores de Paq variam distintamente quando *n*-alcanos são derivados de plantas terrestres (< 0,1), macrófitas aquáticas emergentes (0,1 - 0,4) e macrófitas submersas / flutuantes (> 0,4) (Poynter e Eglinton, 1990; Ficken *et al.*, 2000; Pereira, 2021).

2.5.2 Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos ou ácidos graxos são biossintetizados por diferentes tipos de organismos e fornecem visão geral das fontes de matéria orgânica, com contribuição de bactérias, microalgas, fauna marinha e plantas superiores terrestres. São encontrados em sedimentos recentes devido a sua persistência e abundância com predominância do número par de átomos de carbono na cadeia característicos da sua biossíntese enzimática (Volkman *et al.*, 1980; Simoneit *et al.*, 2005).

Os ácidos graxos estão presentes dentro da matriz cuticular das plantas na faixa de C₁₄ a C₃₂. Assim como os *n*-alcanos, os ácidos graxos de cadeia longa (C₂₆ a C₃₀) são preferencialmente sintetizados por plantas superiores terrestres, enquanto os ácidos carboxílicos na faixa C₁₆ e C₁₈ são omnipresentes e mostram menos especificidade, podendo ser proveniente de organismos marinhos ou de plantas terrestres, por serem os principais componentes das respectivas membranas celulares (Volkman *et al.*, 1998; Ficken *et al.*, 2000; Seki *et al.*, 2012; Mao *et al.*, 2015).

Os ácidos graxos de sedimentos marinhos podem ainda estar relacionado com atividade microbiana, sendo importantes para avaliar as contribuições das populações microbianas na origem da matéria orgânica (Mortillaro *et al.*, 2011; Baokun Tang, 2013; Mao *et al.*, 2015; El-Karim *et al.*, 2016).

Os ácidos carboxílicos biogênicos possuem predominância de cadeias carbônicas par com abundância máxima dos compostos C₁₆, C₁₈, C₂₄ e C₂₆. Os ácidos graxos C₁₆ e C₁₈, de cadeia curta, podem ser produzidos por múltiplas fontes, como por exemplo, a partir do açúcar sintetizado durante a fotossíntese, sendo preferencialmente incorporados na dieta dos microorganismos, e em diferentes tipos de plantas são sintetizados por percursos bioquímicos

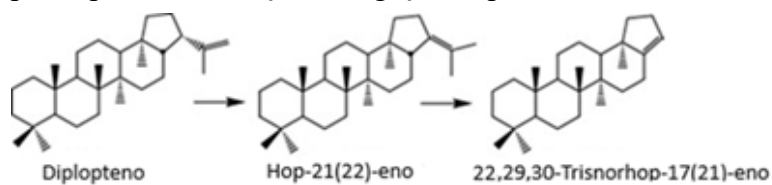
idênticos, além de serem mais disponíveis pela solubilidade em água. O predomínio de cadeias na faixa de $n\text{-C}_{16}$ a $n\text{-C}_{24}$ pode ter indício de bactérias marinhas (Morales, 2021).

2.5.3 Hopanoides

Os lipídios policíclicos terpenoides, isto é, os hopanoides, sintetizados por bactérias, são considerados importantes biomarcadores da classe dos triterpenoides para identificar a fonte (origem terrestre, planctônica ou de algas) da matéria orgânica, a contribuição de atividade microbianas e as condições físico-químicas (óxico ou anóxico) do tipo de ambiente deposicional em sedimentos (Nizar *et al.*, 2021).

Os hopanoides são importantes constituintes da membrana celular dos procariontes e derivam na sua maioria das bactérias procarióticas, que por rotas biossintéticas específicas formam hopanoides polifuncionalizados, sendo o precursor mais abundante o hopanoide bacteriohopanotetrol (Synnott *et al.*, 2021). Outra fonte precursora de hopanoides também sintetizada por diversos grupos de bactérias tem como produto terpano pentacíclicos com uma ligação dupla (diplopteno) ou com uma hidroxila (diplopterol), ambos na posição C_{22} (Innes *et al.*, 1997; Farrimond *et al.*, 2002; Pereira, 2021), como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4. Esquema hipotético de formação diagenética do 22,29,30-trisnorhop-17(21)-eno a partir do diplopteno por isomerização da ligação dupla



Fonte: Adaptado de Sinninghe Damsté *et al.*, 2014.

De forma geral, o tipo de estrutura molecular dos hopanoides, atribuídos como hopenos, hopanos, hopanonas, hopanols e ácidos hopanóicos, são relativos a estágios de diagênese, que indica se a preservação da matéria orgânica no sedimento é recente ou se foi retrabalhado, além de possíveis fontes de contribuição biológica ou de matéria orgânica de plantas vasculares terrígenas (Peters *et al.*, 2005; Pereira, 2021).

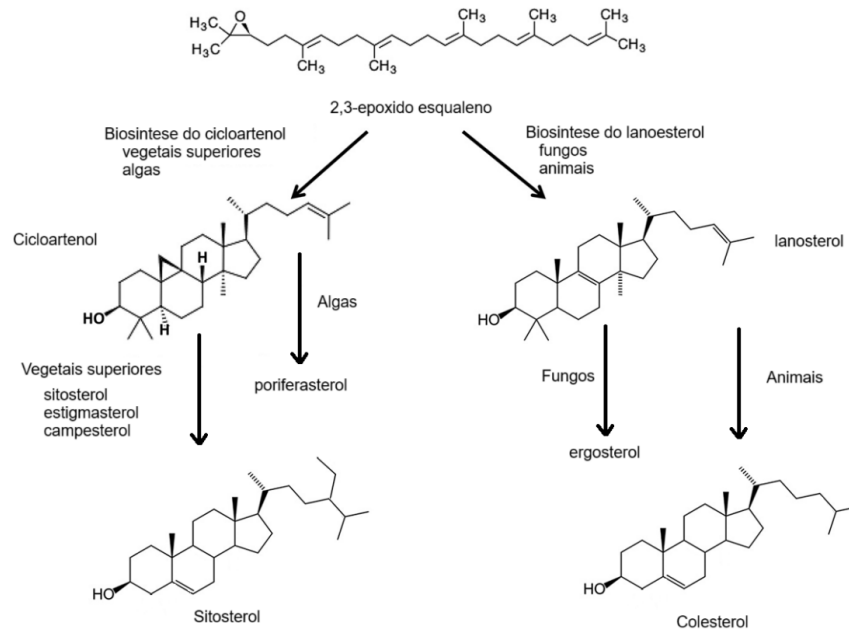
Apesar da hipótese de formação de hopenos via isomerização do diplopteno, alguns estudos sugerem a origem biogênica, sendo o 22,29,30-trisnorhop-17(21)-ene um produto intermediário da biossíntese do bacteriohopanotetrol, derivado de cianobactérias (Dobson *et al.*, 1988; Talbot *et al.*, 2008; Pagès *et al.*, 2015), associada a matéria orgânica em sedimentos modernos, possuindo outras possibilidades de biossíntese, através de bactérias redutoras de sulfato (blumenberg *et al.*, 2006) e de outros microrganismos (Nizar *et al.*, 2021).

2.5.4 Esteroides

Os esteroides são biomarcadores provenientes de organismos eucarióticos, algas e plantas vasculares, possuindo uma variedade complexa de componentes que pode contribuir para elucidar a origem da matéria orgânica que compõe o sedimento marinho (Doiron *et al.*, 2025). Sendo pertencentes à classe dos triterpenoides pentacíclicos, resultado da oxidação enzimática do esqualeno ($C_{30}H_{50}$) que são hidrocarbonetos presentes em membrana celular de organismos eucarióticos, e intermediários para biossíntese do fitoesterol e colesterol em plantas e animais (Popa *et al.*, 2014).

Os esteróis são relativamente resistentes à biodegradação de bactérias. Estes tendem a se acumular em condições ácidas e anaeróbicas, contribuindo com relativas concentrações em sedimentos. Possuem alta ocorrência natural, devido aos amplos números de atividades biossintéticas de diversos organismos, como apresenta a Figura 6. Em determinadas condições diagenéticas, com ocorrência principalmente em sedimentos mais antigos, os esteróis são reduzidos a esteranos (Hasset, 1977).

Figura 6. Esquema de obtenção de esteróis a partir do 2,3-epóxido esqualeno por vegetais superiores, animais, fungos e algas.



Fonte: Adaptado de Brumfield *et al.*, 2017; Pereira, 2021.

Os esteróis têm sido identificados em variados sedimentos, principalmente por serem recalcitrantes. Esses compostos são largamente utilizados em estudos geoquímicos de caracterização molecular da matéria orgânica por possuírem biomarcadores específicos que conservam a sua estrutura química durante diferentes processos e de grandes períodos. Dessa

maneira, compreender as transformações diagenéticas indicando diferentes fontes de matéria orgânica, podendo ser produzidas de variadas origens, como de algas, plantas terrestres, animais, fungos e algumas bactérias na formação dos esteróis presentes em sedimentos recentes (Volkman, 1986; Canuel e Zimmerman, 1999; Pereira, 2021).

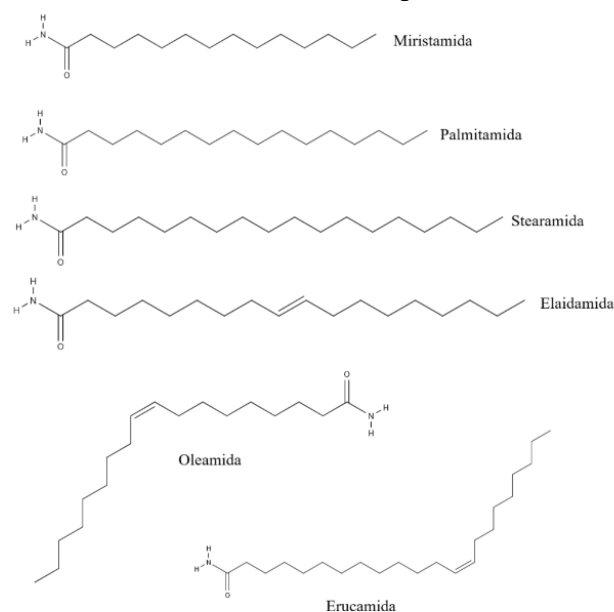
2.5.5 Amidas

Os biomarcadores nitrogenados são compostos orgânicos de grupo funcional amida, que podem ser derivados de ácidos carboxílicos ou naturalmente distribuídos em fungos, algas e plantas vasculares. Os relatos sobre a ocorrência de amidas em sedimentos ainda são limitados (Pu *et al.*, 2024).

O estudo da presença de *n*-alquil amidas incorporadas na matéria orgânica dos sedimentos podem corroborar com registro de informações sobre a fonte, pelo fato da matéria orgânica possuir uma mistura de muitas fontes e graus variáveis de preservação (Meyers, 2003).

A presença de múltiplos compostos de ácidos graxos de amidas associados à atividade biológica de algas, como por exemplo a *P. parvum*, em ambientes com maior disponibilidade de nutriente fósforo, favorecem a produção de maiores concentrações de metabólitos primários de amida, como podemos citar a miristamida, palmitamida, estearamida, oleamida, elaidamida, linoleamida e erucamida (Figura 7) (Bertin *et al.*, 2012). As amidas de ácidos graxos são tipicamente encontradas em gramíneas e microalgas (Dembitsky *et al.*, 2000; Bertin *et al.*, 2012).

Figura 7. Estruturas moleculares de compostos de amidas.



Fonte: o autor

Em outra perspectiva, as amidas, como a 9-octadecenamida e 13-docosedamida, estão presentes em produtos naturais (Orem *et al.*, 2017), oriundas de plantas distribuídas nas zonas regiões tropicais e subtropicais (Hameed *et al.*, 2016), podendo ser predominante de espécies de microrganismos que vivem como hospedeiras de plantas, sem causar danos (Reis *et al.*, 2019). Outra fonte de amidas de ácido graxos são galhos e raízes terrestres, como as encontradas em extrato de galhos em espécies de plantas como *Salacia crassifolia* e *S. elliptica* e *Bryophyllum pinnatum* (Marinho-Miguel, 2024).

3. OBJETIVO

O presente estudo visou investigar em nível molecular, biomarcadores presentes em um testemunho de sedimentos marinhos superficiais de águas abissais, coletados na região da ERG, a oeste do Oceano Atlântico Sul, buscando compreender o tipo de matéria orgânica acumulada, bem como as condições do ambiente de deposição ao longo do tempo. Este testemunho engloba do final do Pleistoceno ao Holoceno (com idade cerca de 5000 a 16000 anos), incluindo o evento de mudança climática abrupta *Younger Dryas*.

Para entender as fontes da matéria orgânica e ambiente deposicional, em adição as variações composicionais químicas em nível molecular nos sedimentos marinhos do testemunho abissal da ERG, logrou-se os seguintes objetivos específicos:

- Realizar uma caracterização geoquímica geral dos sedimentos abissais da ERG a partir do teor de extrato orgânico solúvel (EOS), teor de carbonato, carbono orgânico total (COT) e carbono mineral (CMIN);
- Investigar e quantificar os biomarcadores moleculares presentes nos sedimentos pela técnica cromatográfica GC/MS;
- Caracterizar o aporte de matéria orgânica e ambiente deposicional a partir dos biomarcadores moleculares detectados nos sedimentos;
- Relacionar os dados obtidos com processos de diagênese da matéria orgânica sedimentar.

4. EXPERIMENTAL

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A ERG se estende entre as latitudes 28° e 34°S e longitudes 28° e 40°O (Figura 8), estando delimitada entre as fraturas oceânicas de Rio Grande e 35,3°S e sendo compreendida por montes submarinos, vales encaixados e escarpas elevadas (Alves, 1981). Está localizada

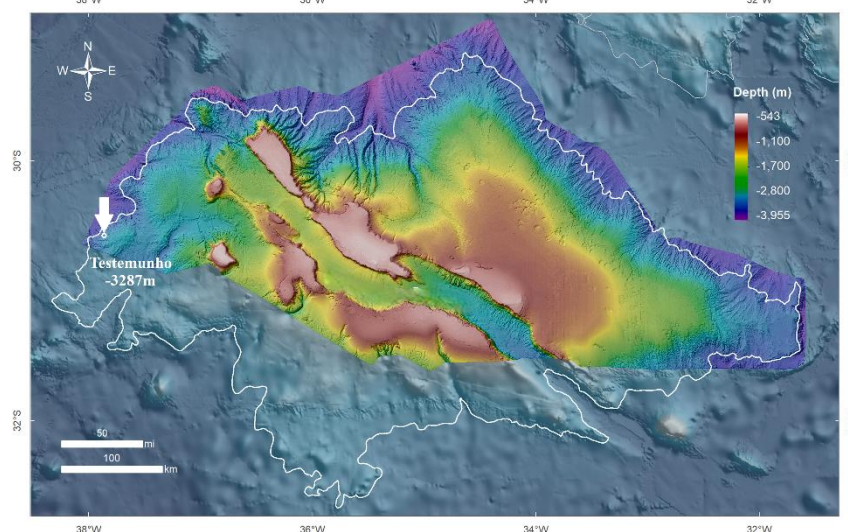
em proximidade a leste da bacia sedimentar brasileira de Santos e a o norte da Bacia de Pelotas na margem sul e sudeste brasileira e interpõe-se às bacias da Argentina e do Brasil. Figura 8. Mapa com a localização da ERG, na região oeste do Atlântico Sul.



Fonte: Adaptado de Lima *et al.*, 2025.

A amostragem dos sedimentos utilizados nesse trabalho, com localização de latitude -30.518964 e longitude -37.962590, foi realizada numa região próxima a oeste do Canal de Vema, sendo coletadas a cerca de 3.287 m de profundidade, em uma planície abissal. A ERG está separada da plataforma continental e do platô de São Paulo por um cânion profundo, chamado de canal do Vema. Outrora uma grande ilha, sofreu submersão, pela hipótese de esfriamento da câmara magmática que existia abaixo dela. Em outras palavras, foi a ERG que afundou por consequência da erosão termal, e não o oceano que a encobriu (Ussami *et al.*, 2013). O mapa batimétrico da ERG está ilustrado na Figura 9, onde é também indicado a região de amostragem.

Figura 9. Mapa batimétrico adquirido durante as pesquisas na região da ERG, indicando o local onde foi realizada a amostragem dos sedimentos a partir de uma caixa amostradora (*box-core*).



Fonte: Adaptado de Lisniewski *et al.*, 2025.

Os sedimentos foram coletados durante a expedição PROERG-AMB VIII, realizada pelo Serviço Geológico do Brasil (SGB-CPRM), por meio da Divisão de Geologia Marinha (DIGEOM), no período de 26 de janeiro a 12 de fevereiro de 2023, a bordo do Navio de Pesquisa Hidroceanográfico Vital de Oliveira (NPqHo H-39). A expedição foi coordenada pela pesquisadora oceanógrafa Dra. Maria Aline Lisniewski, e com a participação do coordenador deste projeto, Dr. Laercio Lopes Martins. A amostragem dos sedimentos foi realizada utilizando um *box-corer*, com posterior retirada de testemunhos de sedimentos com auxílio de cânulas de alumínio. As amostras coletadas foram cedidas pelo SGB-CPRM para realização desta pesquisa.

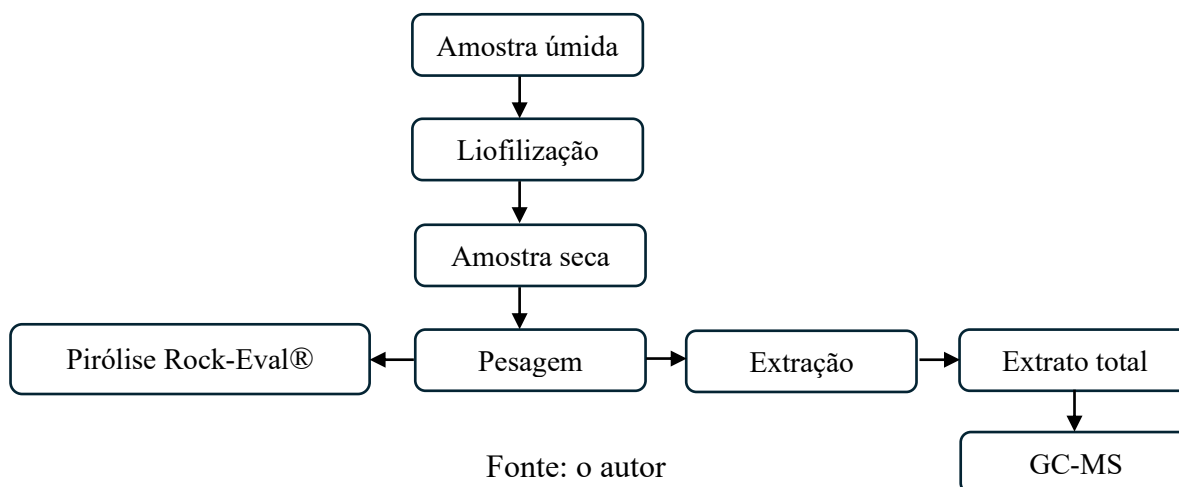
4.2 AMOSTRA

Os sedimentos em um testemunho com comprimento de 12 cm (Figura 10b), amostrado durante a expedição PROERG-AMB VIII, no oceano Atlântico Sul, foi dividido em 12 seções de 1 cm, com a colaboração da profa. Dra. Ana Luiza Spadano Albuquerque no Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP) do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF). O protocolo de corte do testemunho foi realizado a partir de um disco de diâmetro similar ao testemunho introduzido na parte inferior e pressionado com uma haste de madeira, até 1 cm de altura, para fora do tubo amostrador do testemunho, realizando assim a raspagem uniforme, obtendo as amostras por centímetro de testemunho.

4.3 PREPARO DAS AMOSTRA

O sedimento foi liofilizado a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h até massa constante e macerado usando gral e pistilo. O teor de umidade foi determinado por meio da pesagem antes e após o processo de liofilização, considerando a diferença entre a massa úmida e a massa seca. Para análise de pirólise Rock-Eval®, aproximadamente 60 mg de amostra seca foi pesada em balança semi-micro analítica ($\pm 0,00001\text{ g}$). Em outra parte pesada de massa seca, 10 g foi extraída utilizando 50 mL de solvente, mistura diclorometano/metanol (9:1), para obtenção da matéria orgânica solúvel, submetido a um processo de três ciclos consecutivos em banho de ultrassom por 30 minutos, intercaladas por centrifugação por cinco minutos e transferência do sobrenadante para um balão de fundo redondo (Gomes e Azevedo, 2003). Ao final do processo, foi obtido um volume final de 150 mL, que foi reduzido em evaporador rotativo a pressão reduzida e transferido para tubo de ensaio, onde foi levado a secura em fluxo de N_2 . A Figura 10 apresenta o esquema do procedimento experimental utilizado neste trabalho.

Figura 10. Esquema do processo de análises por Pirólise Rock-eval® e obtenção e análise da matéria orgânica solúvel nas amostras do testemunho.



As análises cromatográficas do extrato total solúvel foram analisadas direto do extrato total, sem purificação ou fracionamento.

4.4 PADRÕES

Os padrões deuterados utilizados para análise no GC/MS foram adquiridos da CDN Isotopes (Canadá), com pureza superior a 98%, estão identificados na Tabela 1. Os padrões foram pesados em balança semi-micro analítica ($\pm 0,00001$ g; XP205, Mettler Toledo, Suíça), transferidos para balões volumétricos calibrados e utilizando diclorometano como solvente, obtendo concentração final de $5 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$.

Tabela 1. Padrões deuterados utilizados.

Padrão	Concentração ($\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$)
Hexadecano-D ₃₄	5,5
Tetracosano-D ₅₀	5,2

O padrão tetracosano-D₅₀ foi utilizado como padrão sub-rogado para estudo de recuperação, enquanto os demais foram utilizados como padrões de quantificação das diferentes classes de substâncias estudadas.

4.5 MATERIAL E REAGENTES

Os solventes, todos com grau de pureza cromatográfico, diclorometano (grau ABSOLV), e metanol (grau HPLC), foram adquiridos pela Tedia (Rio de Janeiro, Brasil). Frascos de vidro de 2 mL e micro seringas de 10 a 500 μL calibradas foram utilizados (Agilent Technologies). A pesagem foi realizada em balança semi micro-analítica ($\pm 0,01$ mg) (Mettler Toledo).

Toda a vidraria foi descontaminada da seguinte maneira: (1) lavada com água em abundância; (2) escovada com escova de laboratório com detergente comercial neutro para retirada de material preso na parede dos vidros; (3) removido o excesso de detergente com água em abundância; (4) imersão em solução de Extran alcalino 2% (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) por, no mínimo, 24 horas; (5) lavagem com água em abundância; (6) rinsagem com água destilada; e o material não volumétrico foi levado a secagem em estufa a aproximadamente 105 °C; (7) Os materiais não volumétricos também foram muflados a 450 °C por 3h antes do uso.

4.6 MÉTODOS PIROLÍTICOS

4.6.1 Pirólise Rock-Eval®

O equipamento Pirólise Rock-Eval® da marca Vinci Technologies utilizado para análise térmica neste trabalho está localizado no laboratório HCS – *Hydrocarbon Solution*. Para análise das amostras foi colocada 60 mg num cadinho específico e aquecido progressivamente com temperatura inicial de 300 °C até 650 °C, com gradiente de aquecimento de 25 °C min⁻¹. A quantidade de hidrocarbonetos livres gerados no forno de pirólise foi detectada por detector de ionização de chama, representado pelo pico S1. O querogênio presente na amostra pirolisada formado, identificado pelo pico S2. O pico S3, obtido pelo detector de infravermelho, apresenta o CO₂ gerado durante a rampa de aquecimento (Pacini *et al.*, 2023).

Os resultados são expressos por tabelas e curvas do sinal de respostas dos detectores de detector de ionização de chama e o de infravermelho obtidas pelo *software* Geoworks.

4.7 MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

4.7.1 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)

O sistema GC/MS utilizado nesse estudo foi constituído por um espectrômetro de massas Agilent Technologies 5973 acoplado a um cromatógrafo Agilent 6890N equipado com uma coluna HP-5MS (5% fenil-95% metilsiloxano, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm df; Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi Hélio 4.5 (99,999% de pureza, White Martins, Brasil) na vazão de 1 mL min⁻¹. O espectrômetro de massas operou com fonte iônica a 230 °C e ionização por elétrons a 70 eV. O extrato total foi analisado com programação de temperatura do forno de 60 °C seguido de aquecimento de 6 °C min⁻¹ até 210 °C, seguido por aquecimento de 4 °C min⁻¹ até 320 °C, e temperatura mantida por 15 minutos. A linha de transferência foi mantida a 280 °C e o espectrômetro de massas foi operado no modo de varredura completa de íons na faixa de 40-600 Da (Pereira, 2021).

4.8 TRATAMENTO DE DADOS

Os dados obtidos da análise por GC/MS foram processados utilizando o *software* MSDChem versão E.02 e as substâncias foram identificadas com base nos espectros de massas obtidos, do perfil de fragmentação, íons moleculares e íons diagnósticos, tempo de retenção relativos, ordem de eluição e comparação dos espectros de massas obtidos com os da biblioteca NIST versão 2.0 e comparação dos espectros de massas com a literatura (Barakat e Yen, 1989; Jacob *et al.*, 2005., Pereira, 2021).

A quantificação dos compostos hopanoides, esteradienos, amidas e ácidos carboxílicos foi realizada pela razão entre áreas dos respectivos íons diagnóstico frente ao íon (m/z) do padrão interno utilizado e a concentração do PI (Tabela 2), como mostra a Equação 5, abaixo:

$$\text{Concentração (ng g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Área do analito}}{\text{Área do PI}} \times \text{concentração do PI (ng g}^{-1}\text{)} \text{ Eq. 5}$$

A concentração do PI foi calculada utilizando a seguinte Equação 6:

$$\text{Concentração (ng g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Concentração (ng } \mu\text{L}^{-1}\text{)} \times \text{Volume adicionado (}\mu\text{L)}}{\text{massa de amostra pesada (g)}} \text{ Eq. 6}$$

A tabela 02 contém os íons diagnósticos (m/z) utilizados para os biomarcadores e padrões avaliados neste estudo por GC/MS.

Tabela 2. Íons diagnósticos utilizados para cada biomarcadores identificados e padrões internos.

Biomarcadores	Íons diagnósticos (m/z)	Padrões	Íons diagnósticos (m/z)
Hopanoides	191	Hexadecano-D ₃₄ Tetracosano-D ₅₀	66
Esteróis e derivados	215; 213; 231		
<i>n</i> -Alcanos	85		
Amidas	59; 72		
Ácidos carboxílicos	60		

Os resultados da avaliação de biomarcadores moleculares por GC/MS foram reportados de forma semiquantitativa, com o objetivo de estimar as concentrações e avaliar tendências. Para isso, foram integrados os picos com áreas maiores que 2 a 3 vezes o nível do sinal ruído, sendo os valores estimados com base na resposta instrumental, sem validação do método.

4.9 RECUPERAÇÃO

A avaliação da recuperação do processo foi verificada utilizando o padrão deuterado sub-rogado de tetracosano-D₅₀, adicionando um volume de 100 μL de uma solução de concentração 5,2 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$, na etapa de extração. O cálculo de recuperação foi realizado utilizando-se a razão de áreas entre o padrão sub-rogado *n*-tetracosano-D₅₀ e o padrão de quantificação *n*-hexadecano-D₃₄ obtidas na análise por GC/MS da fração de extrato total. Uma

mistura contendo *n*-hexadecano-D₃₄ e *n*-tetracosano-D₅₀ foi analisada, para obtenção da razão entre suas áreas. Assim, o cálculo de recuperação foi realizado de acordo com a Equação 7 a seguir:

$$Rendimento(\%) = \left(\frac{A_{c16}}{A_{c24}} \right)_{Amostra} \times \left(\frac{A_{c24}}{A_{c16}} \right)_{Padrão} \times 100 \text{ Eq. 7}$$

Os parâmetros de recuperação média aceitáveis adotados para este trabalho foram de 60-115%, com desvio médio relativo de 20% (AOAC-2016).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DATAÇÃO

O testemunho da pesquisa da Lima *et al.* (2025), com o tamanho de 11 cm foi determinado a idade pela técnica de radiocarbono (¹⁴C) por espectrometria de massas com acelerador (AMS) do Laboratório de Radiocarbono de Poznan (Poznan, Polônia). Esse testemunho medido a idade foi análogo ao utilizado neste trabalho (12 cm), coletados juntos no mesmo ponto e expedição PROERG-AMB VIII do Serviço Geológico do Brasil (SGB) em 2023. O dado teórico do corte 12 cm foi obtido por extrapolação utilizando a técnica de regressão Bayesiana de inferência Gaussiana com auxílio do programa MATLAB.

O testemunho de sedimentos utilizado no presente trabalho registra idade geológica (Tabela 03) que variou de 16,2 a 4,7 mil anos (Lima *et al.*, 2025), dentro do período de transição abrupta de alteração de clima, o período *Younger Dryas*, sendo registrado do núcleo de gelo da Groenlândia, indicando a datação entre 12.896 até a 11.703 anos atrás (Lynch-Stieglitz *et al.*, 2011; Rasmussen *et al.*, 2006), que marca o fim da época do Pleistoceno e o início do Holoceno.

Tabela 3. Resultados de idade geológica por radiocarbono em intervalos de 1 cm do testemunho.

