NATHÁLIA ARAUJO KUNRATH

**Influência dos pockmarks na distribuição e evolução dos marcadores orgânicos
geoquímicos no Embaiamento de São Paulo**

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, área de Oceanografia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rafael André Lourenço

São Paulo
2020

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO OCEANOGRÁFICO

Influência dos pockmarks na distribuição e evolução dos marcadores orgânicos
geoquímicos no Embaiamento de São Paulo

Nathália Araujo Kunrath

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, área de
Oceanografia Química. (Versão corrigida)

Julgada em: ____/____/____

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Rafael André Lourenço por toda sua compreensão, paciência, dedicação, disponibilidade, apoio e interesse nessa caminhada. Todo seu esforço foi fundamental para a conclusão desse trabalho! Agradeço pela confiança e amizade construída ao longo desse período.

À prof. Márcia Bícigo por ter me acolhido nesse laboratório e proporcionar o meu desenvolvimento profissional junto ao melhor grupo de Química Orgânica Marinha e pela enriquecedora oportunidade de embarque.

À Satie Taniguchi que desde os primeiros dias já me acolheu e me auxiliou em toda a rotina laboratorial, por todas as horas dedicadas à ensinar e tirar dúvidas. Mas principalmente por fazer desse grupo uma família, organizando momentos de integração e socialização tão importantes na boa convivência.

Ao prof. Michel Mahiques, à prof. Renata Nagai e à prof. Silvia Helena Sousa pela contribuição de dados.

Ao Silvio e à Josi por todas as conversas e cafezinhos, além de todo socorro nos momentos de dúvidas.

Ao Lourival sempre garantindo que o material estivesse disponível e impecavelmente pronto para uso.

Aos amigos adquiridos que compartilharam a mesma jornada: Aline, que mesmo sem me conhecer me recebeu em sua casa na chegada à SP, Dóris, Dani, Fabi, Felipe, Fê, Lu e Denise.

Ao Hand Barango. As meninas que me receberam e me deram tanto amor na minha passagem pelo time.

À minha grande amiga, Larissa. As amizades que fazemos no ensino médio são as que teremos para sempre em nossas vidas (Lemos, 2004).

À minha família que desde sempre me apoia e acredita no meu potencial.

À FDTE pela concessão da bolsa de Mestrado. À FAPESP, processo 2014/08266-2. À tripulação do navio Alpha Crucis pelo auxílio nas coletas dos sedimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Por fim, aquele que para sempre estará em meu coração e à minha filha Cecília que me tornou MÃE e mudou a minha forma de enxergar o mundo.

RESUMO

Os pockmarks são depressões de variados tamanhos e profundidades no leito oceânico que, em geral, resultam da ascendência de fluidos intersticiais. O gás metano no interior do substrato é o principal responsável por essa formação. O metano pode ser associado à decomposição da matéria orgânica em um ambiente anóxico ou à quebra do querogênio, que dá origem ao óleo cru e gás natural liberando gás metano no processo. A caracterização geoquímica do ambiente através do uso de marcadores moleculares, permite avaliar as fontes de matéria orgânica presente no sedimento, indicando a origem natural ou petrogênica, autóctone ou alóctone. Esses marcadores moleculares são caracterizados pela resistência aos processos de degradação, ou seja moléculas que sofrem pouca ou nenhuma modificação ao longo do tempo. A partir de testemunhos coletados em um campo de pockmarks próximo à isóbata de 800 m, e de testemunhos coletados fora dessa campo, próximos às isóbatas de 400 e 1300 m na região norte do embaçamento de São Paulo, foram avaliadas as diferenças na composição e distribuição dos marcadores moleculares do sedimento. Os pockmarks apresentaram sedimentos predominantemente lamoso, com menores concentrações de COT e $\delta^{15}\text{N}$. Além disso, o destaque dos n-alcanos ímpares de cadeias curtas em algumas frações e o predomínio do $\text{C}_{16}\text{-OH}$ denotam uma importante contribuição algal. Esses parâmetros sugerem que a morfologia dos pockmarks induzem alterações nas características deposicionais.