Profundidade (cm)	Idade (10 ³ anos)
00-01	4,7
01-02	5,3
02-03	5,9
03-04	6,6
04-05	7,8
05-06	9,2
06-07	10,7
07-08	12
08-09	13,1
09-10	14,1
10-11	15,2
11-12	16,2

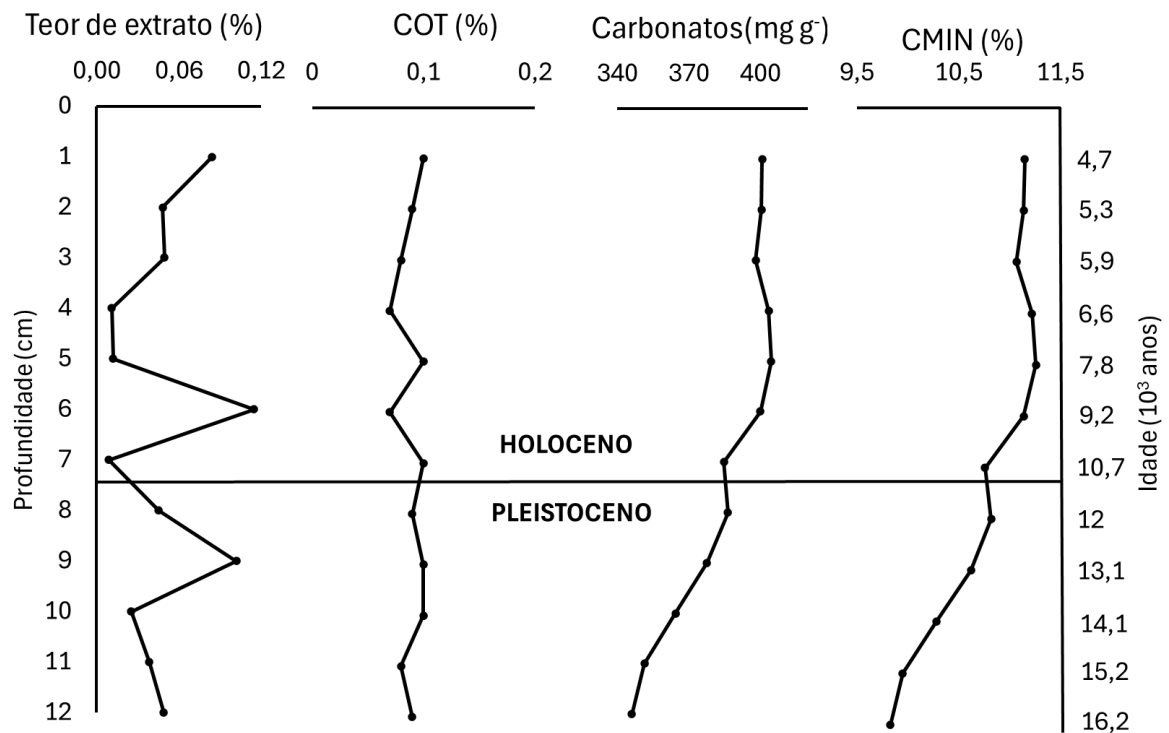
Fonte: Adaptado de Lima *et al.*, 2025.

Ribeiro *et al.* (2024) estudaram sedimentos marinhos que datam da época do Pleistoceno ao Holoceno, que indicou o Pleistoceno com clima frio e seco, com registros de incêndios. Já a época do Holoceno foi caracterizada pelo aumento progressivo da temperatura e de umidade a partir da análise de sedimentos marinhos da planície costeira do Rio Grande do Sul.

5.2 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA GERAL

A análise por Pirólise Rock-Eval foi aplicada para caracterizar a matéria orgânica das 12 seções de sedimento do testemunho da ERG. A quantidade de carbono orgânico total (COT), carbonatos e carbono mineral (CMIN) foram determinadas. A Figura 11 apresenta a variação destes dados obtidos, em adição ao de teor de extrato orgânico obtido na extração com solvente.

Figura 11. Gráfico de perfil dos dados de extrato orgânico extraído e dos valores da análise de Rock-Eval nos sedimentos, incluindo COT ('TOC'), carbonatos e CMIN.



Os baixos valores do teor de extrato total e de COT (Figura 12) indicam que o sedimento possui concentração de compostos orgânicos em nível de traço. Valores percentuais foram determinados menores que 0,12% de extrato total solúvel em solvente orgânico e carbono orgânico total em relação a massa analisada. Em regiões abissais, a deposição de sedimentos pode ocorrer por correntes de compostos com frações de carbonatos, oriundas do ambiente marinho, geradas pelo ciclo biológico por organismos mortos que realizaram a assimilação de CO₂ pela fotossíntese e de detritos orgânicos que ocorrem pelo acúmulo de restos de seres vivos e vegetais. Nesse processo de acumulação orgânica, em regiões mais profundas, pode refletir

um ambiente oligotrófico, com baixa produção primária, que justifica baixos valores de concentração de matéria orgânica nas amostras do testemunho (Fernandes, 2010).

Os níveis de carbonatos em regiões abissais, nas águas profundas do Atlântico Sul, sofrem influência das Águas da Antártica de Fundo, que possuem características físico-químicas de alta salinidade, baixa temperatura e altos valores de CO₂ devido a atividade biológica e baixa oxidação (Petró *et al.*, 2016). Altas concentrações de CO₂ tendem a formar carbonatos dissolvidos que precipitam na forma de carbonato de cálcio. O teor de carbonato de cálcio encontrado no sedimento marinho foi maior que 30%. Dessa forma, apresenta como característica sua origem biogênica, de formação orgânica, a partir de acúmulo de carbonato de cálcio de conchas e esqueleto de animais marinhos (Aguiar, 2014; Chester, 1990; Giannini e Riccomini, 2000; Veizer e Mackenzie, 2003). O menor acúmulo de carbonatos e de CMIN observado na época do Pleistoceno (Figura 12), nas amostras mais antigas do testemunho, indica condições de maré do mar estagnados, corroborando com maiores teores de CO₂, permitindo assim maiores níveis de acidez, possibilitando maior dissolução dos carbonatos e menor sequestro de carbono mineral (Petró *et al.*, 2016).

5.3 INVESTIGAÇÃO DOS BIOMARCADORES MOLECULARES

5.3.1 Recuperação

A recuperação do padrão sub-rogado variou entre 70 e 92% (média de 78%, n=12), com desvio padrão relativo de 7% (Tabela 4). Os valores encontrados estão dentro dos limites aceitáveis para análise de componentes traços em matrizes complexas. O critério de aceitação da recuperação adotados para este trabalho foram de 60-115%, com desvio médio relativo de 20% (AOAC-2016). Os resultados discutidos neste trabalho não foram corrigidos em relação a recuperação.

A Tabela 4 apresenta os resultados gravimétricos dos cortes de testemunhos a diferentes profundidades, de dados de umidade e massa de extrato extraída junto com os dados analíticos de recuperação do método.

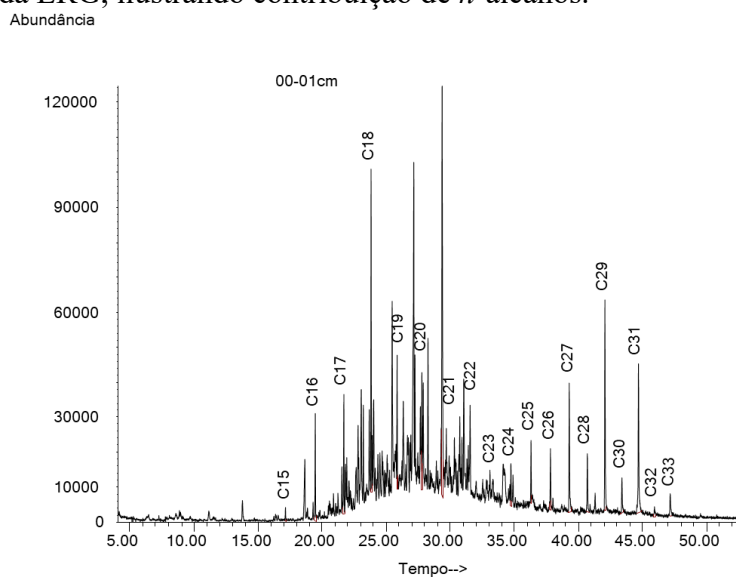
Tabela 4. Valores de massa de amostra extraída (g), extrato de amostra (mg), umidade e recuperação média do método do padrão *n*-tetracosano-D₅₀ sub-rogado dos extratos de sedimento para cada seção do testemunho.

Profundidade (cm)	Massa (g)	Massa de extrato (mg)	Umidade (%)	Recup. média (%)
00-01	10,1	8,5	46	81
01-02	10,0	4,8	50	71
02-03	10,3	5,1	51	71
03-04	10,0	1,1	52	87
04-05	10,0	1,2	51	92
05-06	10,0	11,5	52	73
06-07	10,0	0,9	53	72
07-08	10,2	4,6	54	80
08-09	10,0	10,2	53	82
09-10	10,0	2,5	52	72
10-11	10,0	3,8	54	76
11-12	10,1	4,9	54	76

5.3.2 *n*-Alcanos

As frações do extrato orgânico foram analisadas por GC/MS, e os íons extraídos m/z 85 das seções do sedimento do testemunho foram monitorados. Os *n*-alcanos foram detectadas na faixa entre C₁₅ e C₃₃, com concentração individual variando de 10 a 38,7 ng g⁻¹ em massa seca de sedimento, e distribuição bimodal, de C₁₅ a C₂₃, com C_{máx} em C₁₈ e *n*-C₂₃ a C₃₃, com C_{máx} em C₂₉, como pode ser visto no cromatograma do corte 00-01 centímetro apresentado na Figura 12. Os cromatogramas do íon extraído m/z 85 das demais amostras estão apresentados no Anexo I (Figuras 1a a 5a).

Figura 12. Cromatograma do íon extraído m/z 85 por GC/MS do extrato do corte 00-01cm do testemunho da ERG, ilustrando contribuição de *n*-alcanos.



A distribuição $>nC_{25}$ apresentaram predominância ímpar/par para n -alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} , como pode ser observado na Figura 13. A distribuição homóloga dos n -alcanos analisados neste estudo abrangeu o intervalo de C_{15} a C_{33} .

Nos primeiros 35 min de análise cromatográfica é possível observar picos de menor concentração na faixa de C_{15} a C_{23} , indicam principalmente a contribuição de atividade microbiana (Pereira, 2021). Entre os picos dessa faixa, as bactérias sintetizam principalmente os n -alcanos C_{18} e C_{20} . A concentração do C_{18} foi a maior na faixa $<C_{24}$, com valor máximo de $27,7 \text{ ng g}^{-1}$. Os outros alcanos de menor intensidade, como C_{21} , C_{23} e C_{25} , são indicadores de macrófitas emergentes. As algas produzem n -alcanos C_{15} , C_{17} e C_{19} (Meyers, 2003; Cranwell *et al.*, 1987; Ficken *et al.*, 2000).

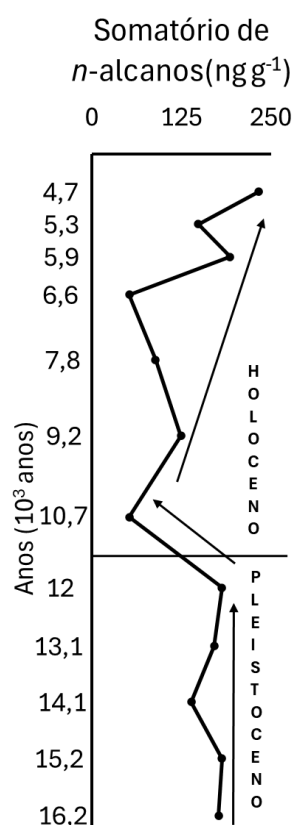
O perfil de distribuição de hidrocarbonetos, conforme Tabela 5, apresentou expressivas concentrações de n -alcanos em C_{18} e C_{20} (de atividade bacteriana) e em C_{25} a C_{33} , com altos teores de alcanos de cadeia longa (C_{27} , C_{29} e C_{33}), os quais são derivados de matéria orgânica terrestre (Ficken *et al.*, 2000).

Tabela 5. Concentrações de n -alcanos no testemunho da ERG na faixa de C_{16} e C_{33} em diferentes profundidades (cm).

Nº de Carbono	Concentração de n -alcanos (ng g^{-1})									
	00-01	01-02	02-03	04-05	05-06	07-08	08-09	09-10	10-11	11-12
C15	1,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C16	9,3	nd	nd	0,1	0,3	nd	nd	nd	nd	0,6
C17	12,3	nd	5,7	0,1	0,3	2,3	3,5	0,9	nd	1,6
C18	27,7	2,3	20,7	0,4	1,5	16,5	16,7	3,3	2,0	6,6
C19	12,0	2,9	11,6	0,7	5,0	9,7	6,8	1,4	2,1	4,7
C20	12,3	3,1	9,9	0,5	1,4	14,1	11,2	1,8	2,0	2,8
C21	3,9	0,6	2,2	0,5	2,5	3,0	0,5	2,1	2,2	1,5
C22	4,6	3,0	5,2	0,6	1,8	3,7	3,1	1,5	2,5	1,7
C23	2,4	3,4	1,2	0,9	2,2	1,8	1,7	2,7	2,7	2,9
C24	4,4	3,9	3,2	1,2	2,1	3,3	3,1	2,4	2,9	2,2
C25	6,0	7,9	4,7	2,3	4,4	4,7	4,6	4	5,1	4,8
C26	6,2	7,0	4,7	1,5	2,6	2,7	3,3	3,1	3,5	3,5
C27	15,4	11,9	9,6	4,4	8,2	9,0	9,2	10,2	15,1	14,1
C28	7,4	6,4	6,5	1,5	2,9	3,5	3,8	3,0	4,5	4,2
C29	23,6	21,9	21,7	10	16,9	23,2	22	20,7	33,5	30,1
C30	4,9	4,4	5,2	1,1	2,3	2,6	2,2	2,2	4,3	3,7
C31	21,9	15,5	25,1	9,0	14,4	23,2	21,8	21,4	38,7	30,8
C32	1,6	2,7	3,1	0,4	1,0	1,4	0,8	1,0	1,2	1,5
C33	3,6	nd	nd	1,6	2,8	4,9	4,5	5,0	7,1	7,5
Somatório	232,9	149,0	192,9	89,1	124,8	181,8	171,2	139,0	181,7	177,0

Durante o Pleistoceno, período caracterizado por condições de clima extremamente frio, os *n*-alcanos de plantas superiores tem a função de proteção das plantas, importantes no tipo do ciclo fotossintético. São derivados das ceras epicuticulares do tecido de folhas de variadas plantas terrestres (Chávez-Lara *et al.*, 2019). Na Figura 13, observa-se uma mudança considerável na concentração dos *n*-alcanos totais na transição Pleistoceno para o Holoceno, indicando mudanças no aporte de matéria orgânica, oriundo do regime climático.

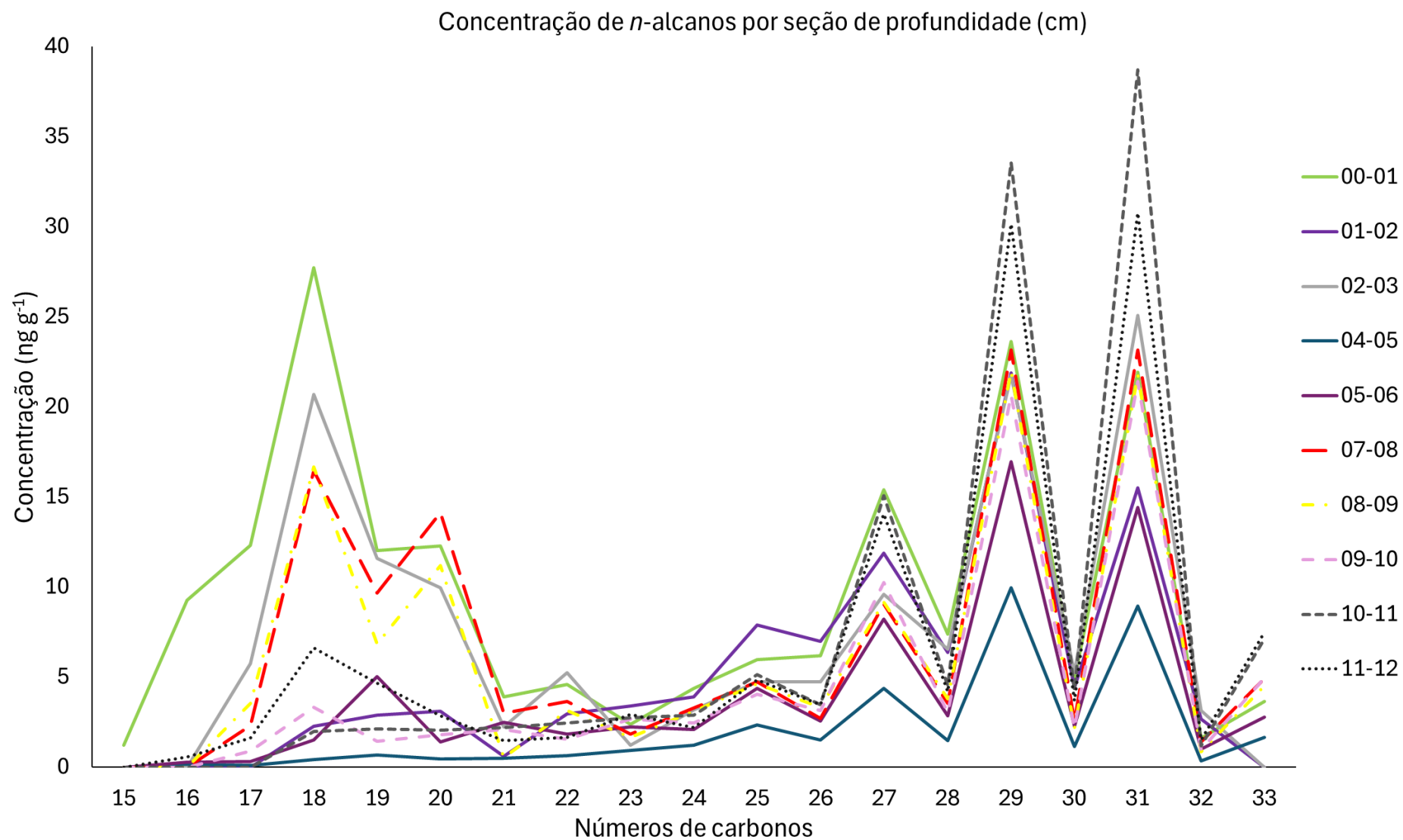
Figura 13. Perfil de concentração de somatório de *n*-alcanos ao longo do testemunho.



Os sedimentos dos cortes do testemunho são considerados recentes, datados da época do final do Pleistoceno ao Holoceno. Os *n*-alcanos de cadeia longa (C₂₇-C₃₃) tem origem de plantas terrestres (Cranwell *et al.*, 1987; Ficken *et al.*, 2000; Hu *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2016).

Como pode ser observado na Figura 14, os *n*-alcanos de cadeia C₂₉ e C₃₁ destacaram-se pela concentração (9 a 38,7 ng g⁻¹) em todas as seções do testemunho, sendo o C₂₉ indica região onde plantas terrestres dominam e C₃₁ é indicativo de contribuição majoritária de gramíneas (Cranwell, 1973).

Figura 14. Gráfico de concentração (ng g^{-1} em massa seca de sedimento) de *n*-alcanos individuais (C_{15} a C_{33}) proveniente dos extratos orgânicos das seções do testemunho.



A evolução da predominância ímpar, avaliado pelo índice de preferencial de carbono (IPC), pode ser utilizado para identificar a origem biogênica, terrígena (Herrera-Herrera *et al.*, 2020) e para indicar alterações térmicas (Almendros *et al.*, 2012; Herrera-Herrera *et al.*, 2020). Os valores acima 1 indicam contribuição de matéria orgânica terrestre (cadeia longa, C₂₅ a C₃₄). Os *n*-alcanos derivados de plantas vasculares terrestres geralmente apresentam valores entre 3 e 6 (Dashtbozorg *et al.*, 2019; Silva, 2020). A Tabela 6 apresenta as razões de IPC, além dos parâmetros TAR, PAQ e ACL para os cortes de sedimento do testemunho.

Tabela 6. Valores de IPC, RTA, PAQ e ACL das seções do testemunho.

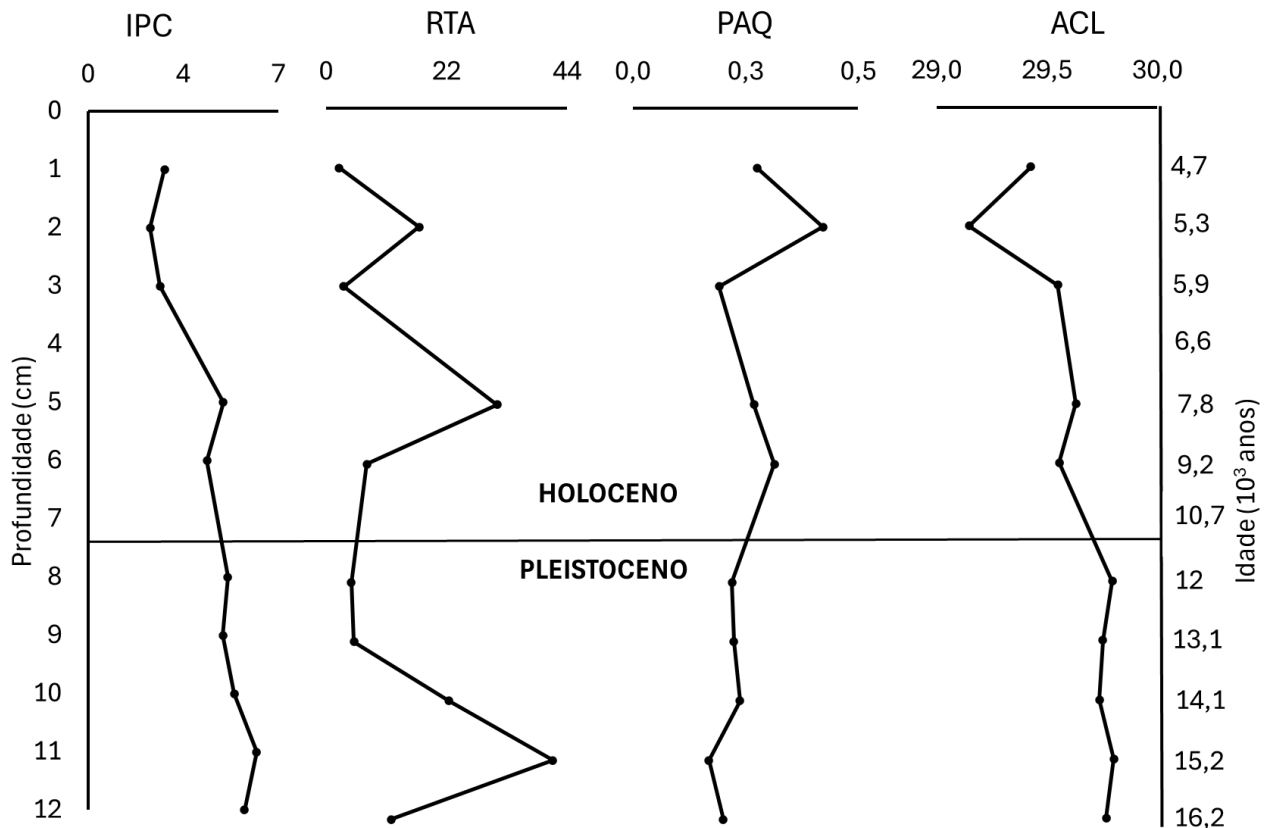
Profundidade (cm)	IPC	RTA	PAQ	ACL
00-01	2,8	2,4	0,3	29,4
01-02	2,3	17,0	0,4	29,1
02-03	2,0	3,3	0,2	29,5
04-05	5,0	31,0	0,3	29,6
05-06	4,4	7,4	0,3	29,6
07-08	5,1	4,6	0,2	29,8
08-09	5,0	5,1	0,2	29,8
09-10	5,4	22,0	0,2	29,7
10-11	6,2	41,0	0,2	29,8
11-12	5,8	12,0	0,2	29,8

IPC (Índice preferencial de carbono), RTA (Razão terrígena e aquática), PAQ (Proporção de *n*-alcanos de origem aquática) e ACL (Comprimento médio de cadeia).

Os resultados de IPC variam de 2,3 a 6,2, com média de 4,1, dentro do intervalo de 3 a 6, da faixa de contribuição de plantas vasculares (Tabela 6). Os valores obtidos para razão entre material terrígeno e aquático (RTA) variaram com resultados acima de 1 com predominância de *n*-alcanos de origem terrestre (Silva *et al.*, 2020). A contribuição de *n*-alcanos de cadeia longa (C₂₇, C₂₉ e C₃₁) se originam de vegetais superiores terrestres. O cálculo do PAQ (Proporção de Componentes Aquáticos) apresentou intervalos de 0,2 a 0,4, sendo indicativo para matéria orgânica oriundas de macrófitas aquáticas emergentes (Ficken *et al.*, 2000).

Com base na interpretação dos índices de *n*-alcanos por profundidade (Figura 15), pode-se notar aporte natural com contribuição de matéria orgânica terrestre, sendo o ambiente livre de matéria orgânica antrópica. Os valores de RTA e PAQ mostram incrementos opostos por profundidade, indicando menores contribuições de bactérias e zooplânctons e maiores, usualmente atribuídos a produção autóctone. Essa alteração na composição da matéria é proveniente do aumento de *n*-alcanos na faixa de C₂₇ a C₃₃, característico de aporte de plantas vasculares.

Figura 15. Gráficos de razões de *n*-alcanos por profundidade do testemunho. IPC (Índice preferencial de carbono), RTA (Razão terrígena e aquática), PAQ (Proporção de *n*-alcanos de origem aquática) e ACL (Comprimento médio de cadeia).



A partir dos resultados obtidos, a predominância de carbonos ímpares sobre os pares deriva de origem biogênica, dos hidrocarbonetos de cadeia longa C_{25} - C_{33} produzidos por plantas vasculares terrestres (Sakari *et al.*, 2008). A predominância de *n*-alcanos pares C_{18} , C_{20} e C_{22} , com concentração mais intensa do C_{18} pode caracterizar aporte de MO de bactérias não fotossintéticas (Han e Calvin, 1969; Kim *et al.*, 2017). Outras origens dos alcanos pares são produzidos por algumas bactérias e fungos (Grimalt e Albaiges, 1987; Lu e Meyers, 2009). A elevada UCM entre de n - C_{16} e n - C_{22} , ocorre pela degradação microbiológica de material biogênico, como detritos de algas (Venkatesan e Kaplan, 1982).

Estudos abrangentes sobre material orgânico apontam que as plantas vasculares tornam mais abundantes a presença de *n*-alcanos de C_{27} e C_{29} . Em locais de sedimentos de lagos, em que as gramíneas dominam, o *n*-alcano C_{31} terá maior contribuição e será o mais presente (Cranwell, 1973; Silva, 2020). A forma de transporte e deposição estão associadas para definir a composição dos *n*-alcanos presentes em distintas plantas que podem dominar e compor os sedimentos marinhos. As plantas vasculares possuem grandes porções de *n*-alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} em seus revestimentos epiculares (Cranwell, 1973; Cranwell *et al.*, 1987; Silva, 2020).

Pode-se considerar as plantas terrestres como indicativo de contribuição majoritária de *n*-alcanos nas amostras do testemunho marinho abissal da ERG. Estes detritos orgânicos de ceras epicuticulares de vegetais superiores das plantas vasculares, próprios de sedimentos marinhos imaturos, são caracterizados pela preponderância de homólogos de alto peso molecular e número ímpar de carbono ($C_{25} - C_{33}$), indicando importante contribuição terrestre, de fontes biológicas, e não de processos diagenéticos (Chester, 1990).

5.3.3 Hopanoides

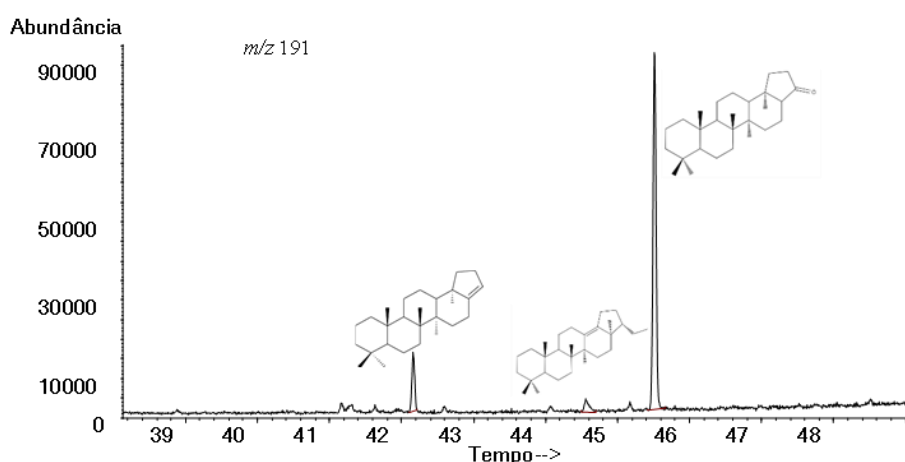
Os hopanoides identificados nos extratos foram confirmados pela semelhança de seus espectros de massas com base na literatura, junto com os íons diagnósticos utilizados na identificação e quantificação dos triterpenoides em cada seção do testemunho, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Triterpenoides detectados no extrato de hidrocarbonetos alifáticos dos testemunhos, com sua respectiva massa molecular (MM) e íons característicos (m/z).

Hopanoides	MM (<i>u</i>)	Íon diagnóstico (m/z)
22,29,30-trisnorhop-17(21)-eno (TNH)	368	191
30-norneohop-13(18)-eno	396	191
22,29,30-trisnorhopan-17(21)-ona	384	191

A Figura 16 apresenta o cromatograma extraído m/z 191 para identificação dos hopanoides no extrato orgânico solúvel. O cromatograma de íons extraídos do íon m/z 191 das demais amostras são apresentados no Anexo I (Figuras 6a a 11a). Os espectros de massas se encontram no Anexo II.

Figura 16. Cromatograma de íons extraídos do íon m/z 191 por GC/MS do extrato da seção de 00-01cm.