ABSTRACT

Pockmarks are depressions of varying sizes and depths in the ocean floor, which generally result from the rise of interstitial fluids from the subsurface. Venting of thermogenic gases such as methane in the substrate is primarily responsible for their formation. Methane may be associated with the decomposition of organic matter in anoxic conditions or the breakdown of kerogen to form crude oil and natural gas, of which methane is a component. The geochemical characterization of sediments through the analysis of organic molecular markers enables to evaluate the sources of organic matter present in the sediment, indicating whether it is of natural or petrogenic origin, autochthonous or allochthonous. This method uses specific molecules characterized by the resistance to diagenesis, which suffer no significant modification in time. Using sediment cores retrieved from a pockmark field close to 800m isobaths and sediment cores retrieved close to 400 and 1300m far from the pockmarks field, in the northern region of the São Paulo bight, differences in the composition and distribution of geochemical organic markers were evaluated. The pockmarks were composed predominantly of sludge sediments, with lower concentrations of TOC and $\delta^{15}\text{N}$. In addition, the presence of odd short chain n-alkanes in some fractions and the predominance of $\text{C}_{16}\text{-OH}$ denote an important algal contribution. These parameters suggest that the morphology of the pockmarks induce changes in the settling characteristics.

Lista de Figuras

Figura 1. Mapa da área de estudo e localização das estações de coleta.	16
Figura 2. Etapas do processo de análise das amostras.	19
Figura 3. Curva de aquecimento do forno do método de análise de hidrocarbonetos alifáticos e <i>n</i> -álcoois no GC-FID.	20
Figura 4. Evolução da concentração de COT (%) nos testemunhos #265, #267, #311 e #312 ao longo do tempo (anos AP).	30
Figura 5. Evolução da concentração de NT (%) nos testemunhos #265, #267, #311 e #312 ao longo do tempo (anos AP).	30
Figura 6. Evolução da concentração de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) nos testemunhos #265, #267, #311 e #312 ao longo do tempo (anos AP).	31
Figura 7. Evolução da concentração de $\delta^{15}\text{N}$ (‰) nos testemunhos #265, #267, #311 e #312 ao longo do tempo (anos AP).	31
Figura 8. Distribuição dos <i>n</i> -alcanos, pristano e fitano ao longo do testemunho #265.	32
Figura 9. Distribuição dos <i>n</i> -álcoois ao longo do testemunho #265.	33
Figura 10. Distribuição dos <i>n</i> -alcanos, pristano e fitano ao longo do testemunho #267.	35
Figura 11. Distribuição dos <i>n</i> -álcoois ao longo do testemunho #267.	36
Figura 12. Distribuição dos <i>n</i> -alcanos, pristano e fitano ao longo do testemunho #311.	37
Figura 13. Distribuição dos <i>n</i> -álcoois ao longo do testemunho #311.	38
Figura 14. Distribuição dos <i>n</i> -alcanos, pristano e fitano ao longo do testemunho #312.	39
Figura 15. Distribuição dos <i>n</i> -álcoois ao longo do testemunho #312.	40
Figura 16. Evolução da concentração de hidrocarbonetos alifáticos, <i>n</i> -álcoois e índices diagnósticos no testemunho #265 ao longo do tempo (anos AP).	42
Figura 17. Evolução da concentração de hidrocarbonetos alifáticos, <i>n</i> -álcoois e índices diagnósticos no testemunho #267 ao longo do tempo (anos AP).	43
Figura 18. Evolução da concentração de hidrocarbonetos alifáticos, <i>n</i> -álcoois e índices diagnósticos no testemunho #311 ao longo do tempo (anos AP).	44
Figura 19. Evolução da concentração de hidrocarbonetos alifáticos, <i>n</i> -álcoois e índices diagnósticos no testemunho #312 ao longo do tempo (anos AP).	45

Lista de Tabelas

Tabela 1. Fontes características de <i>n</i> -alcanos de origem biológica.	12
Tabela 2. Posição e profundidade das estações de coleta.	16
Tabela 3. Controle analítico dos Hidrocarbonetos Alifáticos.	24
Tabela 4. Controle analítico dos Álcoois Lineares	25
Tabela 5. Datação das frações sedimentares (ano AP).	26
Tabela 6: Resultados sintetizados do hidrocarbonetos alifáticos e <i>n</i> -álcoois no testemunho #265.	34
Tabela 7: Resultados sintetizados do hidrocarbonetos alifáticos e <i>n</i> -álcoois no testemunho #267.	34
Tabela 8: Resultados sintetizados do hidrocarbonetos alifáticos e <i>n</i> -álcoois no testemunho #311.	34
Tabela 9: Resultados sintetizados do hidrocarbonetos alifáticos e <i>n</i> -álcoois no testemunho #312.	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 Considerações Gerais	9
1.2 Marcadores Orgânicos	10
1.3 Carbono, Nitrogênio e Isótopos Estáveis	10
1.4 Hidrocarbonetos Alifáticos	12
1.5 Álcoois lineares ou <i>n</i> -Álcoois	13
2. OBJETIVO	14
2.1 Objetivos específicos	14
3. ÁREA DE ESTUDO	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1 Amostragem	16
4.2 Tratamento dos reagentes e limpeza do material	17
4.3 Determinação dos hidrocarbonetos alifáticos e <i>n</i> -álcoois	18
4.4 Análise do teor de carbonato de cálcio, carbono orgânico total, nitrogênio total e isótopos estáveis de carbono e nitrogênio	20
4.5 Análise granulométrica	21
4.6 Controle de Qualidade – Hidrocarbonetos Alifáticos e <i>n</i> -Álcoois	21
4.7 Datação dos Testemunhos	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 Datação dos testemunhos	26
5.2 Características Sedimentológicas	26
5.3 Evolução de COT, NT e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ao longo do tempo nos testemunhos	28
5.4 Hidrocarbonetos Alifáticos e <i>n</i> -Álcoois	32
5.5 Evolução dos hidrocarbonetos alifáticos e <i>n</i> -álcoois ao longo do tempo nos testemunhos	40
5.6 Caracterização dos Pockmarks e área externa	46
6. CONCLUSÃO	48
7. REFERÊNCIAS	49
ANEXOS	59

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Extensivos campos de pockmarks foram detectados na margem superior do Oceano Atlântico, sudeste do Brasil (Mahiques *et al.*, 2017), especialmente na Plataforma Continental Externa e Talude ao largo da Ilha de São Sebastião, ao norte do Embaiamento de São Paulo. O termo pockmark refere-se a uma feição geomorfológica específica geralmente resultante da ascendência de fluidos intersticiais, formando depressões de variados tamanhos e profundidades no leito oceânico, comumente utilizados como indicadores geomorfológicos (King & Maclean, 1970; Paull *et al.*, 2002). Muitas vezes os pockmarks estão associados à ventilação de gás metano (CH₄) em períodos passados. Contudo, alguns fluxos ainda podem se encontrar ativos, escoando lentamente através da crosta oceânica e sustentando pequenas comunidades de organismos bentônicos e quimiossimbióticos como os associados às fontes hidrotermais (Hovland & Judd, 1988).

A formação de gás metano no interior do substrato oceânico, principal responsável pela formação dos pockmarks, ocorre principalmente de duas formas: decomposição da matéria orgânica (MO) e a quebra termocatalítica de querogênio. O metano microbiano ocorre a partir da decomposição da matéria orgânica em um ambiente anóxico, abaixo da camada de oxi-redução do substrato, enquanto que o metano termogênico é formado a partir da quebra do querogênio, matéria orgânica amorfa formada em grandes profundidades sob alta pressão e temperatura que dão origem ao óleo cru e gás natural, liberando gás metano. O metano microbiano pode ser diferenciado do metano termogênico pela proporção entre os isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) (Judd, 2001).