A Tabela 8 apresenta os biomarcadores hopanoides detectados em todos os sedimentos. Hopenos e hopanona foram detectados, sendo o 22,29,30-trisnorhop-17(21)-eno majoritário em

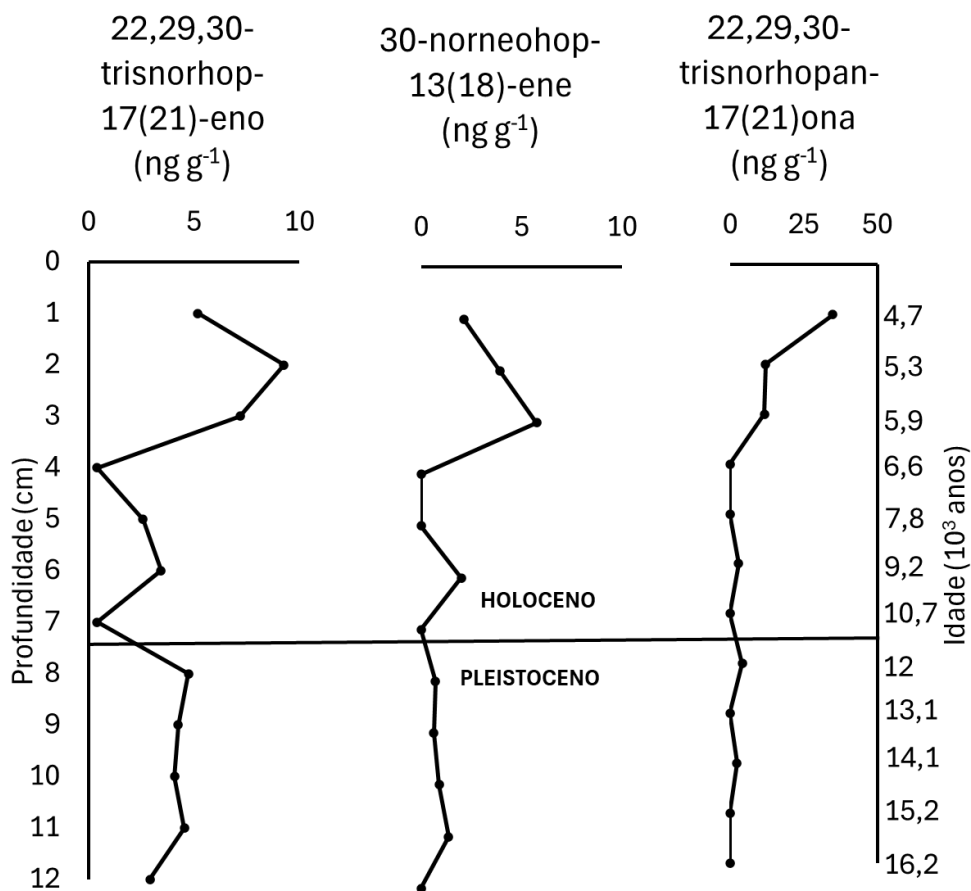
todas as seções na concentração média de 4,8 ng g⁻¹. A presença dessas substâncias representa um indicativo de processo diagenético, que estão relacionados a contribuição de bactérias anaeróbias, tendo como possíveis precursores o diplopteno e bacteriohopanotetrol, favorecidos em ambientes anóxicos (Sinninghe Damsté *et al.*, 2014; Nizar *et al.*, 2021).

Tabela 8. Concentração (ng g⁻¹) de biomarcadores hopanoides nas seções do testemunho.

Profundidad ^e (cm)	Concentração (ng g ⁻¹)		
	22,29,30-trisnorhop-17(21)- eno	30-norneohop-13(18)- eno	22,29,30-trisnorhopan-17(21)- ona
00-01	5,2	2,1	34,9
01-02	9,3	3,9	12,1
02-03	7,2	5,7	11,6
03-04	0,4	nd	nd
04-05	2,6	nd	nd
05-06	3,4	2,0	2,9
06-07	0,4	nd	nd
07-08	4,7	0,7	4,1
08-09	4,3	0,6	nd
09-10	4,1	0,9	2,3
10-11	4,5	1,4	nd
11-12	2,9	nd	nd

O gráfico apresentado na Figura 17 aponta a amplitude de valores em todas as seções do testemunho, indicando o 22,29,30-trisnorhop-17(21)-eno com maior abundância ao longo do testemunho. Os 30-norneohop-13(18)-eno e 22,29,30-trisnorhopan-17(21)-ona apresentam maiores valores de concentração nos primeiros centímetros do testemunho, sedimentos mais recentes, sendo a 22,29,30-trisnorhopan-17(21)-ona com maior valor (34,9 ng g⁻¹) na seção de 00-01cm.

Figura 17. Gráfico de variação de concentração de biomarcadores hopanoides em relação à profundidade (cm).



Os neohopanos C_{27} e C_{29} são reportados em pequenos números de microrganismos, possuindo estruturas moleculares de terpanos pentacíclicos típicos de sedimentos imaturos, sendo produtos biogênicos de matéria orgânica (Sinninghe Damsté *et al.*, 2014). Os C_{27} neohopanonas são provenientes de biomassa bacteriana por alterações diagenéticas ou de microrganismos, sendo formados em ambiente óxidos (Conte *et al.*, 2003; Smit *et al.*, 2019).

5.3.4 Esteradienos e Triterpenoides Pentacíclicos

Os esteradienos foram avaliados pelo íon diagnóstico m/z 213 e detectados no extrato do perfil do testemunho, sendo o 3,5 colestadieno, com 27 átomos de carbono, e o 3,5 stigmastandieno, com 29 átomos de carbono, variando suas concentrações em 0,5 a 8,9 $ng\ g^{-1}$. Na profundidade 10-11cm, o β -sitosterol (24-etil-colest-5-en-3 β -ol) foi identificado na concentração de 2,4 $ng\ g^{-1}$ (Tabela 9). Os cromatogramas de íons extraídos do íon m/z 213 das demais amostras são apresentados no Anexo I (Figuras 12 a 16a). Os espectros de massas encontram-se no Anexo II.

Tabela 9. Concentração dos esteradienos e do precursor β -Sitosterol derivados em ng g^{-1} detectados no testemunho da ERG.

Profundidade (cm)	Concentração (ng g^{-1})		
	3,5-colestadieno (C27)	3,5-estigmastadieno (C29)	β -Sitosterol
00-01	1,8	4,5	nd
02-03	2,0	9,0	nd
04-05	0,1	0,3	nd
05-06	1,1	7,0	nd
07-08	1,3	1,0	nd
08-09	0,5	1,4	nd
09-10	0,8	1,7	0,3
10-11	0,8	5,6	2,4
11-12	1,2	0,4	nd

Para o 3,5-estigmastandieno foi observado o maior valor e contribuição, indicando a predominância da substância com 29 átomos de carbono, sendo a sua presença de esteroides C_{29} está associada aos vegetais superiores. Os espectros de massas do β -sitosterol e do 3,5-estigmastadieno podem ser observados nas Figuras 18 e 19.

Figura 18. Espectro de massas do β -sitosterol.

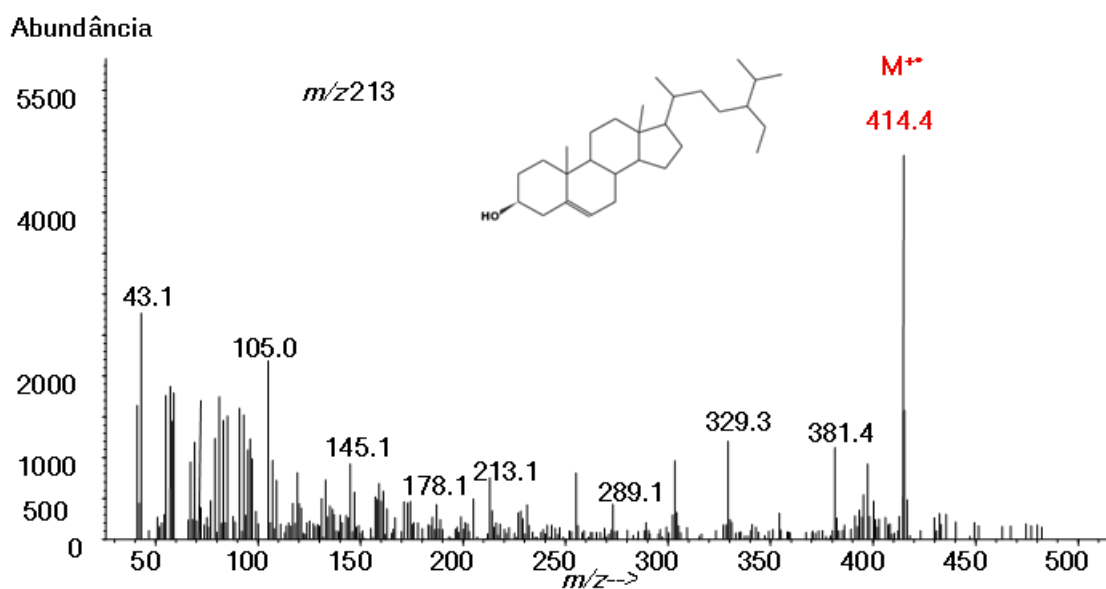
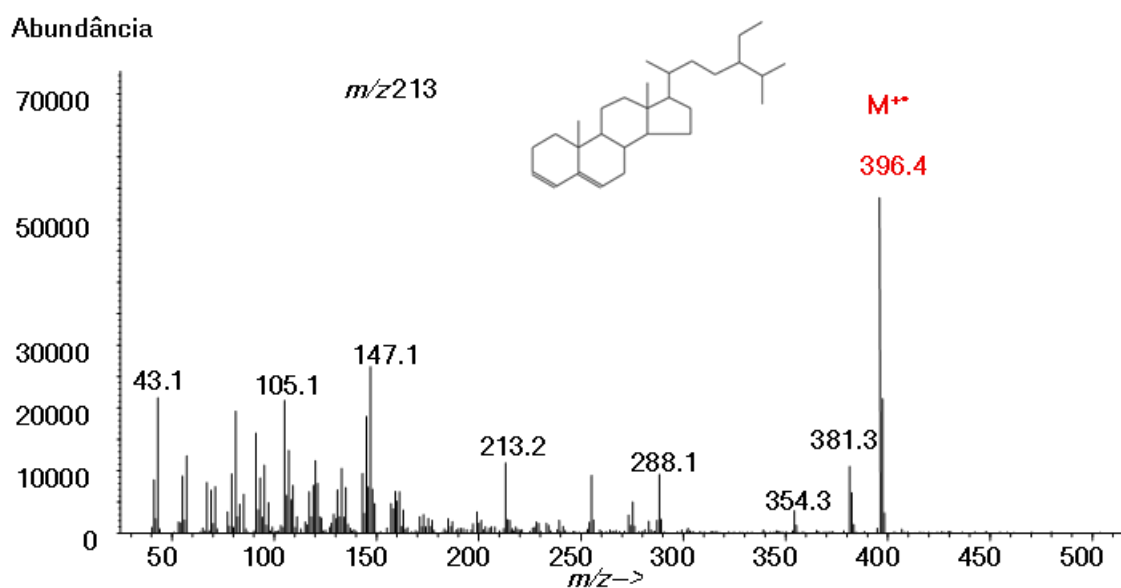


Figura 19. Espectro de massas do 3,5-estigmastadieno.



A diagênese para formação das formas reduzidas dos esteroides encontrados, podem estar associados minerais argilosos presente no sedimento marinho, com propriedades ácidas, ocorrendo reações orgânicas termodinamicamente favoráveis (Sieskind *et al.*, 1979; Schupfer, 2000). As formas reduzidas dos esteróis (colesterol e sitosterol, entre outros) demonstram a extensão da diagênese e retrabalhamento da matéria orgânica (Pereira, 2021).

O perfil de esteróis em camadas de sedimentos profundos, como sitosterol, são característicos de plantas superiores, e o colesterol, pode indicar a ocorrência de processo de redução microbiana (Grimalt, 1990), bem como a ocorrência de processos por transformação diagênética da matéria orgânica (Mudge e Seguel, 1999).

Na Figura 20, o perfil da razão 3,5-colestadieno (C_{27}) e 3,5-stigmastadieno (C_{29}), indica diminuição da contribuição terrígena da base para o topo do testemunho, assim como observado nos valores de RTA, sendo expressiva a alteração de aporte de matéria orgânica nas amostras dos intervalos de idade entre 16,2 e 12 mil anos, que indicam o período de transição do Pleistoceno para o Holoceno. Possíveis isômeros de Ésteres metílicos triterpenoides pentacíclicos foram identificados com íon diagnóstico m/z 273, com massa molecular 440 u, indicador de matéria orgânica proveniente de plantas, do tipo C4, angiospermas (plantas com flor) terrestres, como as gramíneas (Jacob *et al.*, 2005), apresentados na Tabela 10. Substância constituinte comum de plantas do tipo C3 (angiospermas), como a α -amirina, foi identificada pelo íon diagnóstico m/z 218, sendo derivado comum de ceras de folhas de plantas terrestres, sendo importante indicativo de aporte terrestre no ambiente marinho (He *et al.*, 2018, Pereira, 2021).

Figura 20. Gráficos dos perfis da razão 3,5-colestadieno (C_{27}) / stigmasta-3,5-dieno (C_{29}), e da razão terrestre / aquática (RTA).

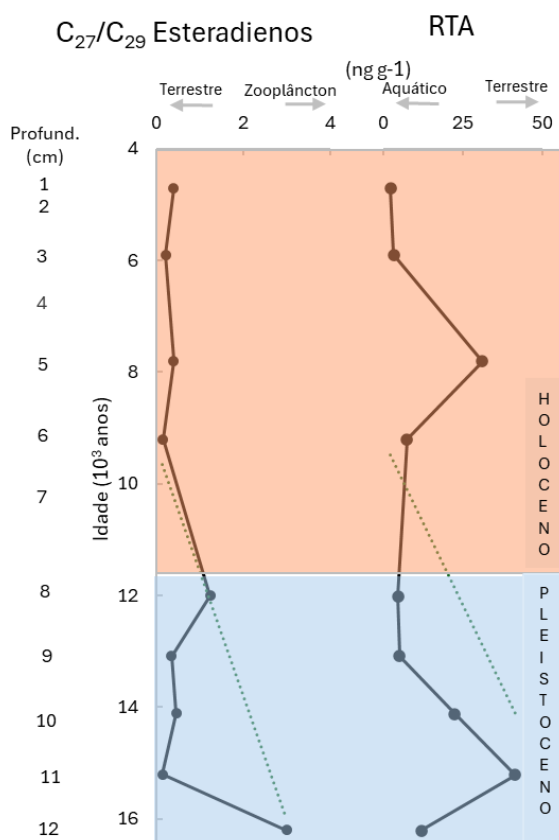


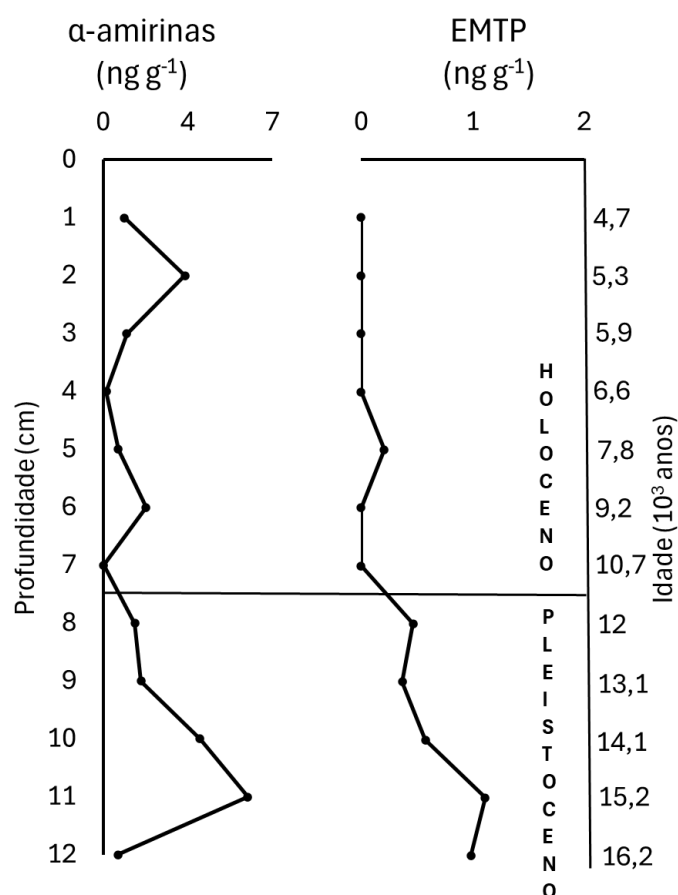
Tabela 10. Concentração de Ésteres Metílicos Triterpenoides Pentacíclicos (440 u) e α -amirinas em $ng\ g^{-1}$, detectadas nos extratos dos sedimentos do testemunho da ERG.

Profundidade (cm)	Concentração ($ng\ g^{-1}$)	
	α -amirinas	Ésteres Metílicos Triterpenoides Pentacíclicos (440 u)
01-01	0,9	nd
01-02	3,4	nd
02-03	1,0	nd
03-04	0,1	nd
04-05	0,6	0,21
05-06	1,8	nd
06-07	nd	nd
07-08	1,3	0,47
08-09	1,6	0,37
09-10	4,0	0,58
10-11	6,0	1,11
11-12	0,6	0,98

Os isômeros de ésteres metílicos triterpenoide pentacíclicos (EMTP = MM 440 u) e as α -amirinas encontrados nos sedimentos são substâncias metabolizadas principalmente por

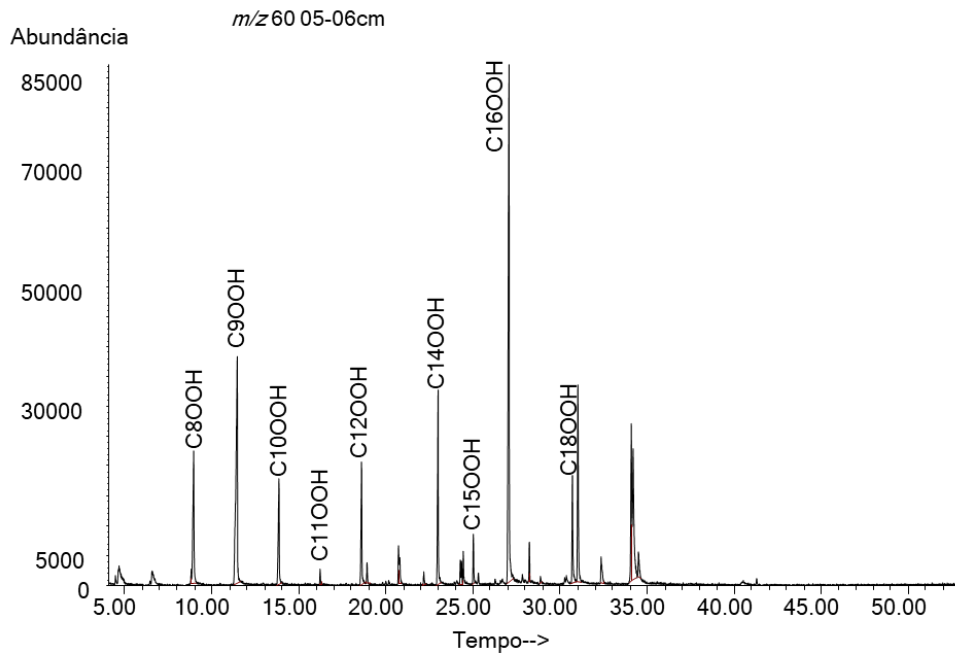
plantas superiores, destacando a grande contribuição de matéria orgânica de plantas para os sedimentos. A Figura 21 apresenta o perfil de concentração da α -amirina (426 u) e dos isômeros de Ésteres Metílicos Triterpenoides Pentacíclicos (EMTP = MM 440 u) encontrados ao longo do testemunho. Essas substâncias de vegetais superiores encontrados em maior concentração no período do Pleistoceno, durante entre 16,2 e 12 mil anos.

Figura 21. Gráfico com perfil de concentração de ésteres metílicos triterpenoides pentacíclicos (EMTP) e α -amirina.



5.4.5 Ácidos carboxílicos

Os ácidos graxos saturados como biomarcadores encontrados no sedimento do testemunho abissal foram de cadeia de C_8 até C_{18} , com ausência do C_{13} , com concentração total variando entre 10 e $120,7 \text{ ng g}^{-1}$, sendo o ácido hexadecanoico com maior concentração em diferentes seções (Tabela 11). A Figura 22 apresenta o cromatograma dos ácidos carboxílicos lineares detectados na profundidade 05-06cm, com predominância de substâncias com números pares de átomos de carbono sobre os ímpares.

Figura 22. Cromatograma de íon extraído m/z 60 por GC/MS do extrato de 05-06 cm.

As possíveis fontes de ácido carboxílicos estão relacionadas com a maioria dos organismos, incluindo as bactérias, microalgas, vegetais superiores e fauna aquática (Meyers e Ishiwatari, 1993; Pereira, 2021). A biossíntese dos ácidos graxos de cadeia longa pode formar *n*-alcanos, possibilitando a ausência de ácidos graxos de cadeia longa (Ratnayake, 2005). A distribuição da seria homóloga de ácidos carboxílicos, com exceção de moléculas de cadeia longa ($>C_{20}$), pode ter origem de organismos e contribuição de animais específicos (Yamanaka, 2004). A alta proporção de cadeias curtas ($<C_{18}$) indicam contribuição majoritária de produtos de bactérias, propício pela produção secundária e retrabalhamento da matéria orgânica (Cranwell *et al.*, 1987; Pereira, 2021).

A maior abundância de ácidos carboxílicos saturados de cadeia de C_{12} a C_{18} no sedimento no perfil do testemunho pode estar associada aos organismos aquáticos do ambiente marinho (Cranwell, 1987; Simoneit, 1978), ou por organismos da produção primária (Marchand *et al.*, 2005; Volkman, 2006). Segundo Ratnayake *et al.*, (2005), os ácidos graxos não são só derivados de plantas terrestres, mas também de bactérias e algas.

5.4.6 Amidas

As *n*-alquil amidas detectadas no extrato total do testemunho foram quantificadas, e identificadas pelo íon diagnóstico m/z 72, combinados com seus respectivos espectros de massas na literatura. As amidas identificadas estão listadas na Tabela 12. Os cromatogramas de íons extraídos do íon m/z 72 das amostras são apresentados no Anexo I (Figuras 16 a 21a). Os espectros de massas se encontram no Anexo II.

Tabela 12. Amidas detectadas no extrato total do testemunho, suas concentrações ($ng\ g^{-1}$ de sedimento) e íon característico (m/z).

Amidas	MM (<i>u</i>)	Íons diagnósticos (m/z)
Tetradecanamida	227	72
Hexadecanamida	255	
9-Octadecenamida	281	
13-Docosenamida	337	

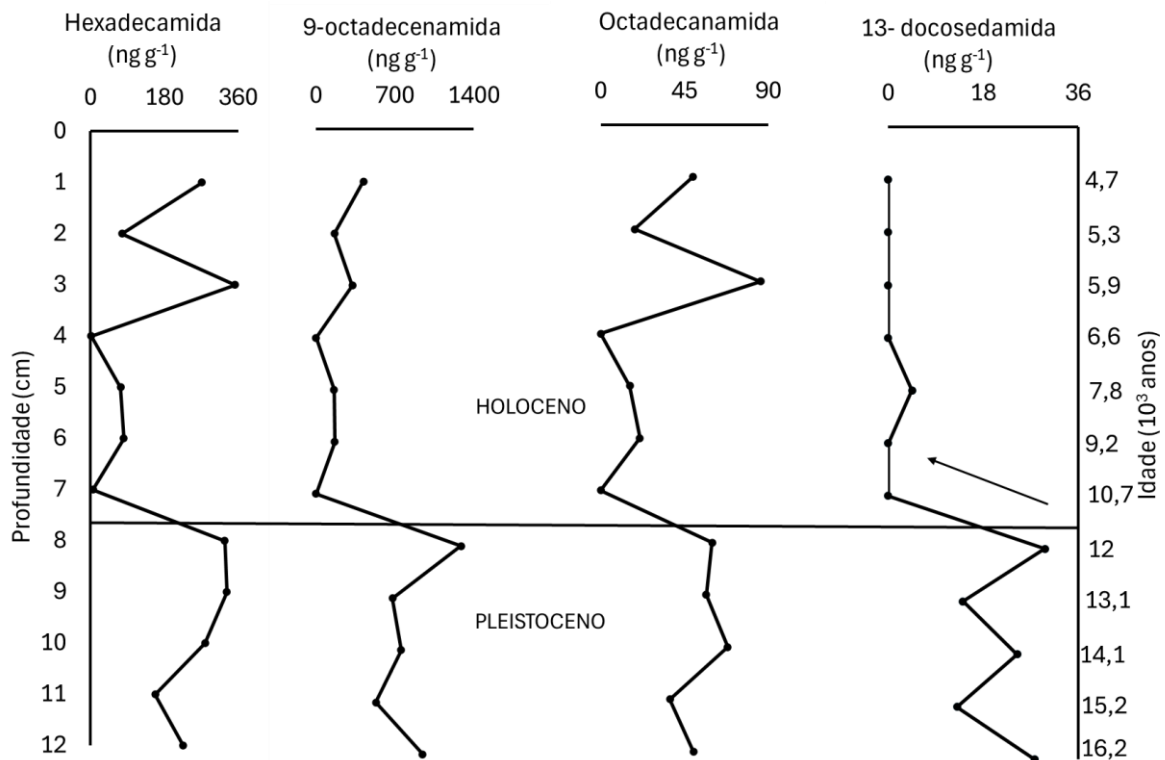
Observa-se a prevalência da 9-octadecenamida, mas também a detecção das amidas de C_{16} a C_{20} , variando entre 1,7 e 1285,1 $ng\ g^{-1}$ em massa seca de sedimento (Tabela 13).

Tabela 13. Valores de concentração de amidas ao longo do testemunho.

Profundidade (cm)	Concentração (ng g ⁻¹)			
	Hexadecamida	9-Octadecenamida	Octadecanamida	13-Docosenamida
00-01	271,5	421,2	49,4	nd
01-02	76,8	164,1	18,3	nd
02-03	352,0	322,9	85,7	nd
03-04	1,5	nd	nd	nd
04-05	73,5	159,9	15,6	4,5
05-06	81,2	166,1	20,9	nd
06-07	6,5	1,7	nd	nd
07-08	326,7	1285,1	59,7	29,7
08-09	332,1	679,2	56,6	14,2
09-10	278,7	756,2	68,0	24,4
10-11	157,8	531,8	37,1	13,0
11-12	225,9	945,4	49,8	27,8

O perfil de amida ao longo do testemunho, observado na Figura 23, apresenta a concentração das amidas de C₁₆, C₁₈ e C₂₀ em diferentes profundidades, com maior preservação destas nas amostras da base do testemunho, do Pleistoceno.

Figura 23. Gráfico de concentração de amidas em ao longo do testemunho.

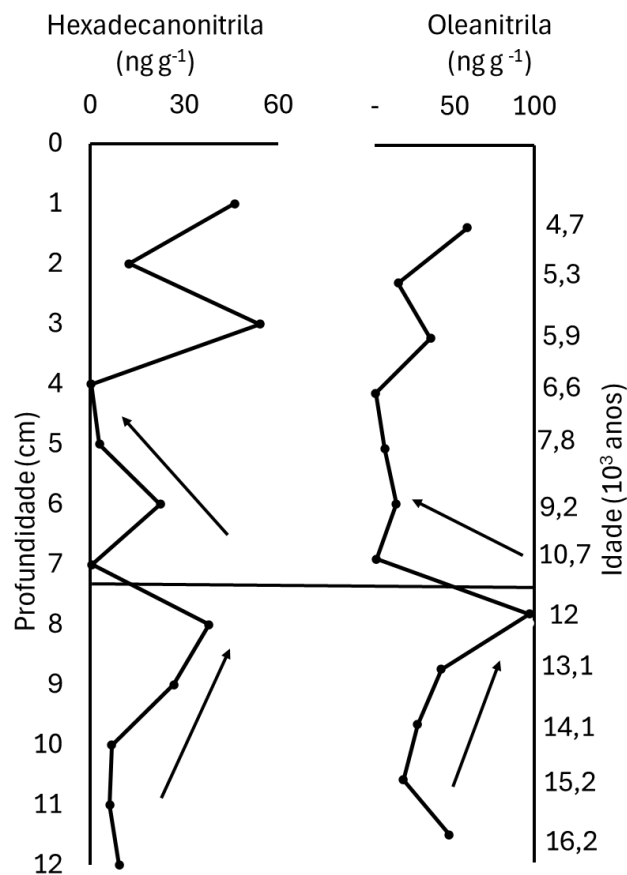


A 9-octadecenamida e a 13-docosenamida, amidas insaturadas, apresentaram um perfil de concentração semelhantes, com destaque para a transição entre os pontos 7 e 8 cm, relativo

à transição do Pleistoceno para o Holoceno. Durante o Holoceno, não se observa oscilação significativa nos valores destes biomarcadores, como é esperado.

Uma possibilidade para ocorrência de *n*-alquil amidas em sedimentos recentes podem ser atribuída a atividades de combustão de biomassa associada a presença de nitrilas (Pu et al., 2024). A presença de C₁₆ e C₁₈ nitrilas, na forma de hexadecanonitrilas e oleonitrilas, em todo o perfil no sedimento, assim como suas respectivas amidas, indica contribuição de formação de biomassa por queima (Figura 24). A formação de *n*-alquil amidas e nitrilas podem ser produtos da reação amônia com ácidos carboxílicos, como o ácido oleico. Sendo a amônia gerada pela alta temperatura da queima de biomassa (Radzi Bin Abas *et al.*, 2004; Simoneit *et al.*, 2003; Ma *et al.*, 2024).

Figura 24. Gráfico de concentração de nitrilas em diferentes profundidades e idade geológica do testemunho.

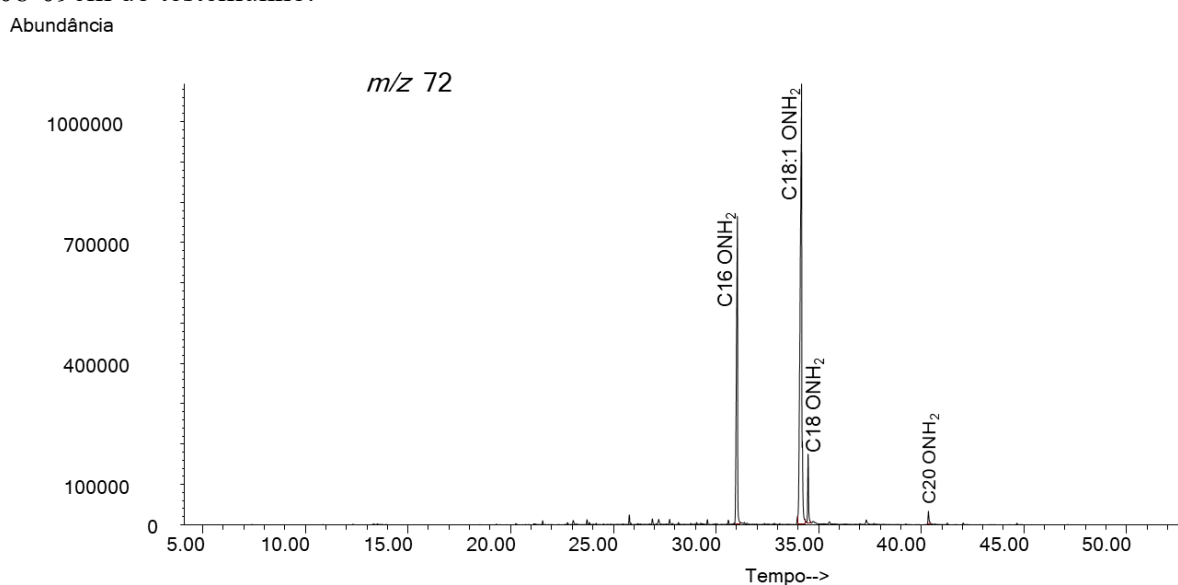


A Figura 24 registra uma mudança abrupta que foi observada entre os intervalos de 7 a 8 cm do perfil do testemunho, correspondendo a aproximadamente entre 11 e 12 mil anos antes do presente. Este intervalo marca a transição entre duas épocas geológicas do período Quaternário: uma mudança do Pleistoceno para o Holoceno. Sendo o Holoceno, com condições ambientais temperadas e úmidas ou subúmidas, ao contrário do Pleistoceno, marcado por

períodos de glaciações e interglaciações, com clima mais frio e semiáridos alternando com períodos úmidos, criando maiores condições para combustão espontânea do que o Holoceno (Mourelle *et al.*, 2020).