Dessa forma, os pockmarks ocorrem no assoalho oceânico em plataformas e taludes continentais associados à emersão desses gases. Suas dimensões variam conforme a granulometria e o tipo de sedimento da região, ocorrendo em maior quantidade em sedimentos lamosos (Judd, 2001). A maioria apresenta forma circular, com exceção daqueles que sofreram alguma influência da corrente de fundo que geralmente apresentam uma “cauda” no sentido da mesma (Brothers *et al.*, 2016).

Três critérios de classificação podem ser descritos para os pockmarks: (1) pela morfologia: circular, elíptica, assimétrica ou composta; (2) pelo estado de desenvolvimento: novo, em desenvolvimento ou em decaimento e; (3) pelo

mecanismo de formação: a partir de ventilação de fluidos, falhas tectônicas, escavação por icebergs ou erosão por ação de correntes de fundo (Hovland & Judd, 1988; Pickrill, 1993; Judd & Hovland, 2007; Pilcher & Argent, 2007; Baltzer *et al.*, 2014).

Em plataformas continentais, talude e em estuários, os pockmarks podem ser um importante meio de monitoramento de fluidos subterrâneos. São considerados importantes pela indústria petrolífera, pois ocorrem em maior abundância acima dos campos de hidrocarbonetos, podendo ser utilizado como um indicador de acumulação dos mesmos (Hovland, 1981). Contudo, mais instrumentos, análises e tempo de estudos são necessários para que sejam interpretados as indicações das condições de sub-superfície pelos pockmarks em benefício da humanidade (Hovland *et al.*, 2002).

Para um estudo aprofundado dos pockmarks, faz-se necessária a caracterização geoquímica do ambiente que pode ser feita através do uso de marcadores moleculares, permite avaliar as fontes de matéria orgânica de origem natural ou petrogênica, autóctone ou alóctone. São substâncias caracterizadas pela resistência aos processos de degradação, por apresentarem propriedades químicas resistentes no meio ambiente, sofrendo pouca ou nenhuma modificação ao longo do tempo (Colombo *et al.*, 1989).

1.2 Marcadores Orgânicos

Os marcadores orgânicos fornecem informações sobre sua origem, transporte e diagênese, além de um maior detalhamento a partir de moléculas específicas que apresentam alta estabilidade química e resistência aos processos de degradação. Quando incorporados ao sedimento, são preservados durante uma determinada escala de tempo permitindo que sejam utilizados como indicadores de eventos e processos ocorrentes na natureza (Colombo *et al.*, 1989; Costa *et al.*, 2010).

1.3 Carbono, Nitrogênio e Isótopos Estáveis

A avaliação da composição elementar e isotópica da matéria orgânica através da determinação do carbono orgânico total, do nitrogênio total, da razão C/N juntamente com a proporção entre os isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) têm sido amplamente utilizados como indicadores geoquímicos em estudos da origem da

matéria orgânica (marinha ou terrígena) (Meyers, 1997; Routh et al., 2004; Weijers et al., 2014; Volvoikar et al., 2014).

Os elementos essenciais C e N estão entre os principais constituintes da matéria orgânica. A partir disso, a razão C(orgânico)/N gera informações sobre a diagênese inicial, permitindo distinguir entre fontes marinhas e terrígenas. Essa caracterização parte do princípio da diferença dos componentes estruturais (carboidratos, proteínas, lipídios, etc) de cada grupo de organismos (Meyers, 1994).

As plantas terrestres apresentam a razão C/N maior do que a de vegetação marinha, pois são constituídas por celulose e lignina, moléculas ricas em carbono, enquanto que as algas marinhas são ricas em proteínas, alto teor de nitrogênio, e não apresentam celulose na sua composição. Dessa forma, valores acima de 12 para a razão C/N caracterizam as plantas terrestres como composição principal e valores entre 4 e 8 as algas marinhas (Meyers, 1997; Bianchi & Canuel, 2011).

Contudo, são necessárias ferramentas complementares, uma vez que diversos fatores ambientais, como a ação microbiana e a hidrodinâmica local, influenciam de forma significativa nas concentrações de carbono e nitrogênio orgânico.

Adicionalmente, a assinatura isotópica do carbono e do nitrogênio são bem preservadas ao longo do processo de mineralização, transporte e acumulação no sedimento. Em conjunto com a razão C/N, a razão dos isótopos estáveis de carbono e dos isótopos estáveis de nitrogênio também permitem a distinção entre a matéria orgânica terrígena e marinha, além da diferenciação dos organismos de origem. O princípio fundamental é baseado no fracionamento isotópico que resulta em variações da abundância relativa do isótopo mais leve a partir de processos bióticos, como respiração e fotossíntese, e abióticos, como precipitação e evaporação (Fry, 2006).

A classificação do tipo de vegetação constituinte da matéria orgânica, através dos isótopos estáveis de carbono, é determinada a partir do fracionamento isotópico resultante do metabolismo fotossintético que define uma assinatura isotópica. Plantas terrestres que realizam fotossíntese pela via metabólica C3 apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -23 e -34 ‰, para as plantas que realizam fotossíntese pela via metabólica C4 entre -9 e -17 ‰ (Schubert & Calvert, 2001; Zhou et al., 2006). As algas marinhas utilizam outra fonte de carbono inorgânico, diferente das vegetação terrestre, e apresentam valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ entre -20 e -22 ‰ (Meyers, 1994).

A assinatura isotópica de nitrogênio é baseada na diferença dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ das fontes de origem de nitrogênio, sendo esse entre 7 e 10 ‰ na água marinha (NO_3^-) e aproximadamente 0 ‰ na atmosfera (N_2). A matéria orgânica composta principalmente pelo plâncton marinho apresenta valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre 5 e 7 ‰ e valores em torno de 2 ‰ para plantas terrestres como constituinte principal (Meyers, 1997).

1.4 Hidrocarbonetos Alifáticos

Hidrocarbonetos alifáticos (HAs) correspondem a uma ampla classe de compostos orgânicos a qual se encontra os *n*-alcanos que são hidrocarbonetos saturados acíclicos sem ramificações. São bons indicadores da origem da matéria orgânica em sedimentos, pois possuem menor suscetibilidade à degradação microbiana em relação a outros constituintes presentes (Meyers & Ishiwatari, 1993). Na natureza apresentam principalmente cadeias com números ímpares de carbono (Killops & Killops, 2005).

Sua origem pode estar associada a diferentes fontes, como plantas superiores, que apresentam cadeias longas com predomínio de cadeia com número ímpar de átomos de carbono sobre os pares (*n*-C₂₇ a *n*-C₃₅), enquanto que as algas aquáticas e macrófitas submersas produzem cadeias médias (*n*-C₁₅ a *n*-C₂₅). Já os fungos, bactérias e leveduras produzem cadeias curtas e pares (*n*-C₁₂, *n*-C₁₄, *n*-C₁₆) assim como cadeias longas e pares (*n*-C₂₄ a *n*-C₃₄) (Nishimura & Baker, 1986; Meyers, 2003; Wang et al., 2010).

Tabela 1. Fontes características de *n*-alcanos de origem biológica (Adaptado de: Lourenço 2007).