Ao contrário das perspectivas, Bezuglov *et al.* (1998) apresentaram evidências da formação de amidas por rotas de sistemas biológicos. Isso indica que a amida não necessariamente seria atribuída a produtos de queimas de lipídios e fontes de nitrogênio, mas podem ser derivadas de fontes biogênicas (Pu *et al.*, 2024). O cromatograma do íon extraído m/z 72 referentes ao corte 08-09 cm testemunho foi apresentado na Figura 25.

Figura 25. Cromatograma do íon extraído m/z 72 do extrato total obtido por GC/MS no corte 08-09cm do testemunho.



A preservação de *n*-alquil amidas que podem estar ligadas a respostas adaptativas a flutuações ambientais (Pu *et al.*, 2024). Em seu trabalho, Pu *et al.* (2024) postularam que condições climáticas de umidade e calor, atividade microbiana e diagênese intensificam as degradações das amidas insaturadas.

Os valores com maior quantidade de compostos de amidas insaturadas em relação as amidas saturadas, indicam sedimento imaturo menos degradados por atividades microbianas e diagênese. Essa conservação das amidas insaturadas foi atribuída por Pu *et al.* (2024) a condições de clima, como condições áridas e de frio, levando a baixa transformação de amidas insaturadas. A quantidade de amidas saturadas em menor composição no sedimento estudado mostra que a contribuição dos fungos heterotróficos não foi considerada como principal fonte de matéria orgânica.

A presença de *n*-alquil amidas em sedimentos podem ser considerada como potencial biomarcador para estudos paleoclimático e paleoambiental (Wang *et al.*, 2017). Segundo Kawasaki (1998), as plantas aquáticas, como a *Zostera Marina*, possuem no seu extrato orgânico a presença de amida, na forma de hexadecanamida e octadecanamida, como um dos seus constituintes.

A ocorrência de *n*-alquil amidas em plantas foram evidenciadas por Boonem *et al.* (2012), que associaram a formação biossintética de amidas via enzimas catalíticas para reação de ácidos graxos com a amida encontrando estruturas em diferentes famílias de plantas. As amidas presentes nos sedimentos estudados podem ser de origem de plantas vasculares, algas e fungos (Pu *et al.*, 2024).

6. CONCLUSÃO

Os sedimentos marinhos abissais da região da Elevação do Rio Grande (ERG), estudados nessa pesquisa, apresentam matéria orgânica de baixa produtividade, por serem amostras fora da zona da ressurgência e do talude continental, indicado pelos resultados da análise de pirólise Rock-Eval, como valores de COT < 0,12% e de Carbonatos ~ 30%, além do baixo teor de extrato orgânico solúvel (<0,12%). Desta forma, o aporte de matéria orgânica pode ser bem difuso e possuir características específicas, por ser uma região abissal, com elevada coluna d'água (3287 m), exposto a massa de corrente de água com alta salinidade, baixa temperatura e alta quantidade de nutrientes. Em adição, menores teores de carbonato e carbono mineral nas amostras mais antigas, do Pleistoceno, indicam um mar mais estagnado, com maior acidez e dissolução dos carbonatos.

A ocorrência de biomarcadores moleculares de diferentes classes orgânicas, como *n*-alcanos, hopanoides, esteradienos, triterpanos pentacíclicos, ácidos carboxílicos, amidas e nitrilas, permitiu uma avaliação geoquímica orgânica dos cortes de sedimentos abissais do testemunho da ERG estudado, possibilitando a reconstrução do ambiente deposicional e tipo da matéria orgânica.

Os sedimentos do testemunho são considerados recentes, datados da época do final do Pleistoceno ao Holoceno, e possuem ambiente deposicional composto por diferentes classes orgânicas, que apontam uma diversidade de origem na contribuição para formação da matéria orgânica. Podemos citar como produto biogênico de bactérias os ácidos carboxílicos com cadeias curtas, originado pela produção secundária e retrabalhamento da matéria orgânica. Já de contribuição terrestre pelas plantas terrestres como fonte de *n*-alcanos no sedimento foram

caracterizados pela presença de homólogos de massa molecular elevada com prevalência ímpar/par na faixa de C₂₅ a C₃₃.

A detecção de biomarcadores específicos, como neohopenos, hopanona, esteradienos, α -amirina e isômeros de Ésteres Metílicos Triterpenoides Pentacíclicos (440 *u*), expressaram resultados importantes para o entendimento do tipo e variação da matéria orgânica e do ambiente de deposição. O perfil das razões colestano-3,5-dieno (C₂₇) e stigmastano-3,5-dieno (C₂₉) indicam diminuição da contribuição terrígena da base (final do Pleistoceno) para o topo (início do Holoceno) do testemunho e os isômeros de Ésteres Metílicos Triterpenoides Pentacíclicos (440 *u*) e a α -amirina são substâncias derivadas de triterpenoides de vegetais superiores terrestres. A detecção dos neohopenos (C₂₇ e C₂₉) e hopanona (C₂₇) indica processo diagenético inicial, tendo como possíveis precursores o diplopteno e bacteriohopanotetrol, favorecidos em ambientes anóxicos.

As amidas graxas detectadas são relevantes por serem relacionadas com ambientes profundos e pouco estudados, permitindo ferramenta geoquímica de avaliação de origem e tipo de matéria orgânica.

O conhecimento em nível molecular do testemunho da ERG, inserido no contexto geológico Quaternário - subdividido entre o Holoceno e Pleistoceno - permitiu compreender a dinâmica da matéria orgânica preservada, em meio a potenciais perturbações profundas associadas à circulação oceânica global, especialmente durante fases marcadas por mudanças climáticas significativas. A região de estudo situada próxima a região tropical, que por combinações de fatores climáticos e humanos, obteve aporte de produtos de queima de biomassa, presente em partículas de aerossóis, caracterizado pelas nitrilas ao longo do perfil do testemunho.

A avaliação temporal do testemunho sugere alteração de circulação de corrente nos intervalos das seções de 07-08 cm a 11-12 cm, no período de 11 a 16 mil anos atrás até o presente, tendo em vista maiores níveis de concentração de matéria orgânica, e maior taxa de sedimentação, resultado de uma complexa sequência de processos, corroborando com a hipótese de ambiente com maior preservação nesse intervalo no sedimento marinho, faixa do perfil sedimentar que compreende o período de transição do Pleistoceno para o Holoceno, onde o nível do oceano era mais baixo.

Observou-se uma alteração climática nítida nas profundidades de 7 para 8 cm, com decréscimo significativo da concentração dos *n*-alcanos totais, com boa relação com as amidas

insaturadas, marcando a transição do Pleistoceno para o Holoceno, com estas classes de biomarcadores orgânicos moleculares e com a datação equivalendo a 11-12 mil anos.

Finalmente, o paleoambiente pode ser inferido por períodos de maior anoxia dos sedimentos mais antigos, pelos dados de menor nível de carbonato, levando a menores fluxos de corrente de massa de água e níveis dos oceanos, tornando o ambiente mais preservado. Esse fato foi corroborado pela presença em maior quantidade de triterpenoides nas faixas mais profundas, que indicam ambientes redutores, do que as do sedimento mais raso de característica oxidativas. Em geral, o sedimento se caracteriza como imaturo e preservado, possuindo fontes terrestres e biogênicas, caracterizado por preservação e acumulação de matéria orgânica por ação de diagênese inicial com contribuição de microrganismos.

7. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J. E. **Contribuição ao estudo da mineralogia de sedimentos na plataforma continental dos estados do Ceará, Piauí e Maranhão através da microscopia analítica SEM/EDS**. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais. Instituto de Ciências do Mar-Labomar Universidade Federal do Ceará. 2014.
- ALLER, R.C. Sedimentary Diagenesis, Depositional Environments, and Benthic Fluxes. In: Holland H.D. and Turekian K.K. (eds.) **Treatise on Geochemistry**. Second Edition, vol. 8, pp. 293-334. Oxford: Elsevier. 2014.
- ALMENDROS, G., GONZÁLES-VILA, F. J., Wildfires, soil carbon balance and resilient organic matter in Mediterranean ecosystems. A review. **Spanish Journal of Soil Science**. Vol. 2. pp. 8-33. 2012.
- ALVES, E. C., **Estruturas da margem continental sul brasileira e das áreas oceânicas e continentais, adjacentes**. In: PETROBRAS. Estruturas e tectonismo da margem continental brasileira, e suas implicações nos processos sedimentares e na avaliação do potencial de recursos minerais; relatório final. Rio de Janeiro, CENPES/DINTEP. Projeto REMAC 9, pp. 145-170. 1981.
- ANDRAE, J. W., MCINERNEY, F. A., TIBBY, J., HENDERSON, A. C. G., HALL, A., MARSHALL, J. C., MCGREGOR, G. B., BARR, C., GREENWAY, M. Variation in leaf wax *n*-alkane characteristics with climate in the broad-leaved paperbark (*Melaleuca quinquenervia*). **Organic Geochemistry**. Vol. 130. pp. 33-42. 2018.
- AOAC INTERNATIONAL. Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). **Gaithersburg: AOAC International**. 2016.
- BAOKUN TANG, K.H.R. Development of Gas Chromatography Analysis of Fatty Acids in Marine Organisms. **Journal of Chromatographic Science**. Vol. 51. pp. 599–607. 2013.

- BAUDIN, F., DISNAR, J.R., ABOUSSOU, A., SAVIGNAC, F., Guidelines for Rock Eval analysis of recent marine sediments. **Organic Geochemistry**. Vol 86. pp.71–80. 2015.
- BATURIN, G. N., Issue of the relationship between primary productivity of organic carbon in ocean and phosphate accumulation (Holocene-Late Jurassic). **Lithology and Mineral Resources**. Vol. 42. pp. 318–348. 2007.
- BARAKAT, A.O., YEN, T.F., Distribution of pentacyclic triterpenoids in Green River oil shale kerogen. **Organic Geochemistry**. Vol. 15. pp. 299-311. 1989.
- BENITES, M., GONZÁLEZ, J., HEIN, J., MARINO, E., REYES, J., MILLO, C., JOVANE, L.; Controls on the chemical composition of ferromanganese crusts from deep-water to the summit of the Rio Grande Rise, South Atlantic Ocean. **Marine Geology**. Vol. 462-107094. 2023.
- BERGO, N. M.; TORRES-BALLESTEROS, A., SIGNORI, C. N.; BENITES, M., JOVANE, L., MURTON, B. J., ROCHA, U. N., PELLIZARI, V. H., Spatial patterns of microbial diversity in Fe-Mn deposits and associated sediments in the Atlantic and Pacific oceans. **Science of the Total Environment**. Vol. 837–155792. 2022.
- BERGUE, C. T., FOREL, M., ANJOS-ZERFASS., G. S., BRANDÃO, S. N., Holocene Bythocytheridae (Ostracoda: Podocopida) from Southwestern Atlantic deep-sea sediments off Brazil. Part 1: tribes Bythocytherini Sars, 1926 and Jonesini Schornikov, 1981. **Naupilus**. Vol. 33-e20240539. 2025.
- BERNER, R. A., Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. **American Journal. Science**. Vol. 282. pp. 451-473. 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.451> . Acesso em: 24/10/2024.
- BERNER, E. K., BERNER, R. A., **Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles – Second Edition**. 2012.
- BERTIN, M. J., ZIMBA, P.V., BEAUCHESNE, K. R., HUNCIK, K. M., MOELLER, P.D.R., Identification of toxic fatty acid amides isolated from the harmful alga *Prymnesium parvum carter*. **Harmful Algae**. Vol. 20. pp. 111-116. 2012.
- BEZUGLOV, V. V., MYU, B., ARCHAKOV, A. V., Bioactive amides of fatty acids. **Biochemistry (Mosc)**. Vol. 63. pp. 22-30. 1998.
- BISCH, V. K.; DAUNER, A. L. L.; TANIGUCHI, S., LOURENÇO, R. A.; BÍCEGO, M. C.; MONTONE, R. C.; MARTINS, C. C. One century of variations in organic matter inputs in marine Antarctic sediments: Insights from bulk and isotopic data. **Science of the Total Environment**. Vol 950-175029. 2024.
- BLUMENBERG, M., KRÜGER, M., NAUHAUS, K., TALBOT, H., OPPERMAN, B., SEIFERT, R., PAPE, T., MICHAELIS, W., Biosynthesis of hopanoids by sulfate-reducing bacteria (genus *Desulfovibrio*). **Environmental Microbiology**. Vol. 8. pp.

- 1220–1227. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2006.01014.x>. Acesso em: 03/05/2025.
- BOONEM, J., BRONSELAER, A., NIELANDT, J., VERYSER, L., TRÉ, G., SPIEGELER, B., 2012. Alkamid database: Chemistry, occurrence and functionality of plant N-alkylamides. **Jornal of Ethnopharmacology**. Vol. 142-3, pp. 563-590. 2012.
- BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A., Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River). Estuary, East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, Vol. 42, pp.1335–1346. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00149-7) . Acesso em: 17/06/2024.
- BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, Vol. 41. pp. 352-359. 1996.
- BADEWIEN, T.; VOGTS, A.; RULLKÖTTER, J. n-Alkane distribution and carbon stable isotope composition in leaf waxes of C 3 and C 4 plants from Angola. **Organic Geochemistry**, Oxford, Vol. 89-90, pp. 71-79. 2015.
- BLUMENBERG, M., KRUGER, M., NAUHAUS, K., TALBOT, H., OPPERMAN, B., SEIFERT, R., PAPE, T., MICHAELIS, W., Biosynthesis of hopanoids by sulfate-reducing bacteria (genus *Desulfovibrio*). **Environmental Microbiology**. Vol. 8. pp. 1220-1227. 2006.
- BRAY E. E.; EVANS E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochim Cosmochim Acta**. Vol. 22. pp.2-15. 1961.
- BRUMFIELD, K. M., LABORDE, S. M., MORONEY, J. V., A model for the ergosterol biosynthetic pathway in *A* model for the ergosterol biosynthetic pathway in *Chlamydomonas reinhardtii* *Chlamydomonas reinhardtii*. **European Journal of Phycology**. Vol. 52:1. pp. 64-74. 2017.
- BURDIGE, D. J., Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: A re-assessment. **Global Biogeochemical Cycles**. Vol. 19-GB4011. 2005. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2004GB002368>. Acesso em: 17/06/2024.
- CANUEL, E., ZIMMERMAN, A., Composition of particulate organic matter in the southern Chesapeake Bay: Sources and Reactivity. **Estuaries**. Vol. 22, pp 980-999. 1999
- CARREIRA, R.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J.W.; FILEMAN, T. Distribuição de coprostanol (5(H)-COLESTAN-3-OL) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. **Química Nova**. Vol. 24. pp. 37-42. 2001.
- CARREIRA, R. S., CORDEIRO, L. G. M. S., OLIVEIRA, D. R. P., NUDI, A. H., FARIAS, C. O., SCOFIELD, A. L., MASSONE, C. G., WAGENER, A. L. R., Caracterização Ambiental Regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste. 8 - Origem e Distribuição da Matéria Orgânica Sedimentar usando Indicadores Geoquímicos. **Química Ambiental**. pp. 179-228. 2017.

- CHAPLOT, V., MUTEMA, M.; Sources and main controls of dissolved organic and inorganic carbon in river basins: A worldwide meta-analysis. **Journal of Hydrology**. Vol. 603-126941. 2021.
- CHÁVEZ-LARA, C. M., HOLTVOETH, J., ROY, P. D., PANCOST, R. D. Lipid biomarkers in lacustrine sediments of subtropical northeastern Mexico and inferred ecosystem changes during the late Pleistocene and Holocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. Vol.535-109343. 2019.
- CHESTER, R., **Marine Geochemistry**. Chapman & Hall. London. pp. 698. 1990.
- CONTE, M. H., DICKEY, T.D., WEBER J. C., JOHNSON, R. J., KNAP, A.H. Transient physical forcing of pulsed export of bioreactive material to the deep Sargasso Sea. Deep Research Part I: **Oceanographic Research Papers**. Vol. 50. pp. 1157-1187. 2003.
- CRANWELL P. A, EGLINTON, G., ROBINSON, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments–II. **Organic Geochemistry**. Vol. 11. Pp. 513–527. 1987.
- CRANWELL, P.A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. **Freshwater Biology**, Vol. 3. pp. 259–265.1973.
- CRUZ, J. F., **Reconstrução Paleoceanográfica e Paleoambiental do Atlântico sudoeste subtropical com base em indicadores geoquímicos orgânicos entre 150 e 65ka**. Dissertação (Doutorado em Geociências). Pós-graduação em Geociências, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 2020.
- DASHTBOZORG, M., BAKHTIARI, A. R., SHUSHIZADEH, M. R., TAGHAVI, L. Quantitative evaluation of *n*-alkanes, PAHs, and petroleum biomarker accumulation in beachstranded tar balls and coastal surface sediments in the Bushehr Province, Persian Gulf (Iran). **Marine Pollution Bulletin**, Vol. 146. pp. 801-815. 2019.
- DEMBITSKY, V. M., SHKROB, I., ROZENTSVET, O. A., Fatty acid amides from freshwater green alga *Rhizoclonium hieroglyphicum*. **Phytochemistry**. Vol. 54. pp. 965-967. 2000.
- DERRIEN, M., YANG, L., HUR, J. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. **Water Research**. Vol. 112. pp. 55-71. 2017.
- DIAS, J. A. A **Análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**, (Introdução à Oceanografia Geológica). Universidade do Algarve, Faro, Portugal. 2004.
- DOBSON, G., WARD, D. M., ROBINSON, N., EGLINTON, G., Biogeochemistry of hot spring environments: extractable lipids of a cyanobacterial mat. **Chemical Geology**. Vol. 68. pp. 155–179. 1998.
- DOIRON, K. E., BIJL, P. K., WAGNER., T., BRASSEL, S. C., Discerning diagenetic pathways for discrete sterol precursors. **Organic Geochemistry**. Vol. 201-104935. 2025.

- EL-KARIM, M. S. A., MAHMOUD, A. M. A., ALI, M. H. H. Fatty Acids Composition and Sources of Organic Matter in Surface Sediments of Four River Nile Sub-Branches, Egypt. **Journal of Fisheries and Aquatic Science**. Vol. 11. pp. 216–224. 2016.
- EMERY, K., O., Relict sediments on continental shelves of the world, Am., **Association Petroleum Geology**. Vol. 52, pp. 445–464. 1968.
- ENGLITON, G., MURPHY, M.J. Organic Geochemistry. **Methods and Results**. 1969.
- EZZATI, M.; GÉLINAS, Y., A methodological study on the analysis of organic matter associated with iron oxides in marine sediments. **Applied Geochemistry**. Vol 180-106295. 2025.
- FARRIMOND, P., GRIFFITHS, T., EVDOKIADIS, E., Hopanoic acids in Mesozoic sedimentary rocks: their origin and relationship with hopanes. **Organic Geochemistry**. Vol. 33. pp. 965-977. 2002.
- FERNANDES, B. B., **Variações do conteúdo de carbonato em estudos paleoceanográficos: um exemplo na Bacia de Santos**. Dissertação (Mestrado em ciências). Programa de pós-graduação em Oceanografia Química e Geologia. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.
- FERREIRA, M. L. C., KERR, R., Source water distribution and quantification of North Atlantic Deep Water and Antarctic Bottom Water in the Atlantic Ocean. **Progress in Oceanography**. Vol. 153. pp. 66-83. 2017.
- FICKEN, K. J., LI, B., SWAIN, D. L., EGLINTON, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, Vol. 31. pp. 745-749. 2000.
- FU, H., JIAN, X., ZHANG, W., SHANG, F. A comparative study of methods for determining carbonate content in marine and terrestrial sediments. **Marine and Petroleum Geology**. Vol. 116-104337. 2020.
- GALLOWAY, J. M., PARSONS, M. B., ARDAKANI, O. H., FALCK, H., FEWSTER, R. E., SWINDLES, G. T., SANEI, H., PALMER, M. J., NASSER, N. A., PATTERSON, R.T., Organic matter is a predominant control on total mercury concentration of near-surface lake sediments across a boreal to low Arctic tundra transect in northern Canada. **Science of the Total Environment**. Vol. 954-176466. 2024.
- GALVÃO ILG AND CASTRO DL. Contribution of global potential field data to the tectonic reconstruction of the Rio Grande Rise in the South Atlantic. **Marine and Petroleum Geology**. Vol. 86. pp. 932–949. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.048> . Acesso em: 18/04/2025.
- GAO, Y., TAN, J., XIAL, J., WANG, Y., WANG, S., HAN, Y. Characteristics of Organic Matter and Biomarkers in Core Sediments from the Offshore Area of Leizhou Peninsula, South China Sea. **Frontiers in Earth Science**. Vol. 9-647062. 2021.

- GIANNINI, P. C. F; RICCOMINI, C., **Sedimentos e processos sedimentares**. In: TEIXEIRA, W; TOLEDO, M. C. M; FAIRCHILD, T. R; TAIOLI, F. Decifrando a Terra. São Paulo: Ed. USP. Cap. 9. pp. 167-190. 2000.
- GOMES, A.O., AZEVEDO, D.A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Vol. 14, pp. 358-368. 2003.
- GRIMALD, J., CALVIN, J., Sources and occurrence of C₁₂C₂₂ n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 51. pp. 1379-1384. 1987.
- GRIMALT, J. O., FERNANDEZ, P., BAYONA, J. M., ALBALGES, J., Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**. Vol. 24. pp. 357-363. 1990.
- GU, S., LIU, Z., OPPO, D. O., LYNCH-STIEGLITZ, J., JAHN, A., ZHANG, J., WU, L. Assessing the potential capability of reconstructing glacial Atlantic water masses and AMOC using multiple proxies in CESM. **Earth and Planetary Science Letters**. Vol. 541-116294. 2020.
- GUO, J., ACHTERBERG, E. P., SHEN, Y., ZHOU, B., SONG J., LI X., DUAN L., YUAN, H.; Sources and fate of particulate organic matter along the river-estuary-coastal ocean continuum: Constraints from amino acid and amino sugar carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 393. pp. 31-42. 2025.
- HALL, S. J.: The continental shelf benthic ecosystem: current status, agents for change and future prospects. **Environmental Conservation**. Vol. 29. pp. 350–374. 2002. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/44520615> . Acesso em 21/04/2025.
- HAN, J., CALVIN, M., Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. Vol. 64. pp. 436-443. 1969.
- HAMEED, I. H., ALTAMEME, H. J. MOHAMMED, G. J., Evaluation of Antifungal and Antibacterial Activity and Analysis of Bioactive Phytochemical Compounds of *Cinnamomum Zeylanicum* (Cinnamon Bark) using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Oriental Journal of Chemistry**. Vol. 32. 2016.
- HASSET, J.P. AND LEE, G.F., Sterols in natural water and sediment. **Water Research**. Vol. 11. pp. 983–989. 1977.
- HAYES, J. M. Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. **Marine Geology**, Vol. 113. pp.111-125. 1993.
- HEAD, M. J., GIBBARD, P. L., Formal subdivision of the Quaternary System/Period: Past, present, and future. **Quaternary International**. Vol. 383. pp. 4-35. 2015.

- HEDGES, J. I., Sedimentary organic matter preservation and atmospheric O₂ regulation, in *Chemistry of Marine Water and Sediments*, edited by A. Gianguzza, E. Pelizzetti, and S. Sammartano, pp. 105–123, **Springer**. New York. 2002.
- HERRERA-HERRERA, A. V., LEIERER, L., JAMBRINA-ENRIQUEZ, M., CONOLLY, M., MOLLLOL, C., Evaluating different methods for calculating the Carbon Preference Index (CPI): Implications for palaeoecological and archaeological research. *Organic Geochemistry*. Vol. 146 – 104056. 2020.
- HIDDINK, J. G., VAN DE VELDE, S. J., MCCONNAUGHEY, R. A., De Borger, E., Tiano, J., Kaiser, M. J., Sweetman, A. K., and Sciberras, M.: Quantifying the carbon benefits of ending bottom trawling. *Nature*, Vol. 617. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06014-7> . Acesso em: 25/06/2025.
- HU, X., ZHU, L., WANG, Y., WANG, J., PENG, P., MA, Q., HU, J., LIN, X., Climatic significance of n-alkanes and their compound-specific dD values from lake surface sediments on the Southwestern Tibetan Plateau. *Chinese Science Bulletin*. Vol. 59. pp. 3022–3033. 2014.
- INNES, E. E., BISHOP, A. N., HEAD, I. M., FARRIMOND, P., Preservation and diagenesis of hopanoids in Recent lacustrine sediments of Priest Pot, England. *Organic Geochemistry*. Vol. 26. pp.565-576. 1997.
- JACOB, J., DISNAR, J., BOUSSAFIR, M., ALBUQUERQUE, A.L.S., SIFEDDINE, A., TURCQ, B., Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caçó, Brazil). *Organic Geochemistry*. Vol. 36. pp. 449-461. 2005.
- KAWASAKI, W., MATSUI, K., AKAKABE, Y., ITAI, N., KAJIARA, T., Volatiles from *Zostera Marina*. *Phytochemistry*. Vol. 47. pp. 22-29.1998.
- KILLOPS S.D., KILLOPS, V.J. **An Introduction to Organic Geochemistry**. 2° Ed. EUA: Logman Scientific & Technical, 2005.
- KIM, J. H., LEE, D. H., YOON, S. H., JEONG, K. S., CHOI, B., SHIN, K. H. Contribution of petroleum-derived organic carbon to sedimentary organic carbon pool in the eastern Yellow Sea (the northwestern Pacific). *Chemosphere*. Vol. 168. pp.1389–1399, 2017.
- KHAN, H., GOVIL, P., PANCHANG, R., AGRAWAL., S., KUMAR, P., KUMAR, P., KUMAR, B., VERMA, D., Abrupt intensification of AMOC and monsoonal winds during mid-MIS4 (Heinrich Event 6) in the western Arabian Sea. *Global and Planetary Change*. Vol. 235-104398. 2024.
- LEE, T. R., WOOD, W. T., AND PHRAMPUS, B. J., A Machine Learning (kNN) approach to predicting global seafloor total organic carbon. *Global Biogeochemical Cycles*. Vol. 33. pp.37–46. 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2018GB005992> . Acesso em: 24/10/2024.
- LISNIEWSKI, M. A., LOPES, V. H. R., FRAZÃO, E. P., MOTTA NETO, C. C., HARLAMOV, V., AYRES NETO, A., Mapping potential benthic habitats of the Rio Grande Rise, SW Atlantic. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research**

Papers. Vol. 226-104619. 2025.

- LI, Y., LI, W., XU, Y., XU, J., SU, K., HAI LIU, H., DOU, L., Transport and deposition of terrestrial organic matter in marine littoral deltas: New evidence from flume experiments and 3D laser scanning. **Sedimentary Geology**. Vol 475-106784. 2025.
- LI, Z., SUNA, Y., NIEA, X., Biomarkers as a soil organic carbon tracer of sediment: Recent advances and challenges. **Earth-Science Reviews**. Vol. 208-103277. 2020.
- LI., C., MA, S., XIA, Y., HE, X., CAO, W., ZHANG, G. Assessment of the relationship between ACL/CPI values of long chain *n*-alkanes and climate for the application of paleoclimate over the Tibetan Plateau. **Quaternary International**. Vol. 544. pp 76-87. 2020.
- LIMA, M. A. C., LISNIEWSKI, M. A., ALBUQUERQUE, A. L., BALLALAI, J. M., MARTINS, L. L., ALMEIDA, N. A., Age model of a sediment core from Rio Grande Rise. **PANGAEA**. 2025. Disponível em: <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.983764> . Acesso em: 20/08/2025.
- LIU, H., WEIGUO, L., *n*-Alkane distributions and concentrations in algae, submerged plants and terrestrial plants from the Qinghai-Tibetan Plateau. **Organic Geochemistry**. Vol. 99, pp.10–22. 2016.
- LOPES A. A., PEREIRA V. B., AMORA-NOGUEIRA L., MAROTTA H., MOREIRA L. S., CORDEIRO C. R., VANINI G., AZEVEDO D. A., Hydrocarbon sedimentary organic matter composition from different water-type floodplain lakes in the Brazilian Amazon. **Organic Geochemistry**. Vol. 159-104287. 2021.
- LU, Y., MEYERS, A., Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909-2003. **Organic Geochemistry**. Vol. 40. pp. 912-921. 2009.
- LYNCH-STIEGLITZ, J., SCHMIDT, M.W., CURRY, W. B., Evidence from the Florida Straits for Younger Dryas ocean circulation changes. **Paleoceanigraphy and Paleoclimatology**. Vol. 26. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2010PA002032> . Acesso em: 21/04/2025.
- MA., Y; XU, Y., YANG., T., XIAO. T., XIAO, H., Measurement report: Characteristics of nitrogen-containing organics in PM2.5 in Ürümqi, northwestern China – differential impacts of combustion of fresh and aged biomass materials. **Atmos. Chemical and Physics**. Vol. 24. pp. 4331-4346. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-24-4331-2024> . Acesso em: 04/05/2025.
- MAO, S., ZHU, X., SUN, Y., GUAN, H., WU, D., WU, N., 2015. Source and implication of fatty acids in surface sediments from the Pearl River Mouth Basin, South China Sea. **Indian Journal of Geo-Marine Sciences**. Vol. 44. pp. 1528–1539. 2015.
- MARCHAND, D., RONTANI, J. F., MARTY, J. C., MIQUEL, J. C. Lipids and their oxidation products as biomarkers for carbon cycling on the Northwestern Mediterranean Sea: Results from a sediment trap study. **Marine Chemistry**. Vol. 95. pp 129-147. 2005.