Organismo	Ambiente	Nº C Dominante	Nº Carbonos	Referência
Bactérias fotossintética	Aquático (pelágico)	C ₁₇ e C ₂₆	14 – 29	Cawell et al., 1987
Bactérias não fotossintéticas	Aquático (bentônico)	C ₁₇ a C ₂₀ C ₁₇ e C ₂₅	15 – 28 15 – 29	Han & Calvin, 1970
Fungos	Aquático/ Terrestre	C ₂₉	25 – 29	Yen, 1975
Algas verdes e azuis	Aquático (pelágico)	C ₁₇	14 – 19	Blumer et al., 1971
Algas	Aquático (pelágico)	C ₁₇	15 – 21	Gelpi et al., 1970
Algas marrons	Aquático (bentônico)	C ₁₅	15 – 26	Youngblood & Blumer, 1973
Algas vermelhas	Aquático (bentônico)	C ₁₇	15 – 24	Youngblood et al., 1971
Zooplânctons	Aquático (pelágico)	C ₁₇ , C ₁₈ e C ₂₄	18 – 54 ou 20 – 28	Cawell et al., 1987

Plantas superiores	Terrestre	C ₂₇ , C ₂₉ e C ₃₁	15 – 57	Caldicott, 1973
Insetos	Terrestre	C ₂₇ , C ₂₉ e C ₃₁	21 – 55	Jackson & Blomquist, 1976

A determinação de n-alcanos oriundos das algas ou das plantas superiores pode ser inferida pela razão entre n-alcanos de cadeias longas e de cadeias curtas. Deve-se considerar, contudo, que há uma maior facilidade de degradação dos n-alcanos de baixa massa molar, cadeias curtas, podendo os resultados serem superestimados (Cranwell, 1976; Kawamura et al., 1987).

Além dos *n*-alcanos, os alcanos isoprenóides pristano (1,6,10,14 tetrametil-pentadecano) e fitano (2,6,10,14 tetrametil-hexadecano) merecem destaque visto que a formação do pristano está associada a condições oxidantes enquanto que a formação do fitano está associada a condições redutoras. São hidrocarbonetos produzidos a partir da degradação do fitol (C₂₀H₄₀O), um álcool abundante na natureza, constituinte da clorofila-*a* (Cripps, 1989). O pristano pode ser encontrado em algumas espécies de zooplâncton, fitoplâncton e bactérias em sua composição lipídica, enquanto que o fitano é originado da degradação química de lipídeos naturais e de arqueobactérias metanogênicas (Readman, 2002; Medeiros et al., 2005; Volkman, 2006). Em ambientes prístinos, a razão pristano/fitano < 1 indica degradação do fitol em condições anóxicas, razão > 1 degradação em condições oxícas, podendo ser afetada pela maturidade do sedimento (Powell, 1988; Peters & Moldowan, 1993).

1.5 Álcoois lineares ou *n*-Álcoois

Os álcoois lineares ou graxos são compostos saturados de carbono, hidrogênio e oxigênio dispostos em uma cadeia aberta e normal com um grupo funcional (–OH). São utilizados para avaliar a contribuição marinha e terrestre da matéria orgânica nos sedimentos (Mudge *et al.*, 1999; Seguel *et al.*, 2001).

Da mesma forma que os hidrocarbonetos alifáticos, os álcoois de cadeia curta (C₁₂ a C₂₂) podem ser atribuídos à produção primária marinha (Fernandes et al., 1999; Volkman, 2005), sendo o C₁₆-OH atribuído principalmente ao fitoplâncton e as bactérias e o C₁₈-OH ao zooplâncton (Wakeham et al., 1980). Os álcoois de cadeia longa (C₂₂ a C₂₈) podem ser atribuídos a matéria orgânica de origem terrestre, derivados de plantas

superiores (Fernandes et al., 1999; Volkman, 2005). Os compostos C₂₂-OH e C₂₄-OH, são predominantemente derivados de folhas cuticulares dos vegetais terrestres (Eglinton & Hamilton 1967; Mudge et al., 1999).