- MARINHO-MIGUEL, E. M., Estudo **Fitoquímico de *Salacia elliptica* (mart.) g.don (Celastraceae), Síntese de Derivados do Lupeol e Avaliação de Atividades Biológicas**. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química. 2024.
- MARTÍNEZ, S., CERPA, L., MUINIZ, P., VENTURINI, N., Contrasting particulate organic carbon and sediment trophic status in two Antarctic fjords: Hope Bay and Collins Bay **Organic Geochemistry**. Vol. 200-104926. 2025.
- MELLO, S. L. M.; CALLIARI, L. J.; HORN FILHO, N. O.; CORREA, I. C. S.; DIAS, M. S. Depósitos Biogênicos de Composição Carbonática. **Recursos Minerais Marinhos**. SBGf, PGGM. Rio de Janeiro. 2023. Disponível em: 10.22564/sbgfbook.cad5.2023.cap5 . Acesso em: 26/03/2025.
- MEYERS, A. P., ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**. Vol. 20. pp.867-900.1993.
- MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic geochemistry**. Vol 34 pp. 261-289. 2003.
- MORALES, L. J. R. **Reconstrução de paleoambiente do Quaternário Tardio da Amazonia e do Nordeste do Brasil a partir do testemunho marinho GeoB16202-2 usando como indicadores a distribuição molecular e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de n-alcenos e ácidos graxos de cadeia longa**. Tese (Doutorado em Química). Programa de pós-graduação em Química. Departamento de Química Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2021.
- MOROZOV, E.G., FREY DI AND TARAKANOV, R.Y., Flow of Antarctic Bottom Water from the Vema Channel. **Geoscience Letter**. Vol. 7-16. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40562-020-00166-4> . Acesso em: 21/04/2025.
- MORTILLARO, J.M., ABRIL, G., MOREIRA-TURCQ, P., SOBRINHO, R.L., PEREZ, M., MEZIANE, T. Fatty acid and stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) signatures of particulate organic matter in the lower Amazon River: Seasonal contrasts and connectivity between floodplain lakes and the mainstem. **Organic Geochemistry**. Vol. 42. pp. 1159–1168. 2011.
- MOURELLE, D., DEL PUERTO, L., PPEREZ, L., BERGAMINO, L., GÁRCIA-RODRIGUEZ, F., Late Pleistocene and Late Holocene environment and climate in the campos region of southeastern South America inferred from phytolith, diatom and geochemical data. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. Vol. 543. 2020.
- MUDGE, S.M., SEGUEL, C.G. Organic Contamination of San Vicente Bay, Chile. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 38. pp. 1011-1021. 1999.
- MUDGE, S.M.; NORRIS, C. E. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): A comparison between fatty alcohols and sterols. **Marine Chemistry**. Vol. 57. pp. 61-84. 1997.

- NIZAR, Q., JEAN-PIERRE, G., HABIB, B., Significance of 2-methylhopane and 22,29,30-Trisnorhop-17(21)-ene biomarkers in holocene sediments from the Gulf of Tunis - Southern Mediterranean Sea. **Journal of African Earth Sciences**. Vol. 173-104043. 2021.
- OREM, W., VARONKA, M., CROSBY, L., HASSE, K., LOFTIN, K., HLADIK, M., AKOB, D. M., TATU, C., MUMFORD, A., JAESCHKE, J., BATES, A., SCHELL, T., COZZARELLI, I., Organic geochemistry and toxicology of a stream impacted by unconventional oil and gas wastewater disposal operations. **Applied Geochemistry**. Vol. 80. pp.155-167. 2017.
- OUTRIDGE, P. M., SANEI H., COURTNEY MUSTAPHI C. J., GAJEWSKI, K. Holocene climate change influences trace metal and organic matter geochemistry in the sediments of an Arctic Lake over 7,000 years. **Applied Geochemistry**, Vol. 78. pp. 35-48. 2017.
- PACINI, L., ADATTE, T., BARR'E, P., BOUSSAFIR, M., BOUTON, N., C'ECILLON, L., LAMOUREUX VAR, V., SEBAG, D., VERRECCHIA, E., WATTRIPONT, A.; BAUDIN, F., Reproducibility of Rock-Eval® thermal analysis for soil organic matter characterization. **Organic Geochemistry**. Vol. 186-104687. 2023.
- PAGÈS, A., GRICE, K., WELSH, D., TEASDALE, P., VAN, K., GREENWOOD, P., Lipid biomarker and isotopic study of community distribution and biomarker preservation in a laminated microbial mat from Shark Bay, Western Australia. **Microbial Ecology**. Vol. 70. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00248-015-0598-3>. Acesso em: 01/11/2024.
- PARAMESWARAN, N., GONZÁLEZ, E., BURWICZ-GALERNE, E., BRAACK, M., WALLMANN, K., NN-TOC v1: global prediction of total organic carbon in marine sediments using deep neural networks. **EGUsphere - Preprint repository**. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-1360> . Acesso em: 19/04/2025.
- PEREIRA, V. P.; **Biogeoquímica Molecular da Matéria Orgânica em Testemunho do Lago Jacundá, Amazônia Brasileira**. Dissertação (mestrado em ciências). Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2021.
- PETERS, K. E.; WALTERS C. C.; MOLDOWAN, J. M. The Biomarker Guide. Cambridge University Press: **Cambridge**, UK. 2005.
- PETRÓ, S. M; PIVEL, M. A. G; COIMBRA, J. C; Implicações da dissolução de carbonato de cálcio pelágico em reconstruções paleoceanográficas do Quaternário. **Quaternary and Environmental Geosciences**. Vol. 07. pp. 14-25. 2016.
- POYNTER, J. G. Molecular stratigraphy: the recognition of palaeoclimatic signals in organic geochemical data. PhD thesis. **University of Bristol**, Bristol, 1989.
- POYNTER, J.; EGLINTON, G. Molecular composition of three sediments from hole 717c: The Bengal fan. In: **Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific results**. Vol. 116. pp.155-161. 1990.

- POPA, O., BABEANU, N. E., POPA, I., NITA, S., DINU-PÂRVU, E., Methods for Obtaining and Determination of Squalene from Natural Sources. **Biomed Research International**. Vol. 2015-367202. 2014.
- PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H.; **Para entender a Terra** 4^a. Ed. Porto Alegre: Bookmam, pp. 656. 2006.
- PU, Y., KANG, H., MEYERS P. A., ZHANG, H., YANG, M., 2024. Assessing the potential of n-alkyl amides and n-alkyl nitriles in the arid sedimentary strata of northwestern China as environmental indicators. **Science of the Total Environment**. Vol. 951-175688. 2024.
- QIAO, J., LUO, Q., TANG, X., WANG, D., KHAN, I., KOPAEVICH, L., Geochemistry and mineralogy of the late Neogene alkaline megalake sediments in the Qaidam Basin (China): Implications for provenance, tectonics, paleoclimate, paleoenvironment and organic matter accumulation. **Applied Geochemistry**. Vol.183-106339. 2025.
- RADZI BIN ABAS, M., RAHMAN, N., OMAR, N., M. J., MAAH, M. J., ABU SAMAH, A., OROS, D. R., OTTO, A., SIMONEIT, R. T. Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malaysia. **Atmospheric Environment** Vol. 38. 4223–4241 pp. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.048> . Acesso em: 05/05/2025.
- RASMUSSEN, S. O., ANDERSEN, K. K., SVENSSON, A. M., STEFFENSEN, J. P., VINTHER, B. M., CLAUSEN, H. B., SIGGAARD-ANDERSEN, M.-L., JOHNSEN, S.J., LARSEN, L. B., DAHL-JENSEN, D., BIGLER, M., ROTHILISBERGER, R., FISCHER, H., GOTO-AZUMA, K., HANSSON, M.E., RUTH, U., A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. **Journal of Geophysical Research**. Vol. 111, D06102. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2005JD006079>. Acesso em: 18/04/2025.
- RATNAYAKE, N. P., SUZUKI, N., MATSBARA, M. Sources of long chain fatty acids in deep sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean. **Organic Geochemistry**. Vol. 36. pp. 531-541. 2005;
- REIS, C. M., ROSA, B. V., ROSA, G. P., CARMO, G., MORANDINI, L. M. B., UGALDE, G. A., KUHM, K. R., MOREL, A. F., JAHN, S. L., KUHN, R. C., Antifungal and antibacterial activity of extracts produced from *Diaporthe schini*. **Journal of Biotechnology**. Vol. 294. pp. 30-37. 2019.
- RIBAS, L. M. Tipos de biomarcadores (marcadores moleculares) para avaliação da matéria orgânica. **VÉRTICES**, Campos dos Goytacazes/ RJ, Vol. 14. pp. 103-119. 2012;
- RIBEIRO, V., GUERRA-SOMMER, M., MENEGAT, R., SIMÕES, J. C., KUHN, L. A., BARBOZA, E. G., MARCON, G.T.G., Pleistocene–Holocene climatic events on the inner coastal plain of southernmost Brazil in relation to marine isotopic stages. **Journal of South American Earth Sciences**. Vol. 137-104857. 2024.

- ROMMERSKIRCHEN, F.; EGLINTON, G.; DUPONT, L.; GÜNTER, U.; WENZEL, C.; RULLKÖTTER, J. A north to south transects of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compound specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, Vol. 4, pp. 1101–1128. 2003.
- SALIOT, A. Marine Organic biogeochemistry. **Oceanis**. pp. 1-197. 1994.
- SAKARI, M., ZAKARIA, M., LAJIS, N., MOHAMED, C. A. R., SHAHPOURY, P., ANITA, S., CHANDRU, K. Characterization, Distribution, Sources and Origins of Aliphatic Hydrocarbons from Surface Sediment of Prai Strait, Penang, Malaysia: A Widespread Anthropogenic Input. **Environment Asia**. 2008.
- SANTOS, R. C. **Especiação química molecular individual de ácidos nafténicos em óleos crus brasileiros por cromatografia gasosa bidimensional abrangente**; Dissertação (Mestrado em ciências). Programa de pós-graduação em química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2022.
- SCHEFUß, E.; RATMEYER, V.; STUUT, J-B W.; JANSEN, J. H.; DAMSTÉ, J. S. S. Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London. Vol. 67, n. 10, pp. 1757-1767. 2003.
- SCHUPFER, P., GULAÇAR, F. O. Relative stabilities of cholestadienes calculated by molecular mechanics and semi-empirical methods: application to the acid-catalyzed rearrangement reactions of cholesta-3,5-diene. **Organic Geochemistry**. Vol. 31. pp. 1589-1596. 2000.
- SCHUSTER, A., BURGHARDT, M., ALFARHAN., A., BUENO, A., HEDRICH, R., LEIDE, J., THOMAS, J., RIEDER, M. Effectiveness of cuticular transpiration barriers in a desert plant at controlling water loss at high temperatures. **AOB Plants**. 2016.
- SEITER, K., HENSEN, C., SCHRÖTER, J., ZABEL, M.: Organic carbon content in surface sediments—defining regional provinces. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**. Vol. 51. pp 2001–2026. 2004. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.06.014>. Acesso em: 17/06/2025.
- SEKI, O., KAWAMURA, K., ISHIWATARI, R., 2012. Assessment of hydrogen isotopic compositions of n-fatty acids as paleoclimate proxies in Lake Biwa sediments. **Journal of Quaternary Science**. Vol. 27. pp.884–890. 2012.
- SIESKIND, O., JOLY, G., ALBRECHT, P. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 43. pp.1675-1679. 1979.
- SILLIMAN, J.E; MEYERS, P. A; OSTROM, P. H; OSTROM, N. E.; EADIE, B. J. Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. **Organic Geochemistry**. Vol. 31. pp. 1133-1142. 2000.

- SILVA., R. O., LEITE M. G. P., KRAHL G., RUDNITZKI I., SANTOS S. I. A., SOUZA M. L., ET AL., Neogene isolated carbonate platform of the Rio Grande rise (southwest atlantic ocean). **Journal of South American Earth Sciences**. Vol. 145-105044. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2024.105044> . Acesso em: 21/04/2025.
- SILVA, A.L. **Dinâmica do aporte de hidrocarbonetos em testemunhos de ambientes lacustres da Amazônia**. Dissertação (Mestrado em ciências). Programa de pós graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.
- SILVA, L. S. V.; PIOVANO, L. E.; AZEVEDO, D.A.; AQUINO NETO, F. R. Quantitative evaluation of sedimentary organic matter from Laguna Mar Chiquita, Argentina. **Organic Geochemistry**. Vol. 39. pp. 450-464. 2008.
- SIMONEIT, B. R. T., RUSHDI, A. I., BIN ABAS, M. R., DIDYK, B. M.: Alkyl Amides and Nitriles as Novel Tracers for Biomass Burning, Environ. **Science Technology**. Vol. 37, pp. 16–21. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es020811y> . Acesso em: 05/05/2025.
- SIMONEIT, B. R. T., SCIENCES, A., STATE, O., REV, M.S., Introduction, I., Definitions, A.B., 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker / molecular. **Mass Spectrometry Reviews**. Vol. 24. pp. 719–765. 2005.
- SMIT, N. T., RUSH, D., SAHONERO-CANAVESI, D. X., VERWIJ, M., RASIGRAG, O., CRUZ, S. G., JETTEN., M. S. S.M., DAMSTÉ, J. S., SCHOUTEN, S., Demethylated hopanoids in ‘Ca. Methylomirabilis oxyfera’ as biomarkers for environmental nitrite-dependent methane oxidation. **Organic Geochemistry**. Vol. 137-103899. 2019.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J., SCHOUTEN, S., VOLKAN, J. K., C₂₇–C₃₀ neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 133. pp. 402-421. 2014.
- SYNNOT, D. P., SCHWARK, L., DEWING, K., PERCY, E. L. PEDERSEN, P. K., The diagenetic continuum of hopanoid hydrocarbon transformation from early diagenesis into the oil window. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 308. pp. 136–156. 2021.
- TALBOT, H. M., SUMMONS, R. E., JAHNKE, L. L., COCKELL, C. S., ROHMER, M., FARRIMOND, P., Cyanobacterial bacteriohopanepolyol signatures from cultures and natural environmental settings. **Organic Geochemistry**. Vol. 39. pp. 232–263. 2008.
- TENÓRIO, M. F., **Avaliação do potencial gerador e caracterização de biomarcadores em afloramentos rochosos do vale do rio tapajós, borda sul da bacia do amazonas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Pós-graduação em Engenharia Civil, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- TENZER, G.E.; MEYERSA, P.A.; ROBBINSB, J.A.; EADIE, B.J.; MOREHEADB, N.R.; LANSING, M.B. Sedimentary organic matter record of recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem, Michigan-Ontario border. **Organic Geochemistry**, Vol. 30. pp. 133-146. 1999.

- USSAMI, N., CHAVES, C. A. M., MARQUES, L. S., ERNESTO, M., Origin of the Rio Grande Rise–Walvis Ridge reviewed integrating palaeogeographic reconstruction, isotope geochemistry and flexural modelling. **Geological Society**. London, Special Publications, Vol. 369. pp. 129-146. 2013.
- VEERASINGAM, S., VENKATACHALAPATHY, R., Estimation of carbonate concentration and characterization of marine sediments by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Infrared Physics & Technology**. Vol. 66. pp.136-140. 2014.
- VENKATESAN, M.I.; KAPLAN, I.R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol.46 pp. 2135-2149. 1982.
- VEIZER, J.; MACKENZIE, F. Evolution of sedimentary rocks. **Treatise on geochemistry**, Vol. 7. pp. 369–407. 2003.
- VOLKMAN, J. K. Lipid markers for marine organic matter. Handbook of Environmental Chemistry. **Reactions and Processes 2 (N)**. Berlin: Springer. pp. 27-70. 2006.
- VOLKMAN, J. K., JOHNS, R. B., GILLAN, F. T., PERRY, G. J., BAVOR, H. J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 44. pp.1133–1143. 1980.
- VOLKMAN, J.K.; ALLEN, D.I.; STEVENSON, P.L.; BURTON, H.R. Bacterial and algal hydrocarbons in sediments from a saline Antarctic lake, Ace Lake. **Organic Geochemistry**. Vol. 10, n. 4-6, pp. 671-681, 1986.
- VOLKMAN, J.K., BARRETT, S.M., BLACKBURN, S.I., MANSOUR, M.P., SIKES, E.L., ELIN., F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Organic Geochemistry**. Vol. 29. pp.1163–1179. 1998.
- WANG, J., SIMONEIT, B. R. T., SHENG, G., CHEN, L., XU, L., WANG, X., WANG, Y., SUN, L. The Potential of Alkyl Amides as Novel Biomarkers and Their Application to Paleocultural Deposits in China. **Scientific Reports**. Vol. 7-14667. 2017. Disponível em:10.1038/s41598-017-15371-z . Acesso em: 05/05/2025.
- WEEKS, A. R.; CONTE, M. H.; HARRIS, R. P.; BEDO, A.; BELLAN, I.; BURKILL, P. H., MORALES, C. E.; Pomroy, A. J.; Turley, C. C.; **Deep-Sea Res. II**. Vol. 40. pp 347. 1993.
- YAMANAKA, T., SAKATA, S., Abundance and distribution of fatty acids in hydrothermal vent sediments of the western Pacific Ocean. **Organic Geochemistry**. Vol. 35, pp 573-582. 2004.
- ZHANG, C.; QIU, Y.; DONG, Z., WANG, C.; WANG, Y.; LIAO, Q.; ZOU, X. Natural and anthropogenic forcing on the fate of sedimentary organic matter in the South Yellow Sea during the Holocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. Vol. 234-111958. 2024.

8. ANEXO I – Cromatogramas das frações analisadas

Figura 1a. EIC m/z 85 do extrato total das seções 00-01cm e 01-02cm.

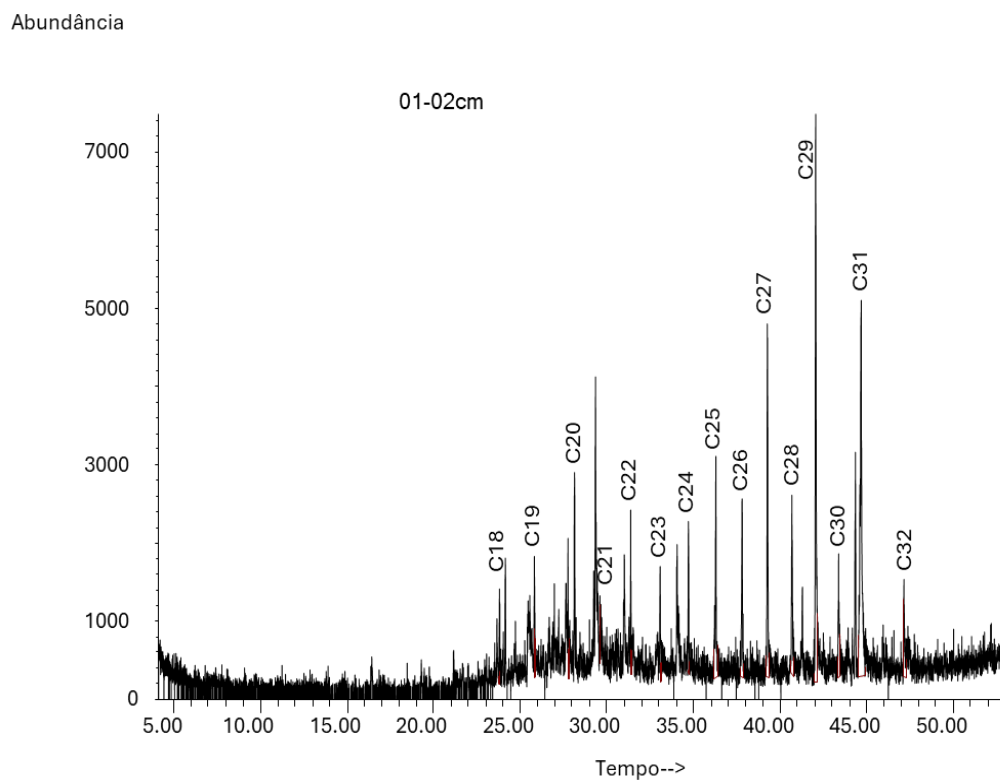
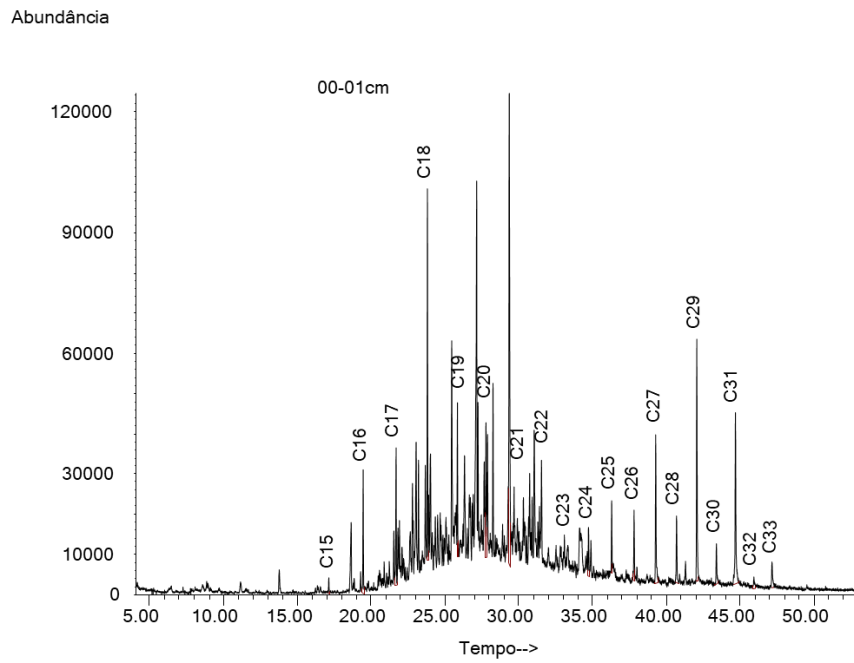
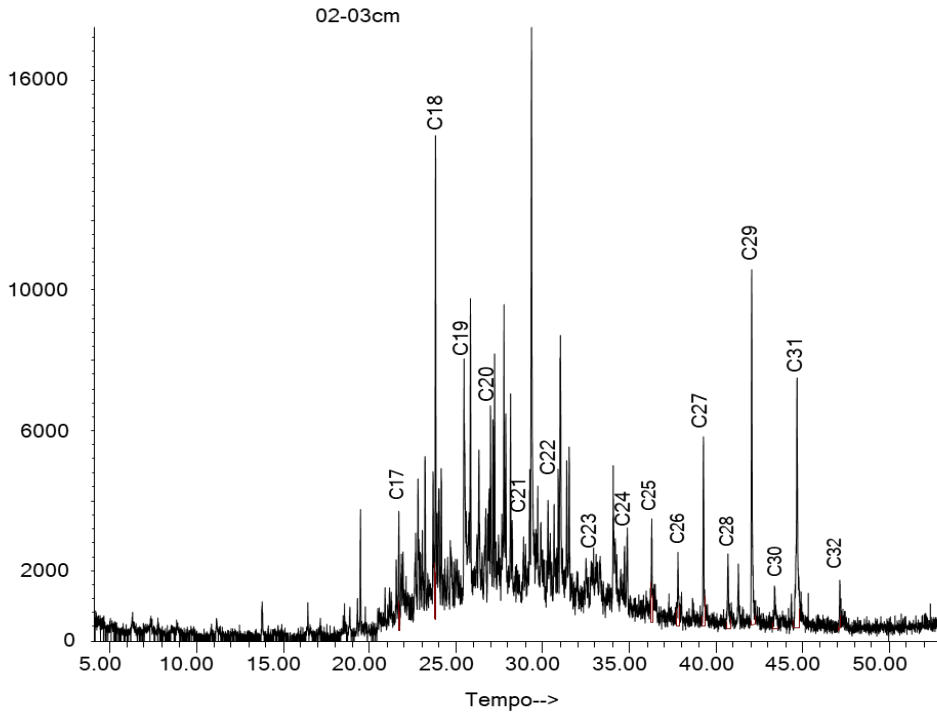


Figura 2a. EIC m/z 85 do extrato total das seções 02-03 cm e 04-05 cm.

Abundância



Abundância

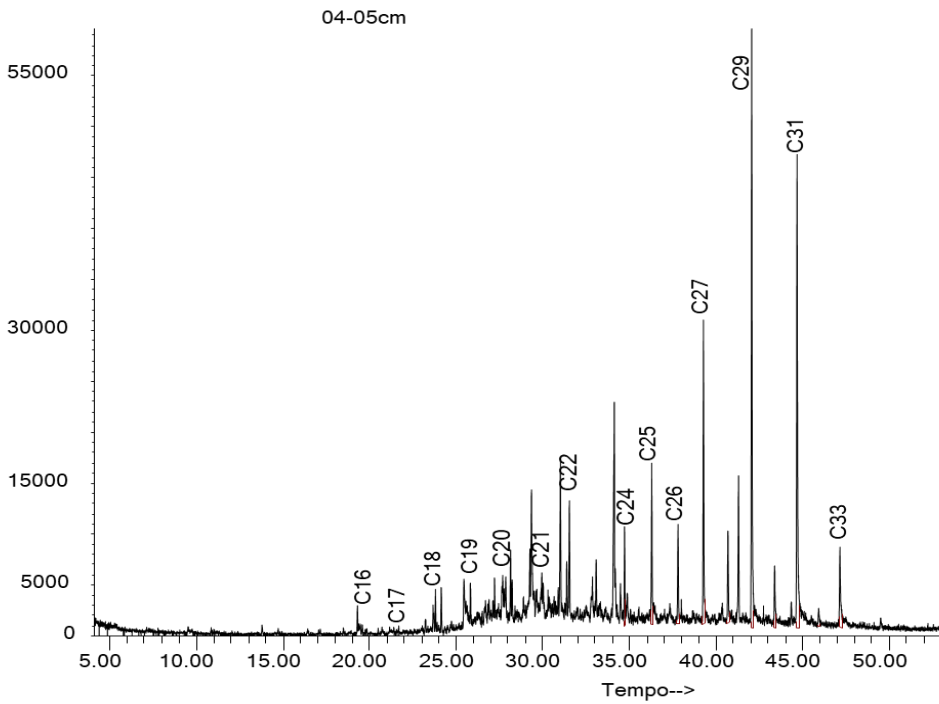


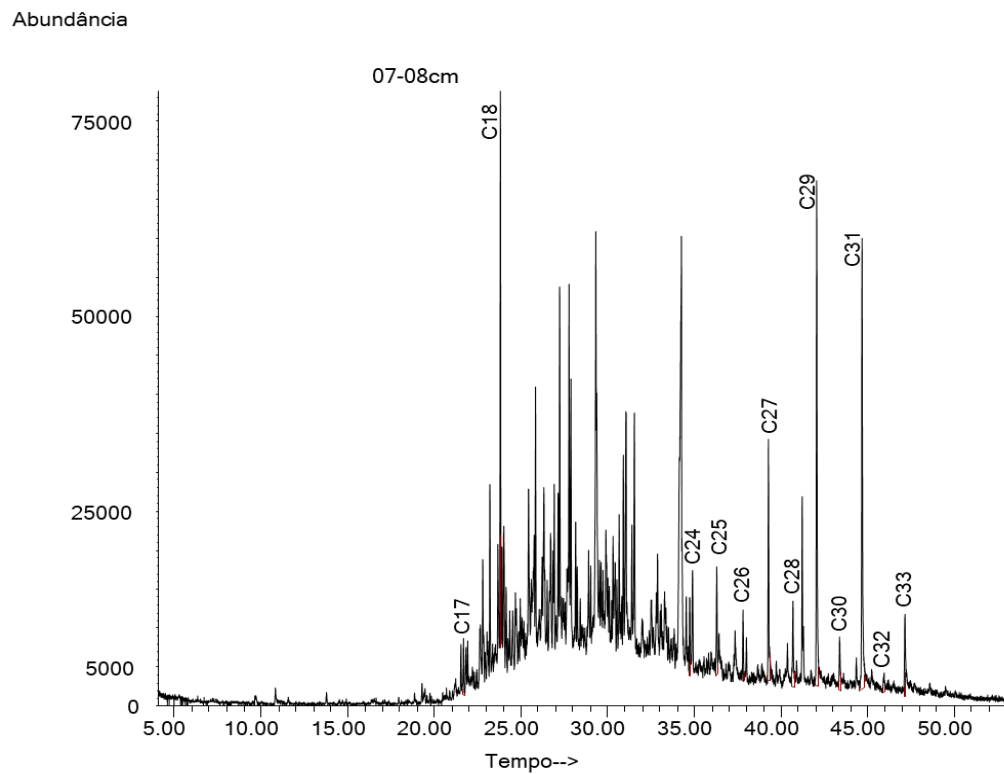
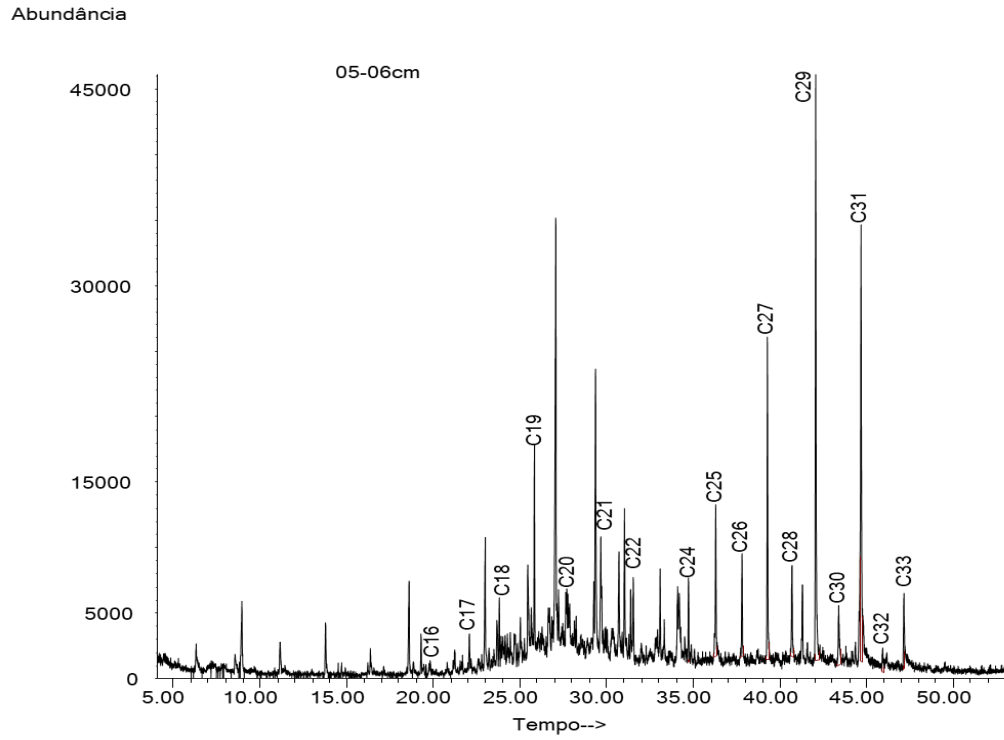
Figura 3a. EIC m/z 85 do extrato total das seções 05-06cm e 07-08cm.

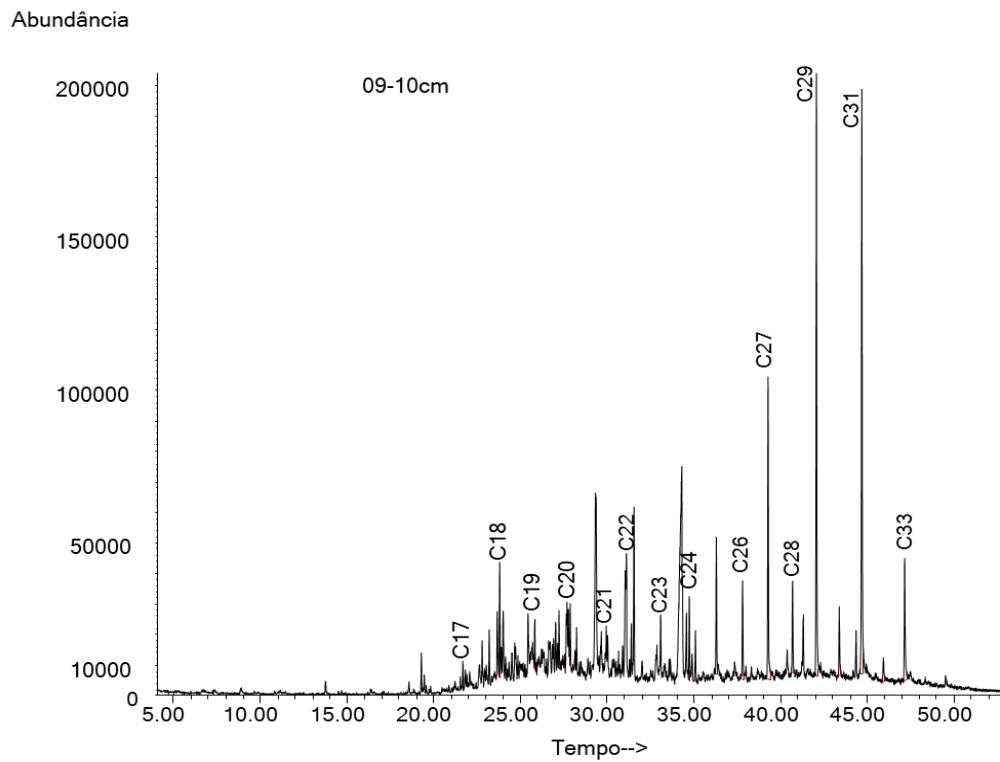
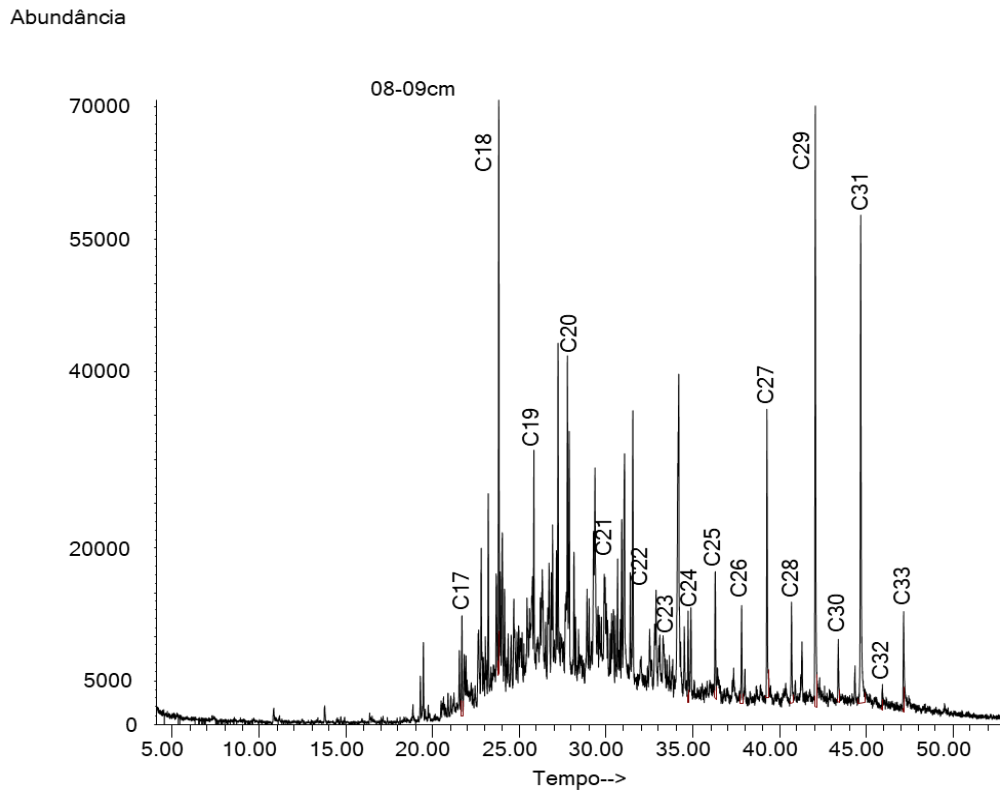
Figura 4a. EIC m/z 85 do extrato total das seções 08-09cm e 09-10cm.

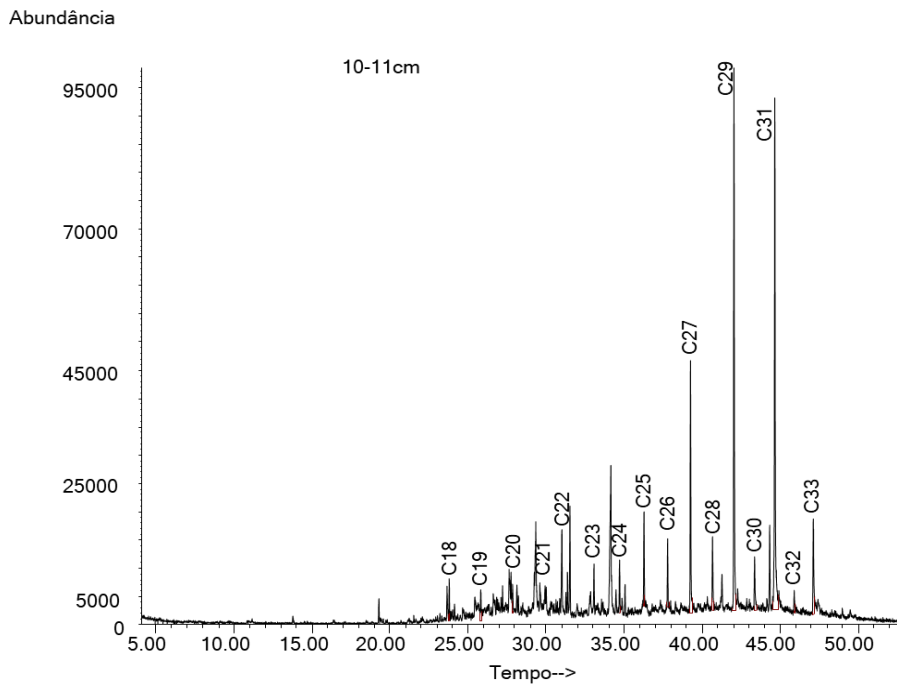
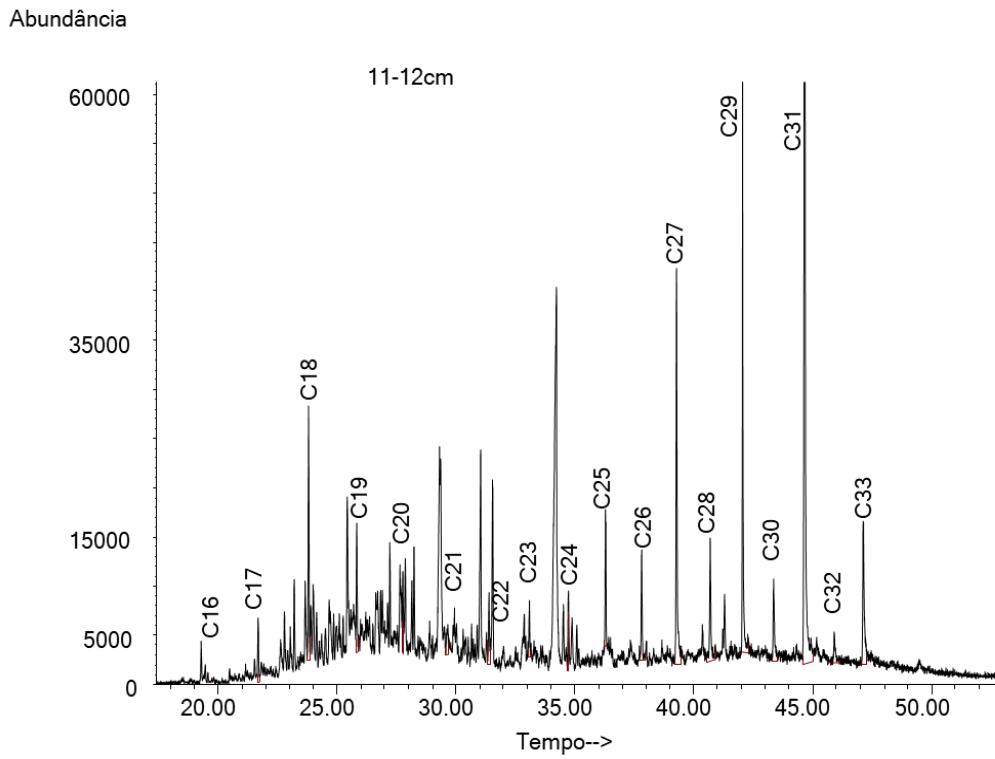
Figura 5a. EIC m/z 85 do extrato total das seções 11-12cm e 10-11cm.

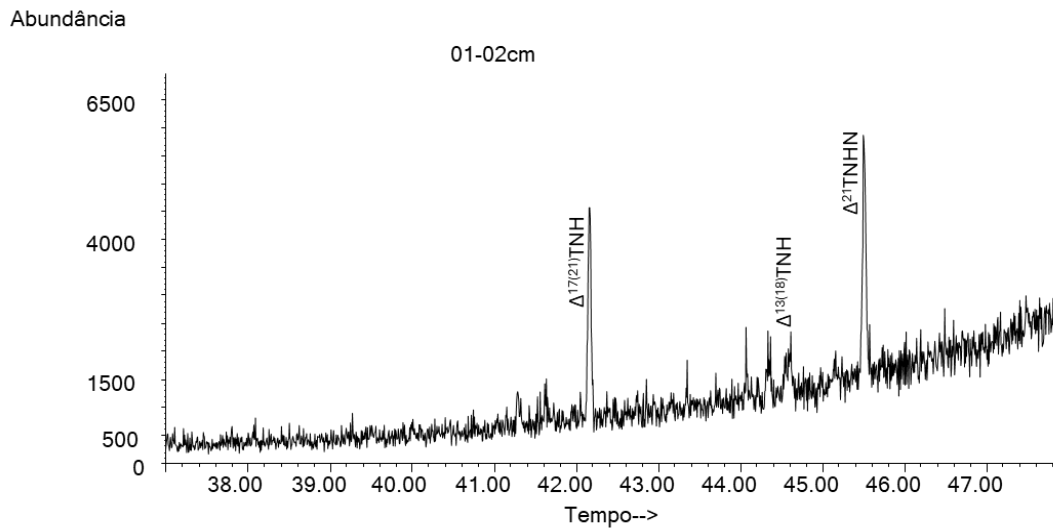
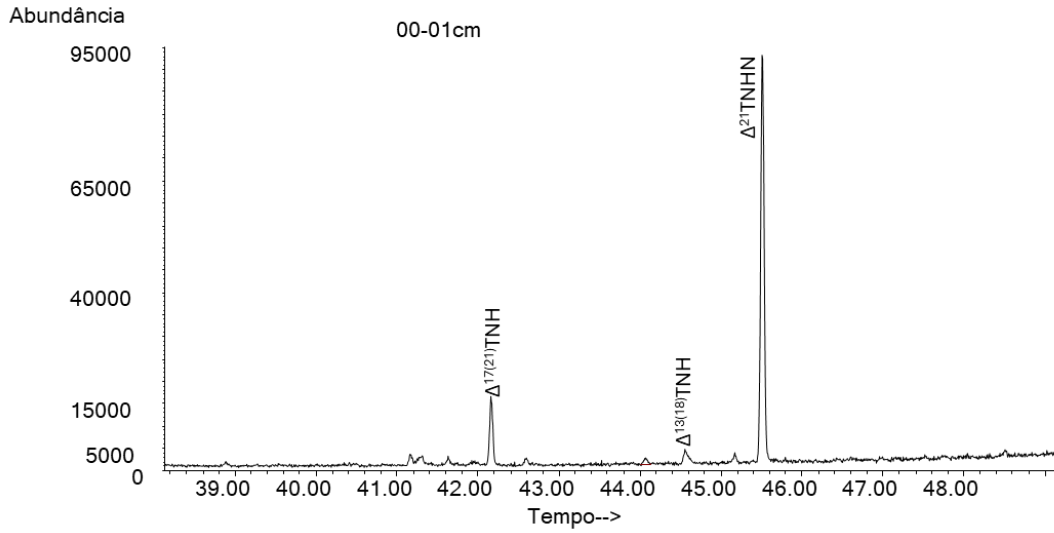
Figura 6a. EIC m/z 191 do extrato total das seções 00-01cm e 01-02cm.

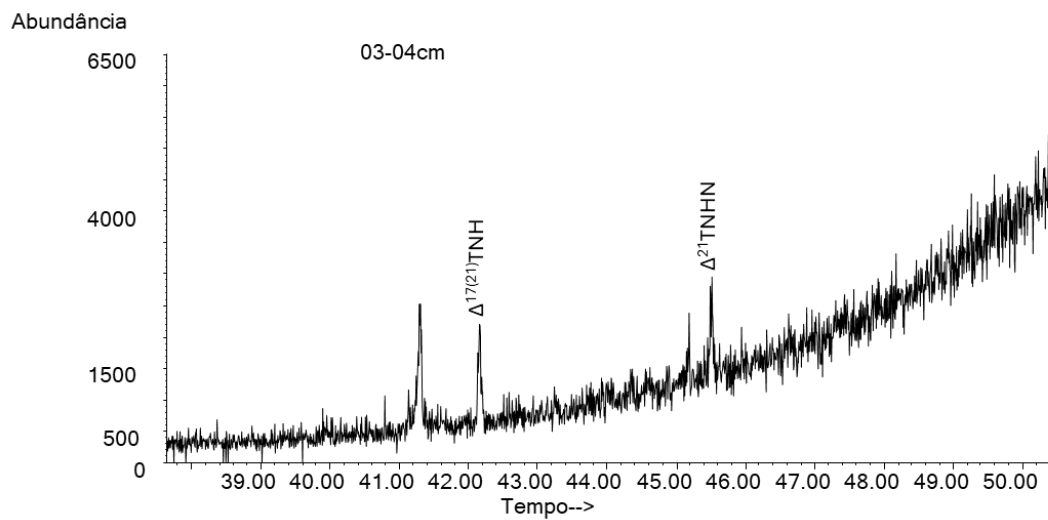
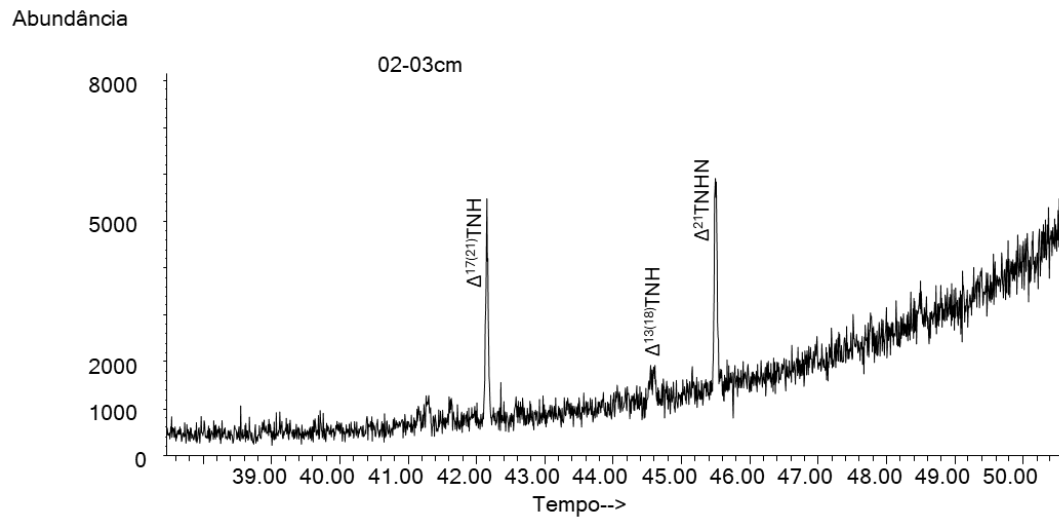
Figura 7a. EIC (m/z 191) do extrato total das frações das amostras 02-03cm e 03-04cm.

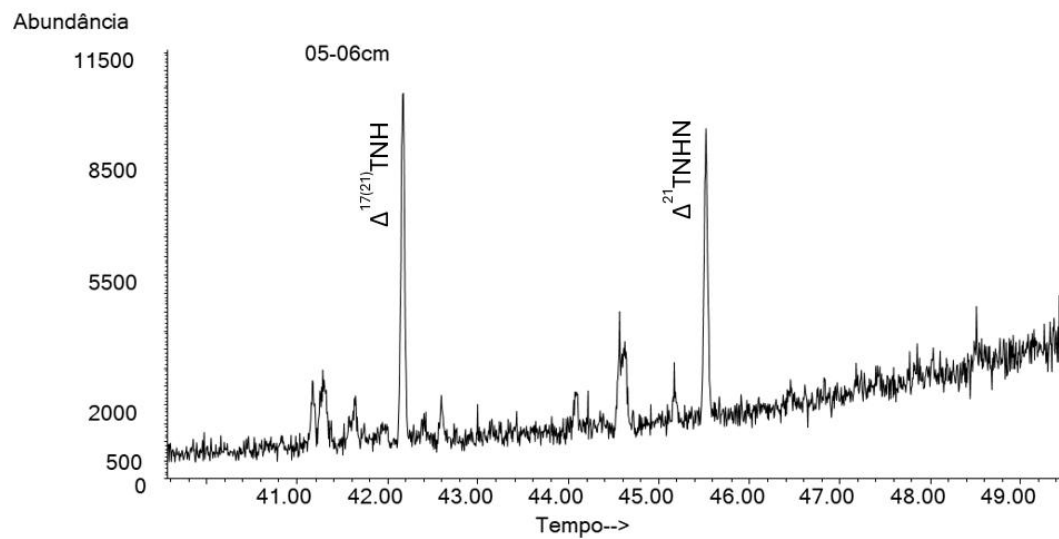
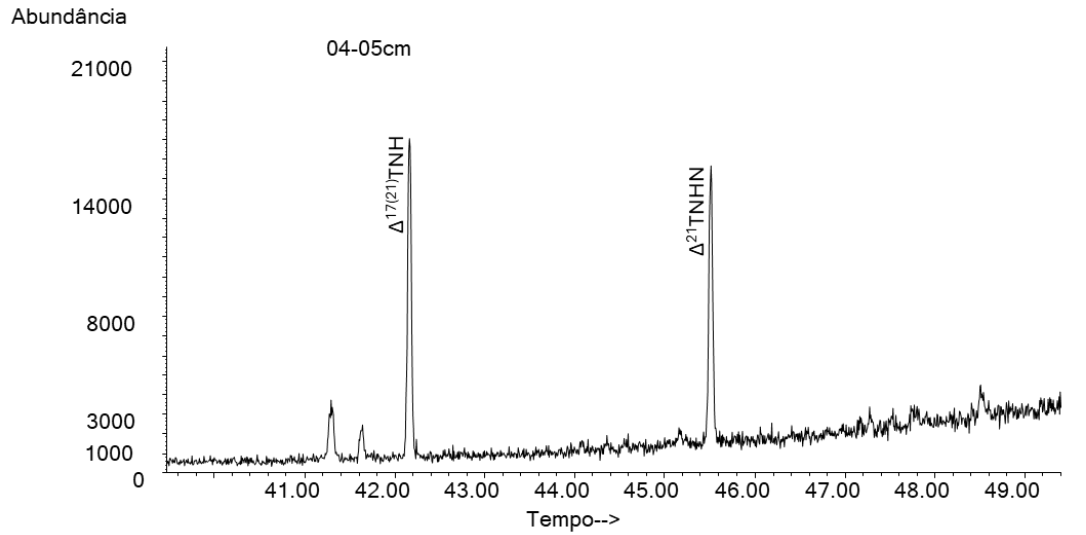
Figura 8a. EIC (m/z 191) do extrato total das frações das amostras 04-05cm e 05-06cm.

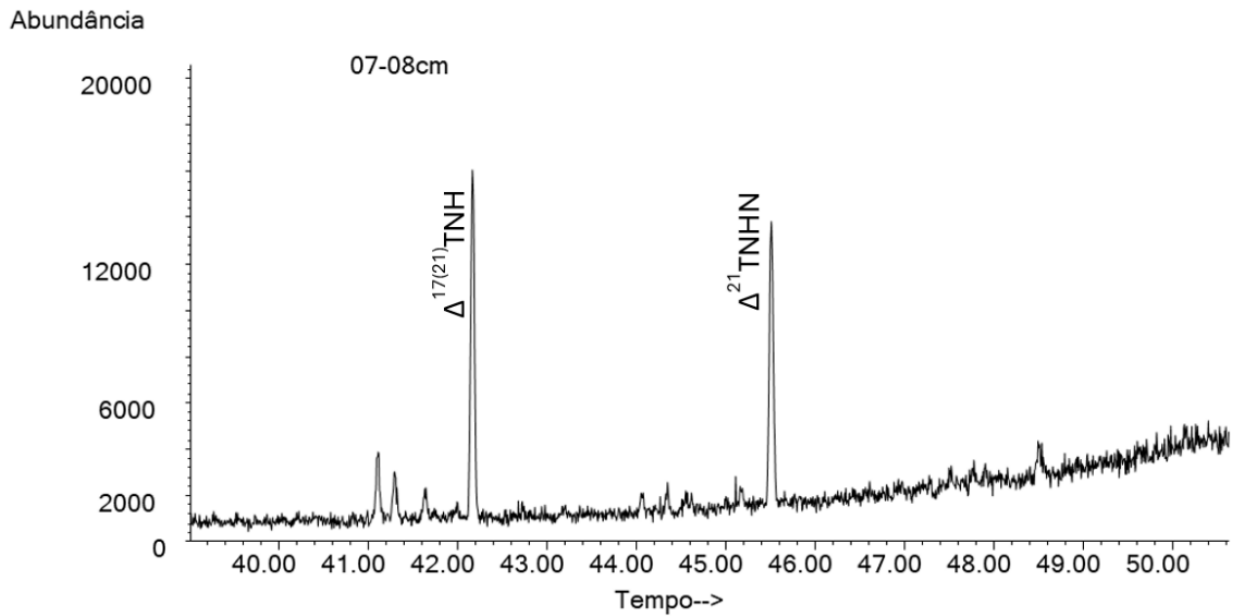
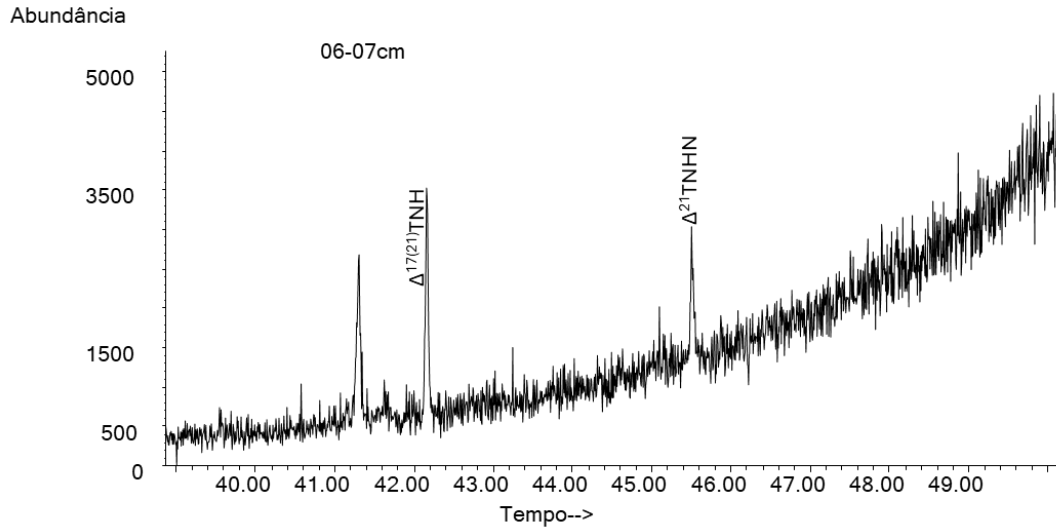
Figura 9a. EIC (m/z 191) do extrato total das frações das amostras 06-07cm e 07-08cm.

Figura 10a. EIC (m/z 191) da fração do extrato total das frações das amostras 08-09cm e 09-10cm.

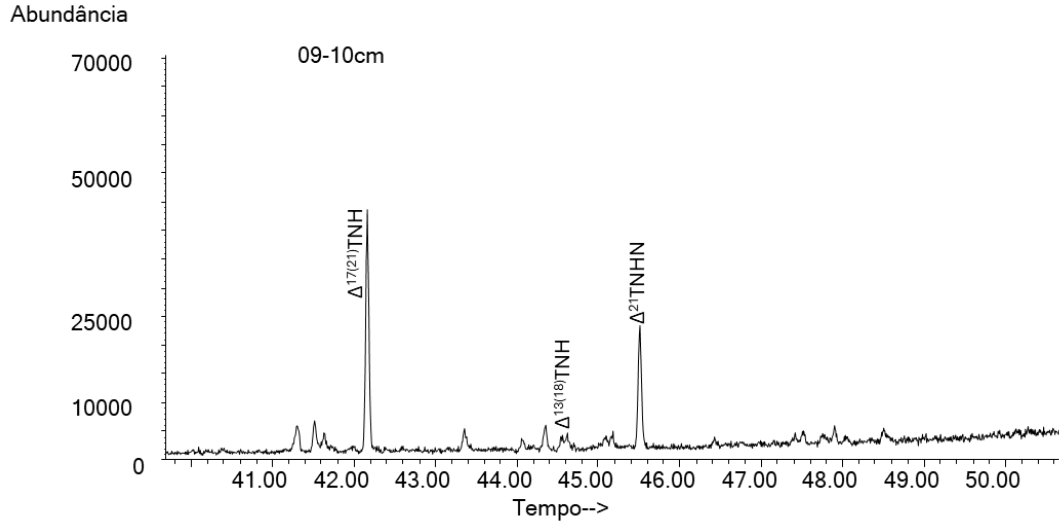
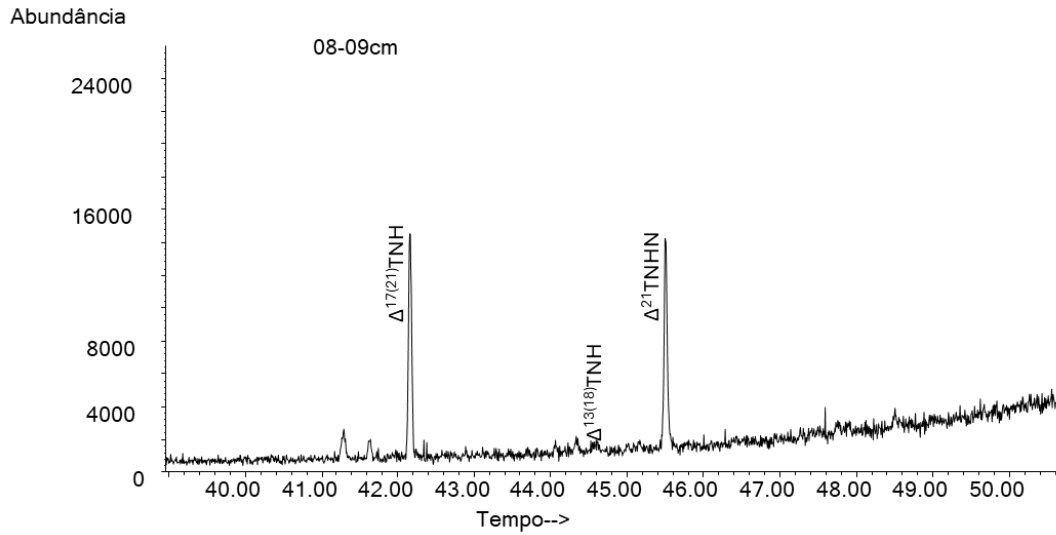


Figura 11a. EIC (m/z 191) da fração do extrato total das frações das amostras 10-11cm e 11-12 cm.