Dessa forma, o somatório dos *n*-álcoois saturados de cadeia carbônica curta par (SCOH) é utilizado como indicador de matéria orgânica de origem planctônica. E o somatório dos *n*-álcoois saturados de cadeia carbônica longa par (LCOH) como indicador de origem vegetal terrestre (Volkman, 2005).

2. OBJETIVO

Avaliar a influência dos pockmarks na composição da matéria orgânica sedimentar através da comparação dos marcadores orgânicos moleculares em sedimentos coletados dentro e fora de um campo de ocorrência de pockmarks.

2.1 Objetivos específicos

- Identificar as principais fontes da matéria orgânica sedimentar presentes nos sedimentos utilizando marcadores orgânicos geoquímicos: *n*-alcanos e *n*-álcoois
- Caracterizar os processos geoquímicos envolvendo as taxas de carbono orgânico total, nitrogênio total e as razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ a fim de compreender e complementar os resultados dos marcadores analisados;
- Comparar a caracterização da área de pockmarks com a caracterização da área externa ao campo de pockmarks.

3. ÁREA DE ESTUDO

A Bacia de Santos localiza-se na margem continental sudeste brasileira estendendo-se do litoral sul do estado do Rio de Janeiro até o norte do estado de Santa Catarina. É considerada uma área de alto potencial para exploração de hidrocarbonetos. Isso se deve à analogia com a Bacia de Campos, localizada a norte, que apresenta um sistema evolutivo tectônico e estratigráfico similar com grande atividade exploratória (Pereira & Macedo, 1990; Mello *et al.*, 2002).

O extenso campo de Pockmarks descoberto na Bacia de Santos localiza-se na região do talude continental superior entre 300-700 m de profundidade (Mahiques et al., 2017). A presença de montes de corais de águas profundas e a alta diversidade de fauna associada nessa região é atribuída a dois fatores: a influência da Água Intermediária Antártica (AIA) e possivelmente micro emissões de hidrocarbonetos do assoalho oceânico. Entretanto, não há evidências diretas dessas emissões, mas a presença de fauna quimiossintetizante sugere uma recente atividade de gás (Sumida et al., 2004).

A sedimentação nessa região, também conhecida como embaiamento de São Paulo, é dominada pela dinâmica das massas d'água e circulação de correntes. Os processos hidrodinâmicos determinam a redistribuição de sedimentos apresentando diferentes taxas de sedimentação ao longo da plataforma e talude. Altas taxas são correlacionadas à alta produtividade primária e/ou aporte de sedimentos terrígenos. A Ilha de São Sebastião (24°S – 45°30'W) marca um importante limite entre duas zonas de sedimentação caracterizadas pela diferença entre a fração de sedimentos orgânicos e inorgânicos (Mahiques *et al.*, 1999; Nagai *et al.*, 2014).

Na margem sudeste continental brasileira, a circulação na região da plataforma externa e do talude continental é dominado pela Corrente do Brasil (CB), que flui para sul na quebra da plataforma carregando Água Tropical (AT), enquanto que na região interna e na plataforma externa há o domínio das seguintes massas de água: Água Costeira (AC) caracterizada pela baixa salinidade, Água Tropical (AT) caracterizada pela alta salinidade ($S > 36$), Água Central do Atlântico Sul (ACAS) caracterizada pela baixa temperatura e AIA em regiões mais profundas (a partir de 400 m) com maior densidade em relação às anteriores. A mudança de orientação da linha de costa nessa região provoca o meandramento da CB e a formação de vórtices ciclônicos (Castro *et al.*, 1987; Silveira *et al.*, 2000; Dottori *et al.*, 2018). A intrusão da ACAS é mais pronunciada na primavera e verão, quando essa massa se aproxima da costa sobre o assoalho oceânico, contribuindo para uma estratificação vertical sazonal na coluna de água. Durante o outono e inverno, a ACAS move-se para longe da costa suprimindo a estratificação (Emilsson, 1961; Castro, 2014; Cerda & Castro, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados testemunhos sedimentares coletados em quatro pontos conforme mostrado na Figura 1. Esses foram coletados durante dois cruzeiros oceanográficos realizados em 2016 com o Navio Oceanográfico Alpha Crucis da Universidade de São Paulo. Os testemunhos #265 e #267 foram coletados dentro do campo de pockmarks, próximos a isóbata de 800 m. O testemunho #311 foi coletado próxima a isóbata de 400 m, fora do campo de pockmarks, e o testemunho #312 foi coletado próximo à isóbata de 1300 m. A Tabela 2 apresenta a localização e a profundidade de cada estação de coleta cujas coordenadas foram georreferenciadas por um GPS.