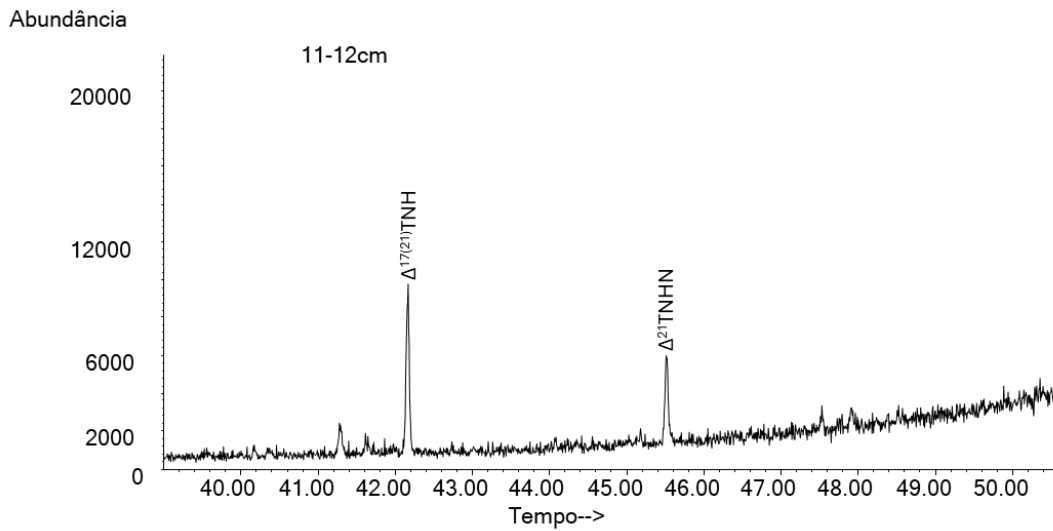
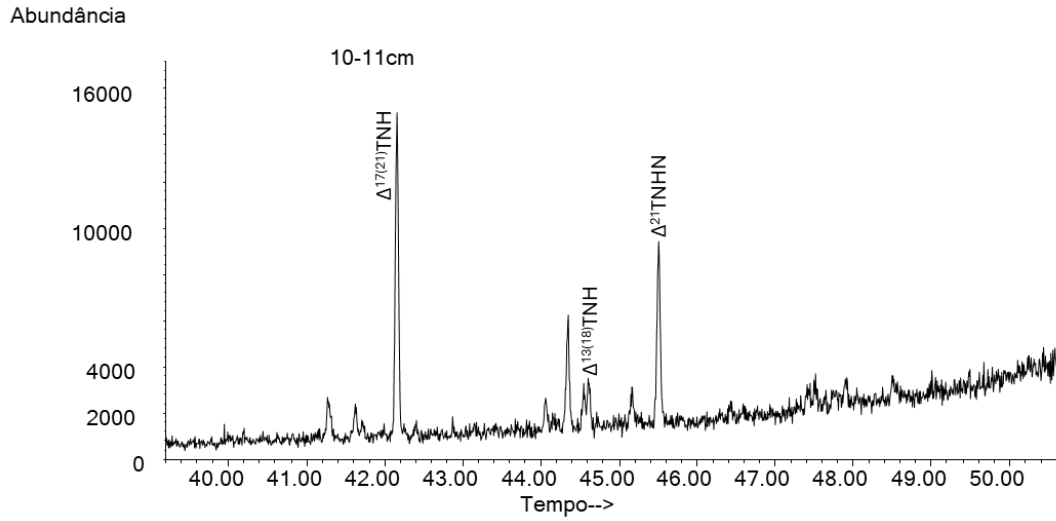


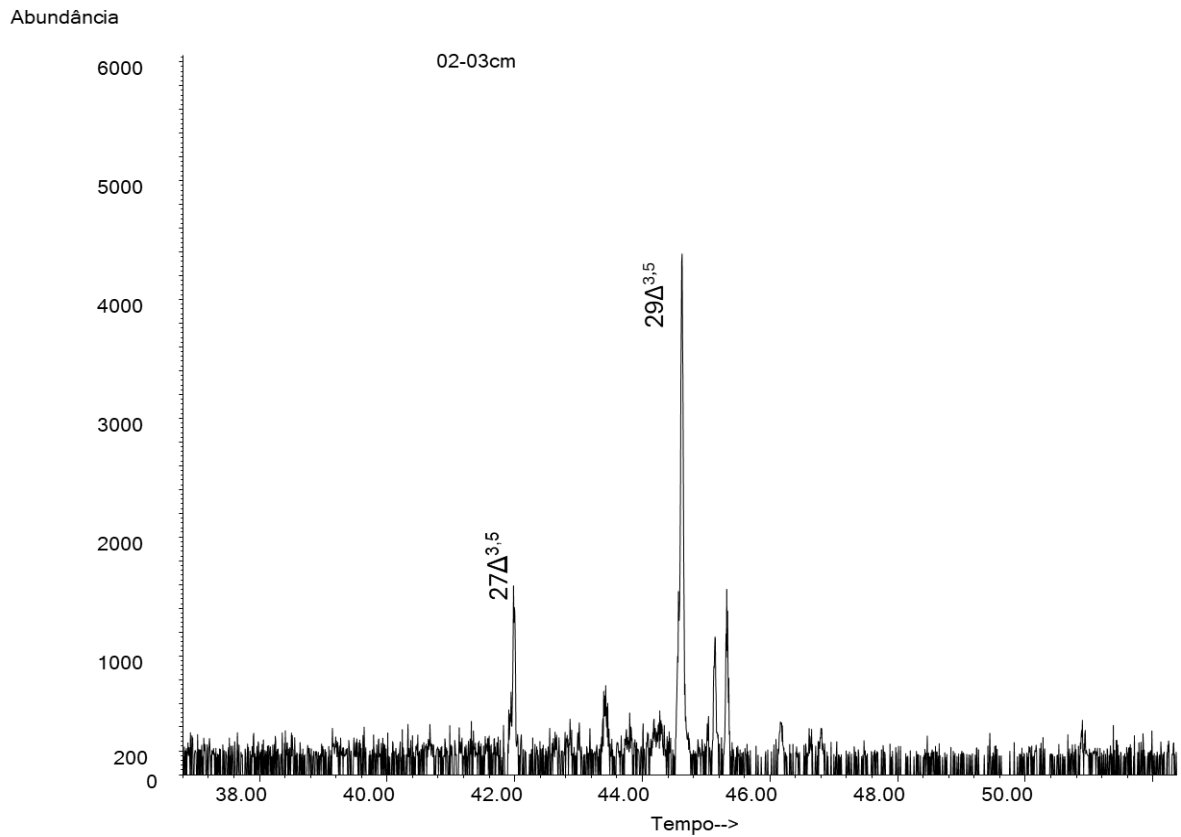
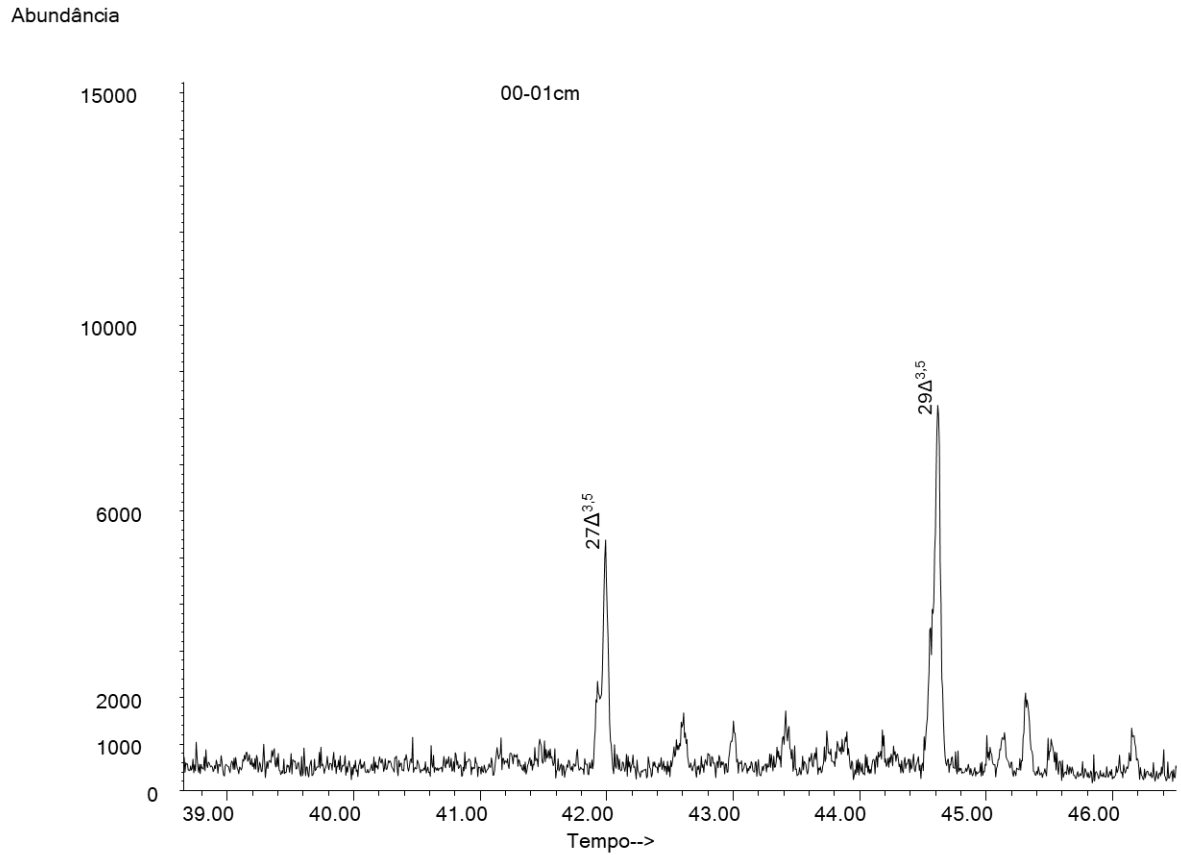
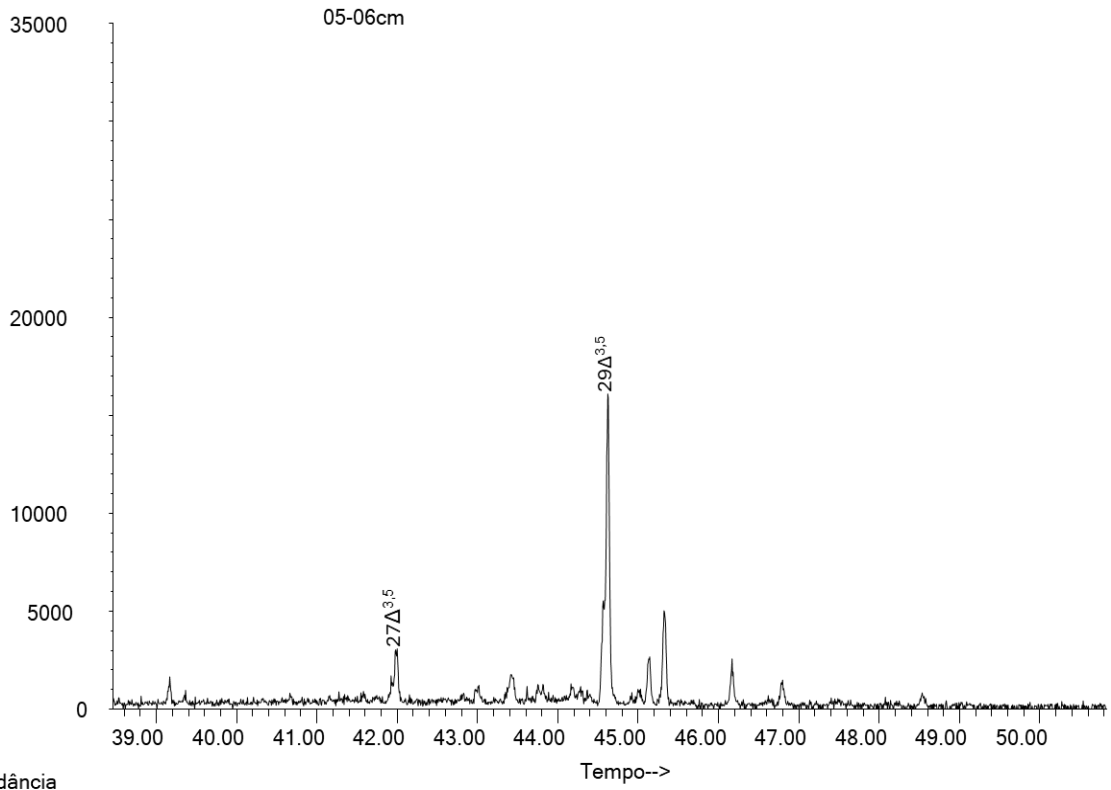
Figura 12a. EIC m/z 213 do extrato total das seções 00-01cm e 02-03cm.

Figura 13a. EIC m/z 213 do extrato total das seções 05-06 cm e 07-08 cm.

Abundância



Abundância

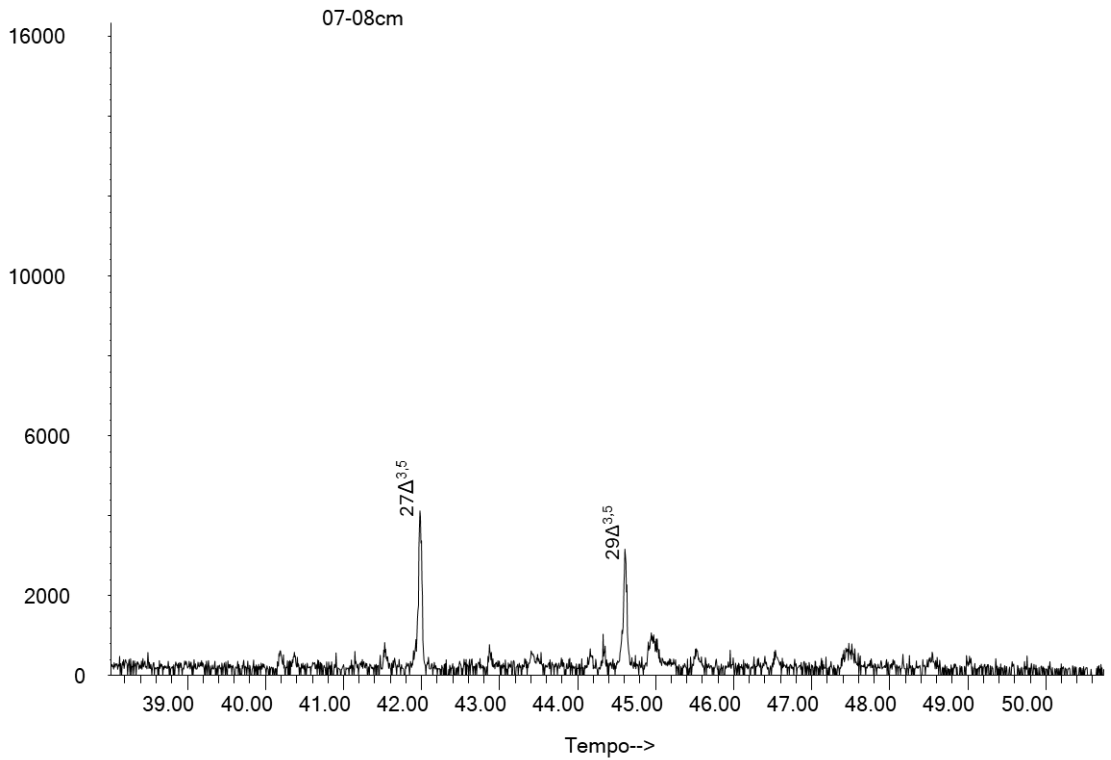
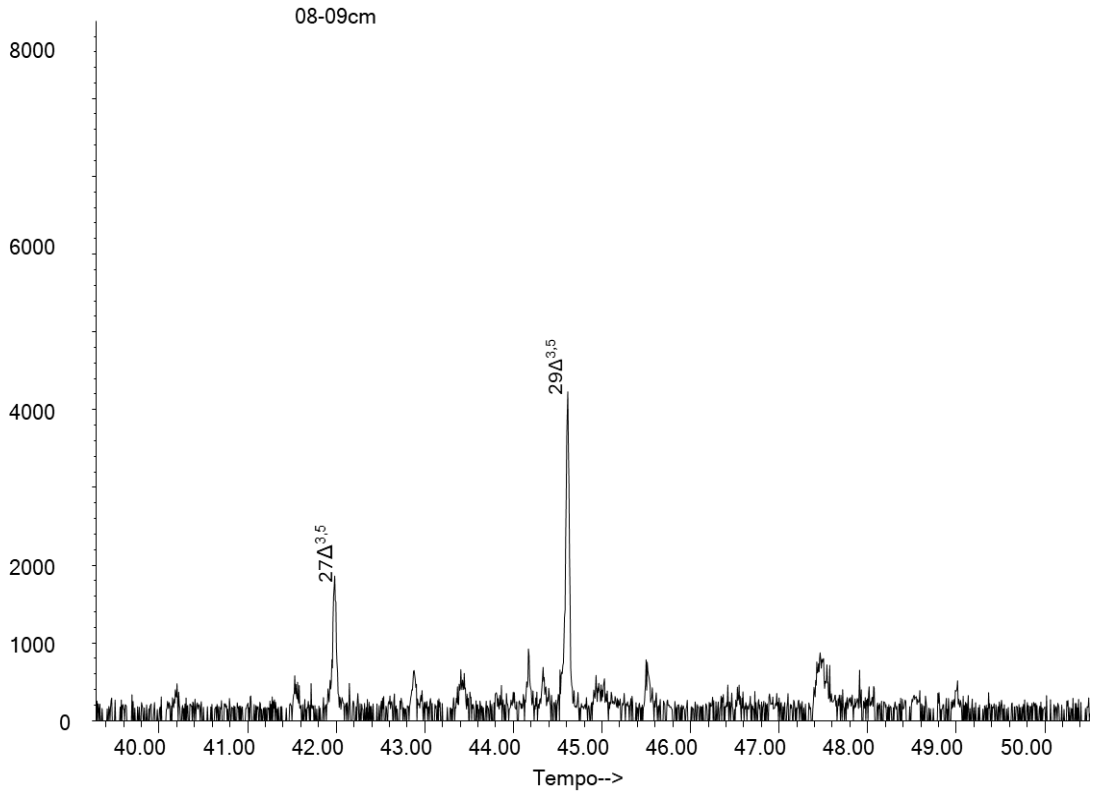


Figura 14a. EIC (m/z 213) do extrato total das frações das amostras 08-09cm e 09-10cm.

Abundância



Abundância

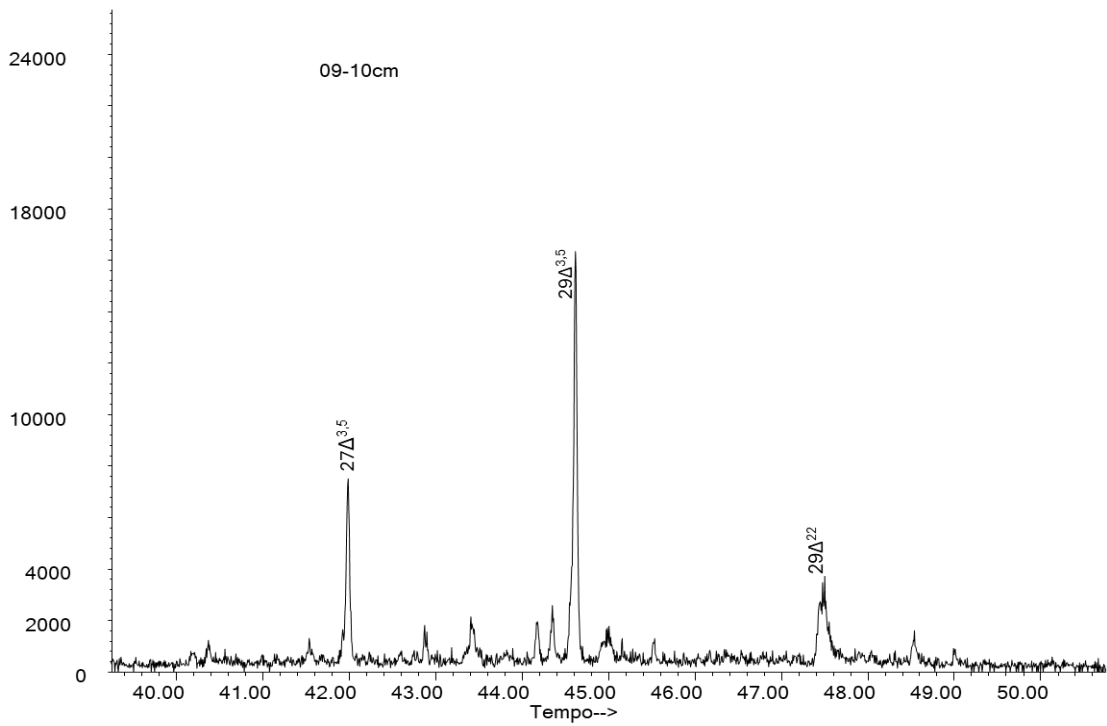


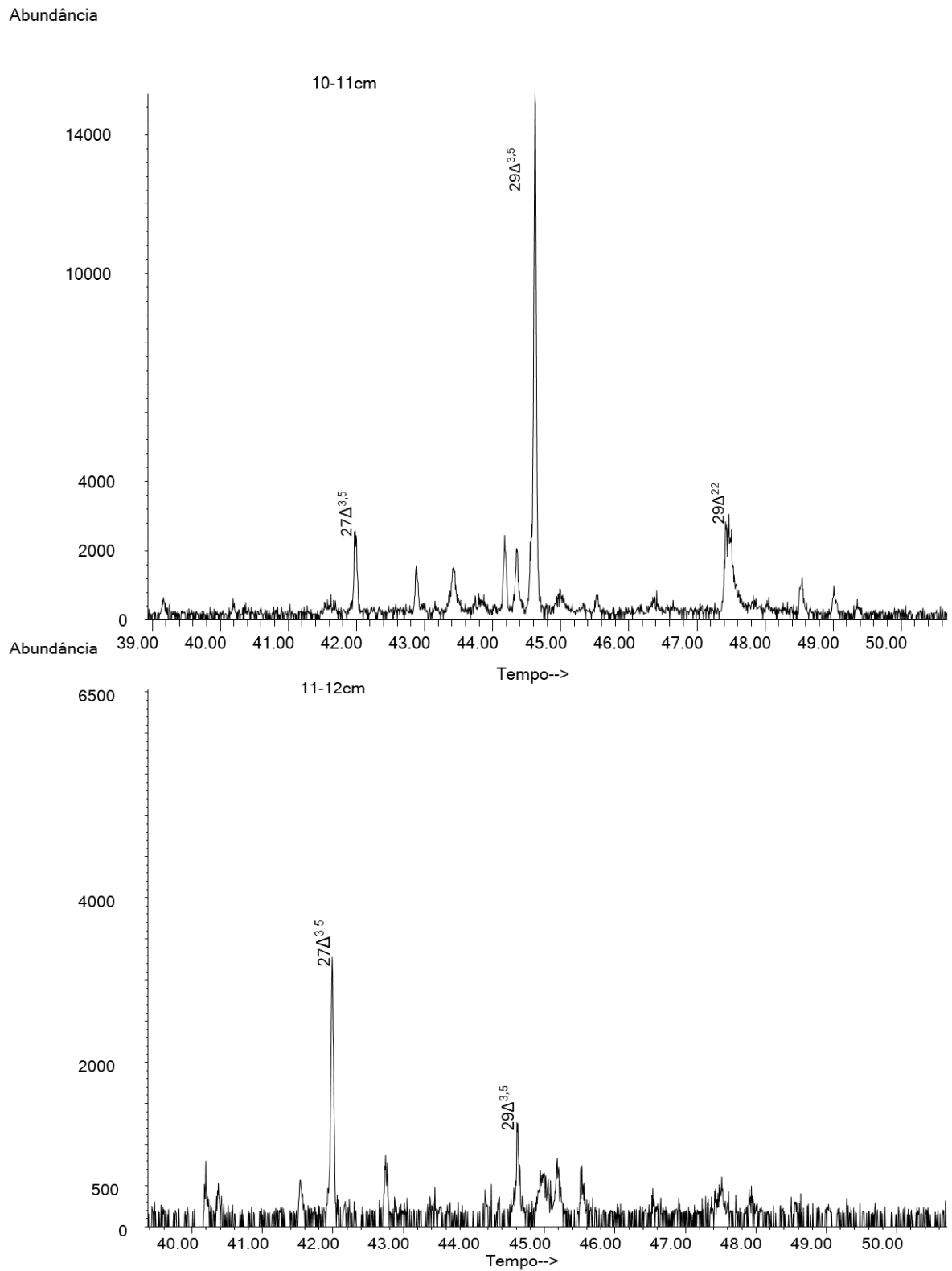
Figura 15a. EIC (m/z 213) do extrato total das frações das amostras 10-11cm e 11-12cm.

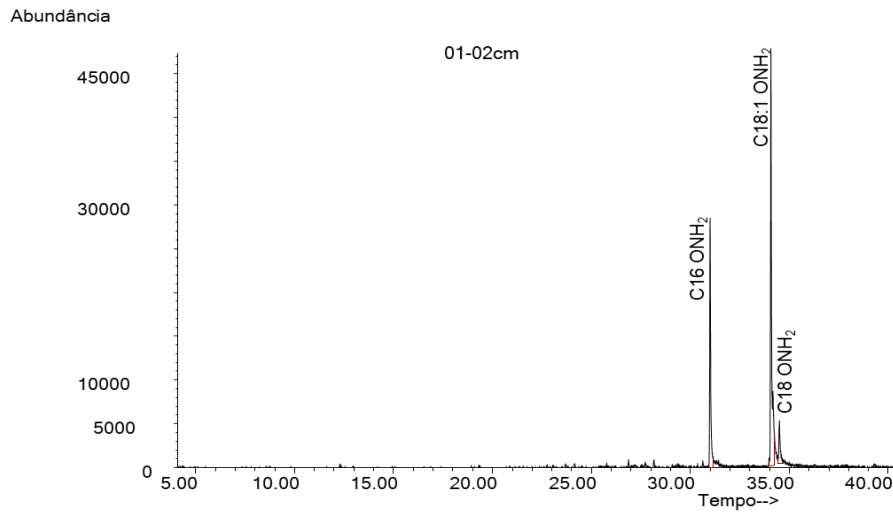
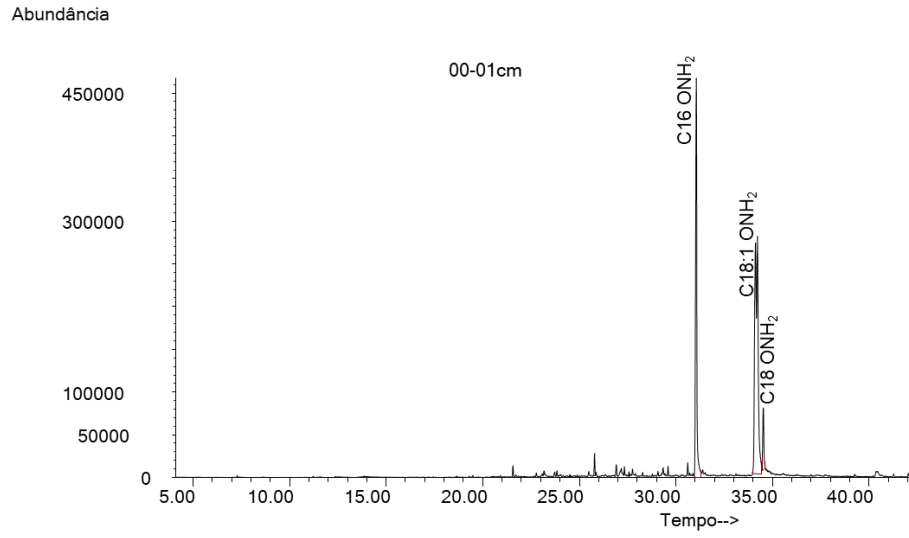
Figura 16a. EIC m/z 72 do extrato total das seções 00-01cm e 01-02 cm.

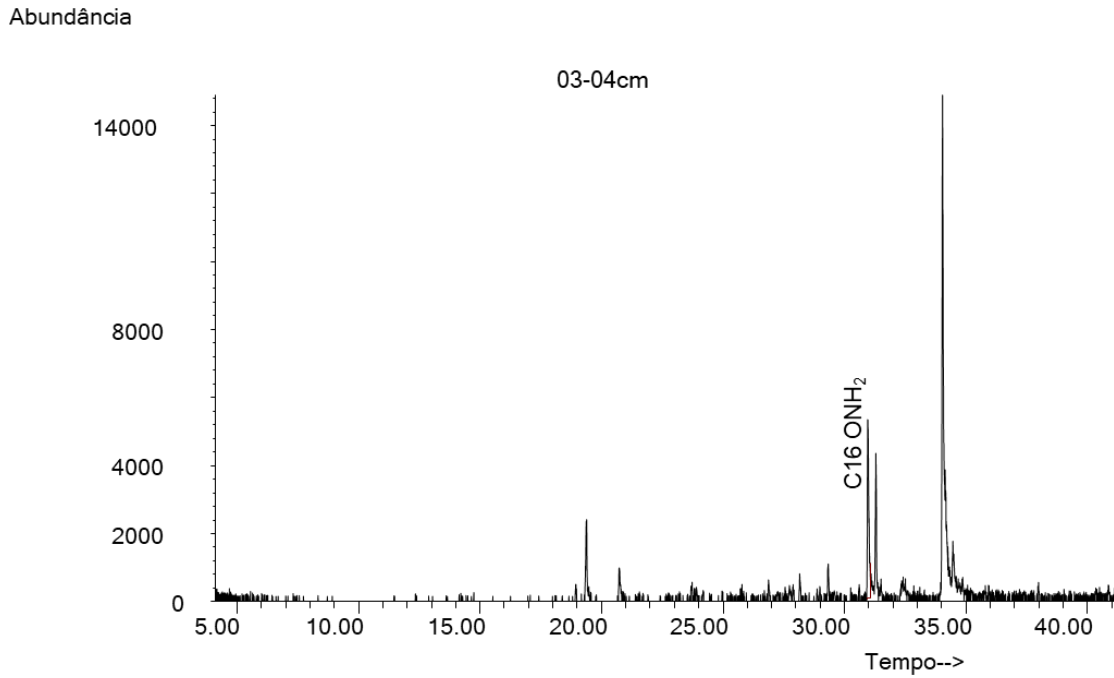
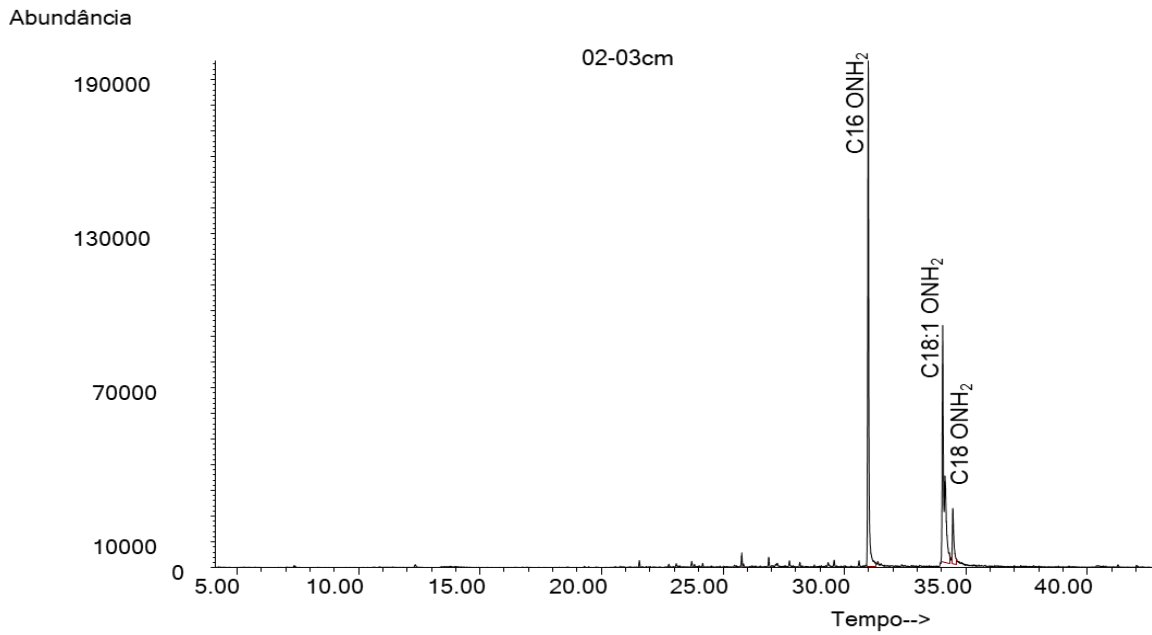
Figura 17a. EIC m/z 72 do extrato total das seções 02-03cm e 03-04cm.

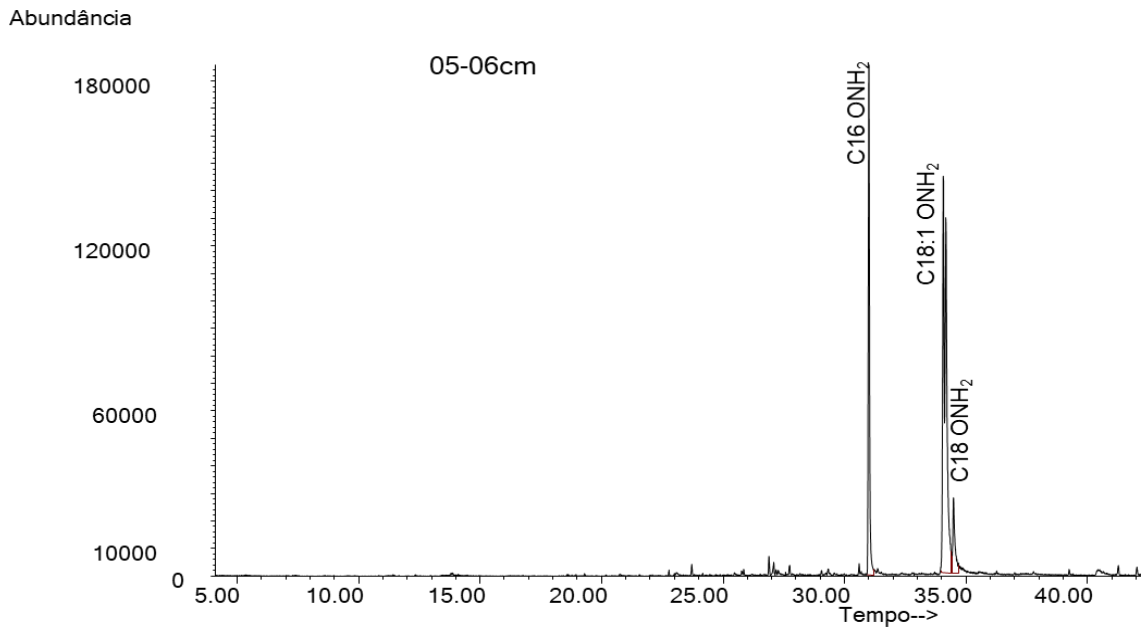
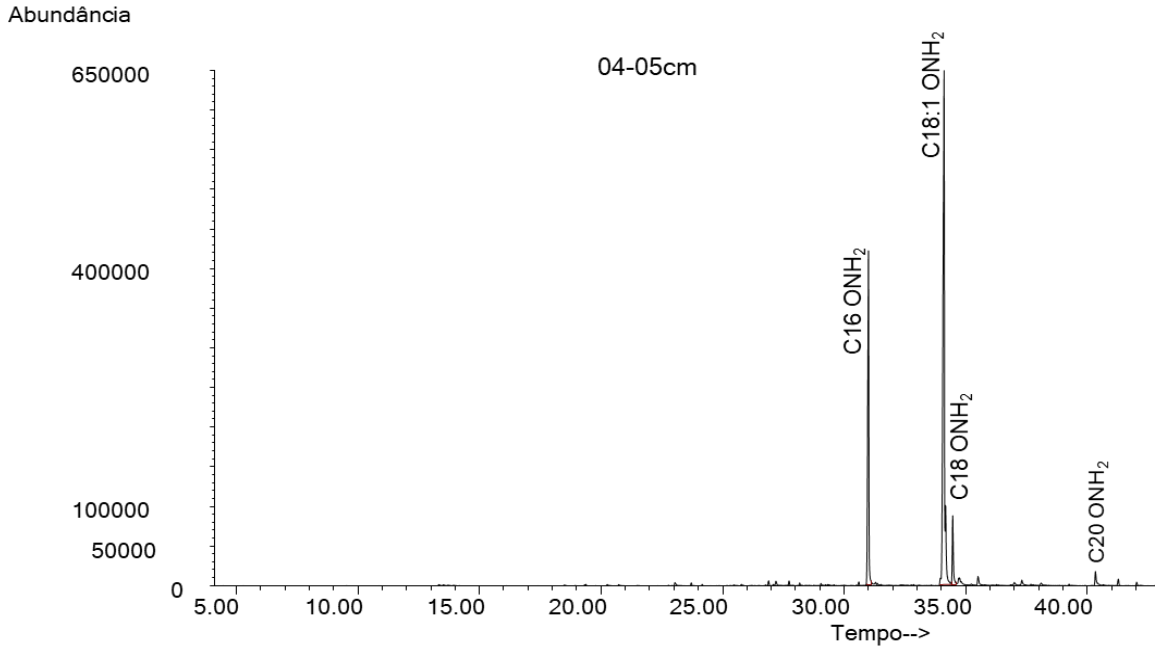
Figura 18a. EIC (m/z 72) do extrato total das frações das amostras 04-05cm e 05-06cm.

Figura 19a. EIC (m/z 72) da fração do extrato total das frações das amostras 06-07cm e 07-08cm.

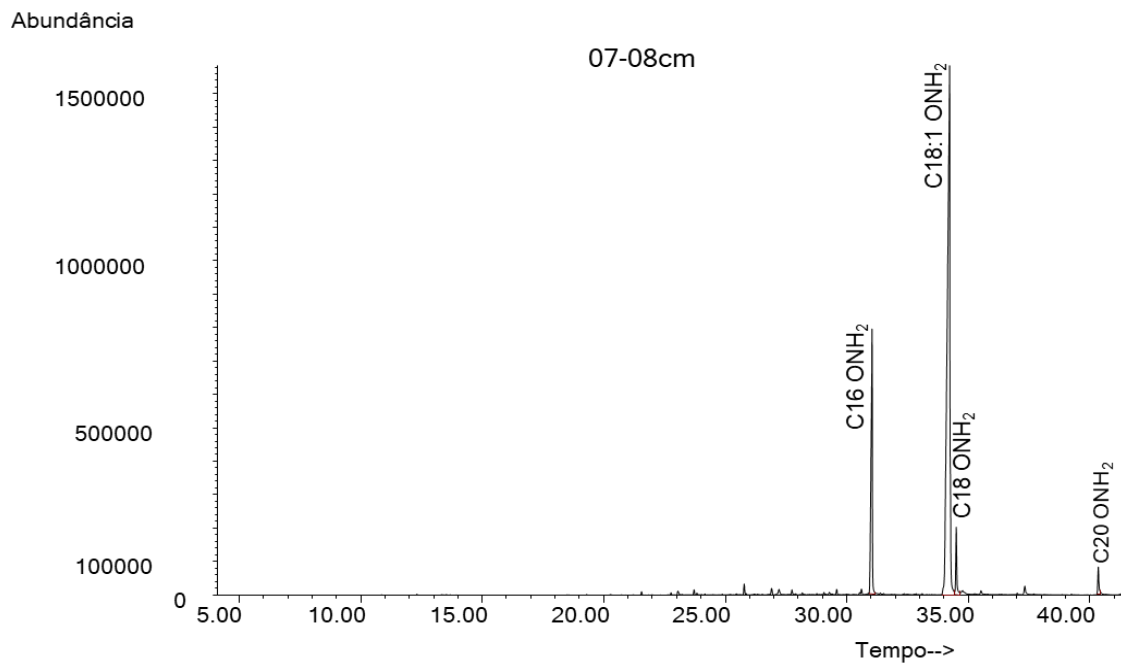
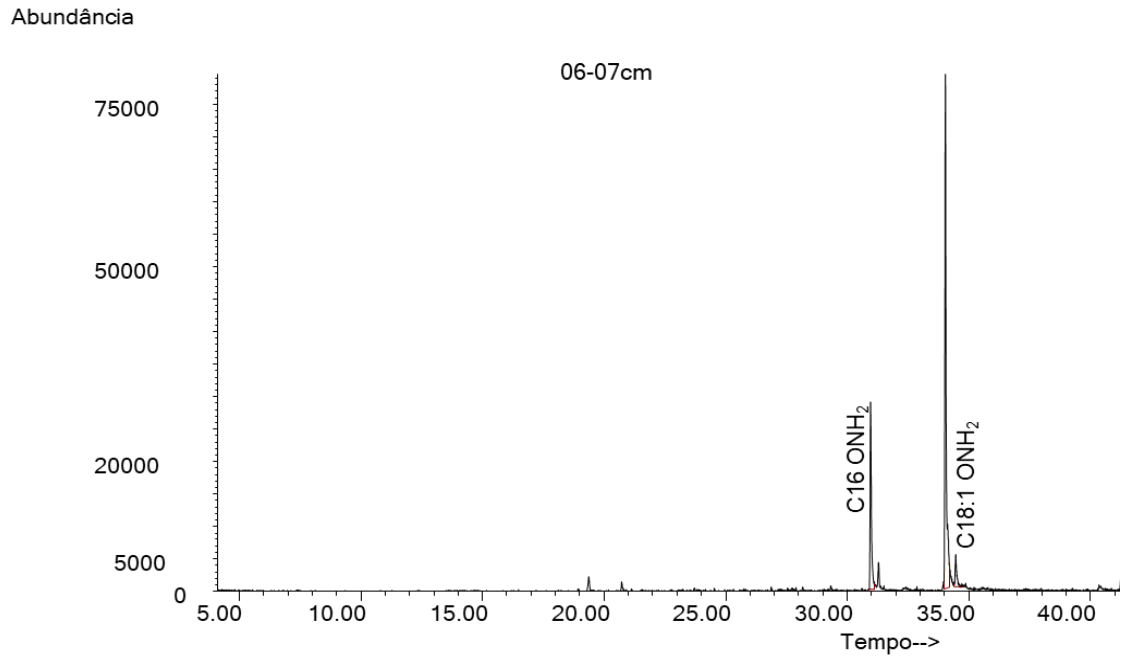


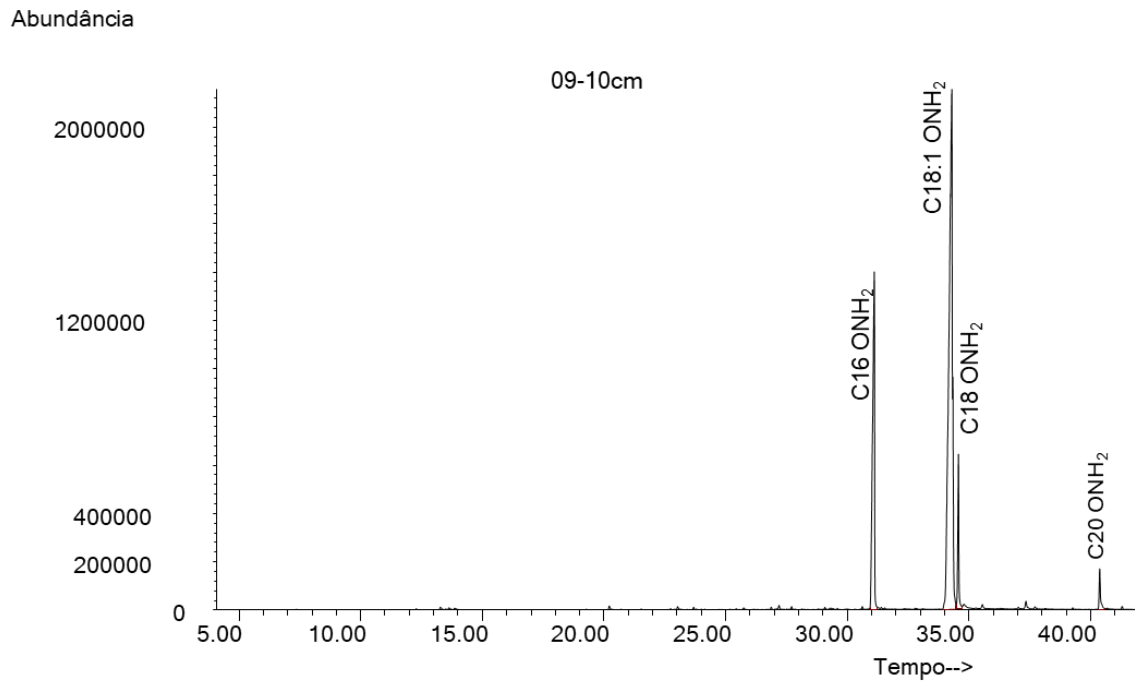
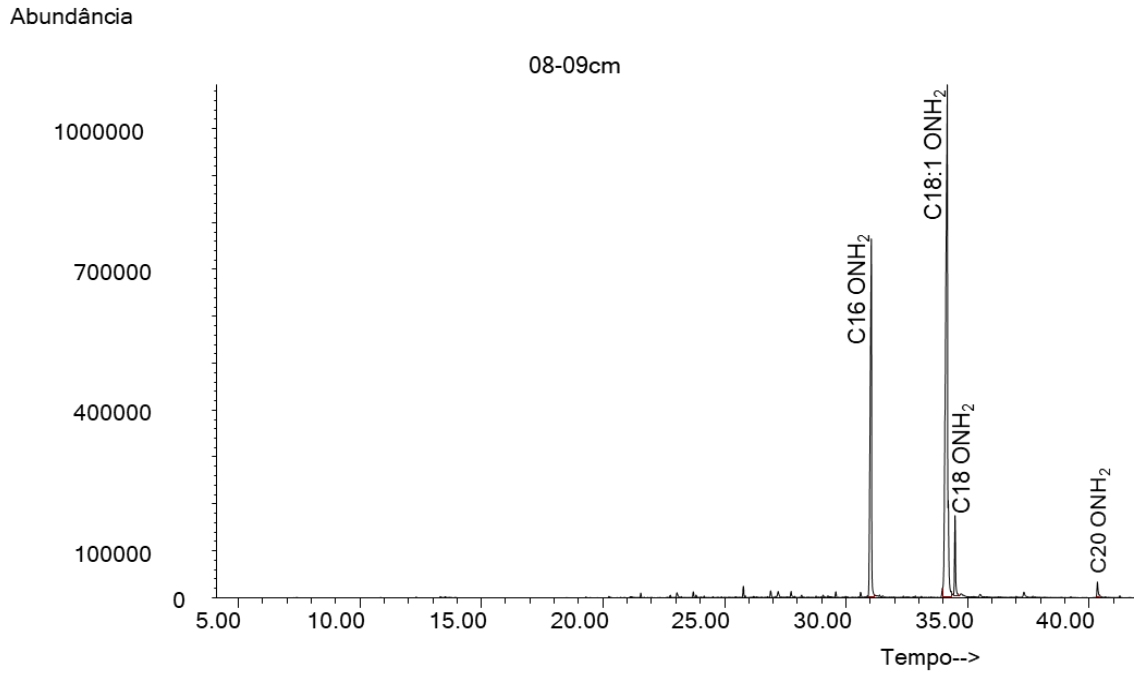
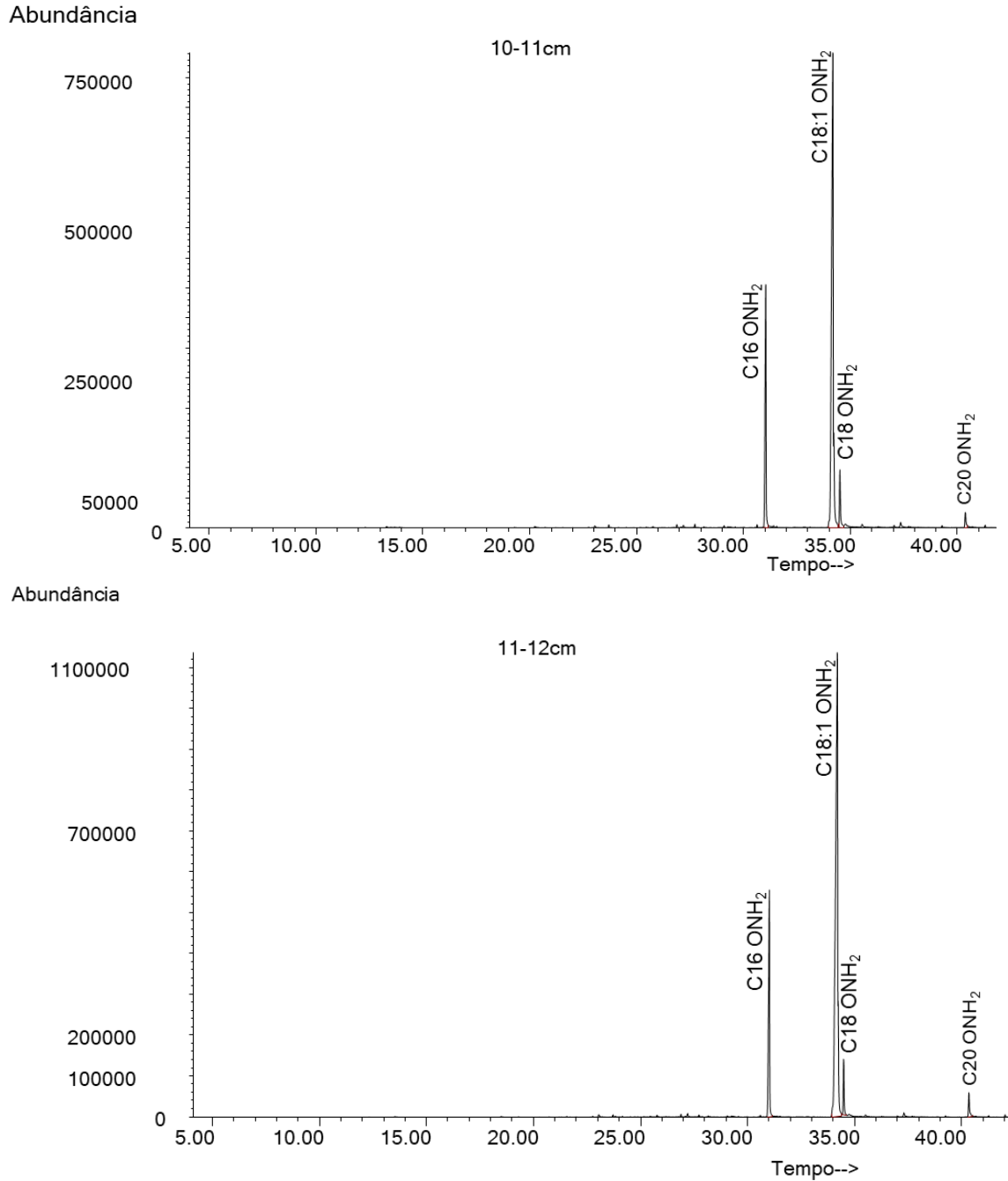
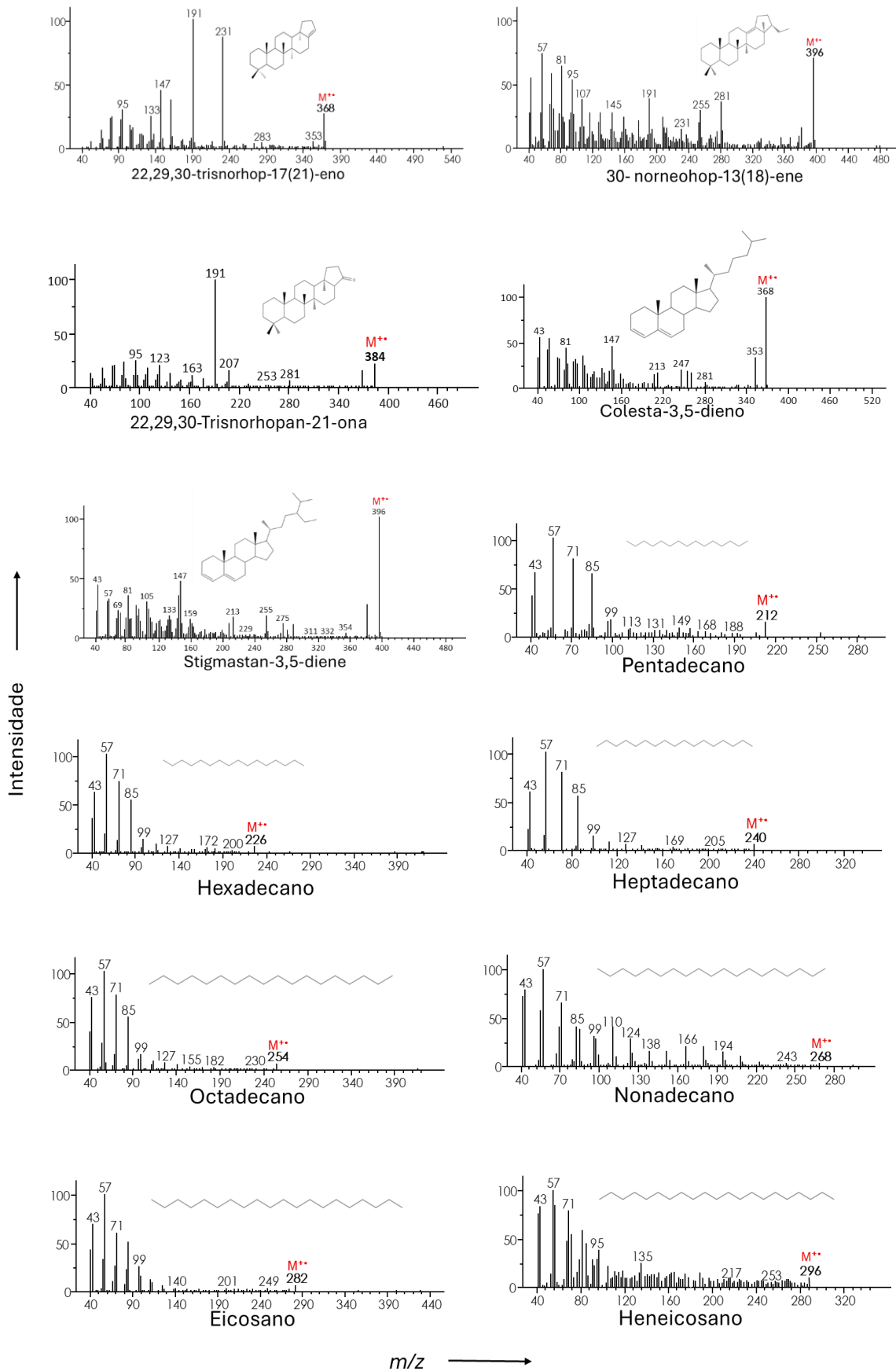
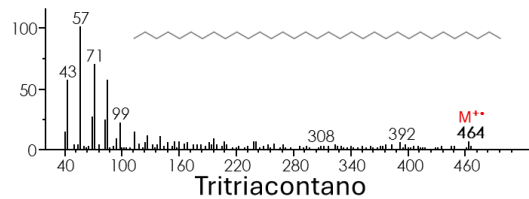
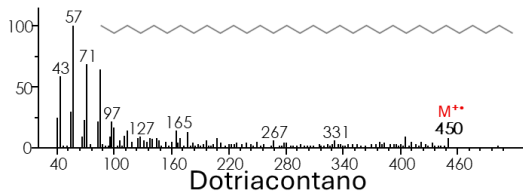
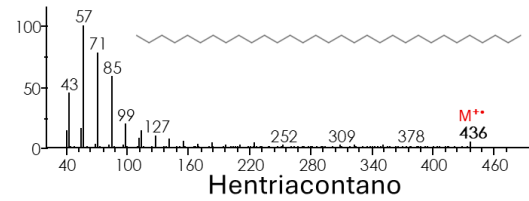
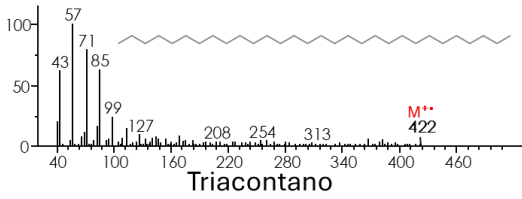
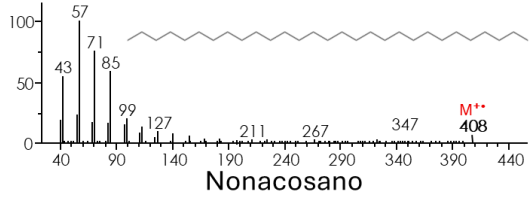
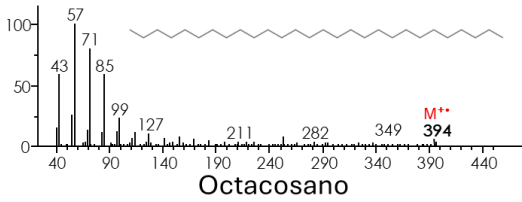
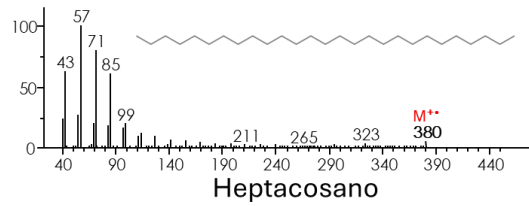
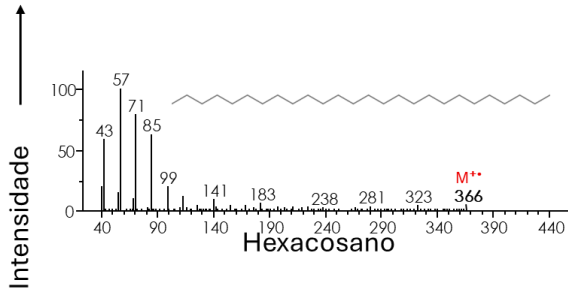
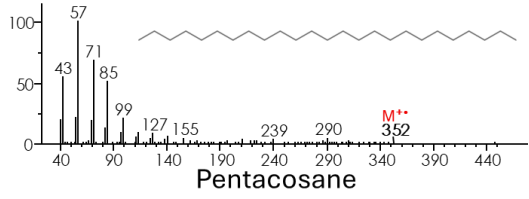
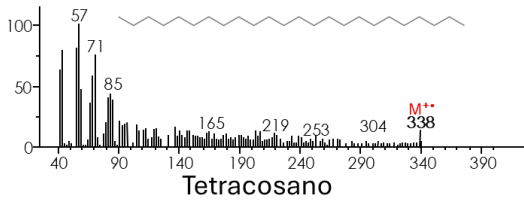
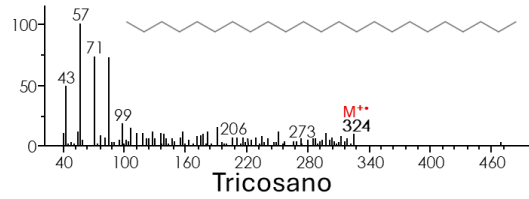
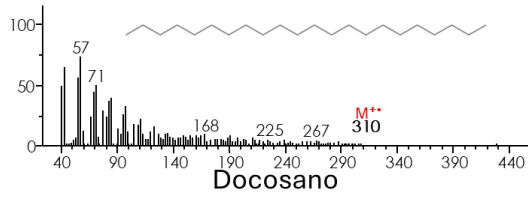
Figura 20a. EIC (m/z 72) do extrato total das frações das amostras 08-09cm e 09-10cm.

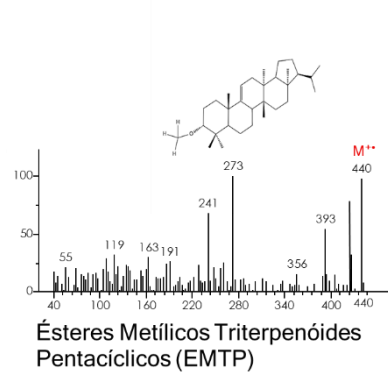
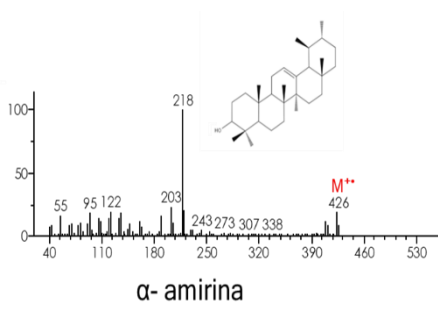
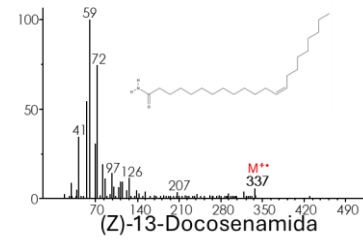
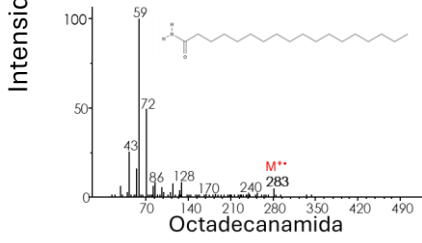
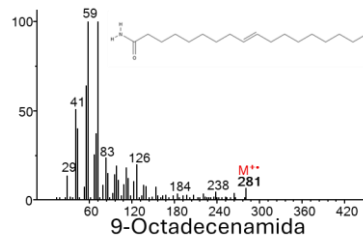
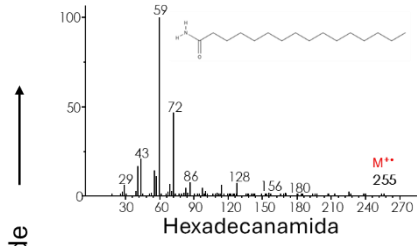
Figura 21a. EIC (m/z 72) do extrato total das frações das amostras 10-11cm e 11-12cm.

9. ANEXO II – Espectro de massas de compostos tentativamente identificados.





m/z →



m/z →