Os pontos amostrados foram estabelecidos através da prévia investigação geofísica de ambientes submersos, empregando o perfilador sísmico de fonte acústica do tipo chirp (12 KHz), a fim de identificar a morfologia e a localização precisa dos pockmarks, aliando com dados batimétricos.

Tabela 2. Posição e profundidade das estações de coleta.

Estação	Latitude	Longitude	Profundidade
265	24°40,31'S	044°04,89'W	818 m
267	24°33,18'S	043°55,43'W	805 m
311	24°27,09'S	044°13,01'W	432 m
312	24°44,99"S	043°51,92'W	1337 m

Para a coleta foi utilizado um equipamento do tipo Box Corer (BX-650) de aço inoxidável de 0,25 m² (50 cm x 50 cm) com penetração máxima de 60 cm.

Figura 1 – Mapa da área de estudo e localização das estações de coleta

A profundidade da coluna sedimentar recuperada em cada estação de coleta foi: #265 = 36 cm, #267 = 28 cm, #311 = 19 cm, #312 = 31 cm. Os testemunhos foram fracionados de 2 em 2 cm, totalizando cerca de 85 amostras e acondicionadas em bandejas de alumínio, previamente calcinadas em forno mufla. As frações de sedimento foram secas em liofilizador, homogeneizados e armazenadas em potes de vidro até posterior análise.

4.2 Tratamento dos reagentes e limpeza do material

Toda a vidraria foi previamente lavada com detergente Extran[®] alcalino Merck, enxaguada com água corrente e água destilada a fim de eliminar qualquer resíduo. Em seguida, o material foi seco em estufa e calcinados em forno mufla à temperatura de 450°C durante 4 horas. O material volumétrico, após enxague com água destilada e seco em temperatura ambiente, foi rinsado três vezes com *n*-hexano e diclorometano antes da utilização.

A alumina e o sulfato de sódio foram aquecidos em forno mufla por 4 h a 400 °C, acondicionados em frascos de vidros e armazenados em dessecadores. Antes de ser utilizada na coluna de adsorção, a alumina foi ativada em uma estufa a 140°C por 2 horas, em seguida, resfriada em dessecador sob vácuo e desativada com 5% em massa de água deionizada extraída em *n*-hexano.

Os fios de cobre utilizados para remoção do enxofre inorgânico foram cortados em 5 cm e enrolados. Antes de serem utilizados, foram lavados em ácido clorídrico 2 mol L⁻¹, enxaguados com água destilada, lavados duas vezes com etanol para remoção total da água e três vezes com *n*-hexano.

4.3 Determinação dos hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois

Os métodos analíticos para a identificação e quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois foi adaptado a partir de Lourenço (2007). O método tem por base a extração lipídica dos sedimentos utilizando *n*-hexano e diclorometano em extratores do tipo Soxhlet, purificação dos extratos e fracionamento dos compostos orgânicos e identificação e quantificação através de técnicas de cromatografia à gás associada ao detector de ionização de chama e espectrômetria de massa conforme mostra a Figura 2.

Figura 2. Etapas do processo de análise das amostras

O sedimento seco, macerado e homogeneizado foi pesado, aproximadamente 20 gramas, e extraídos em Soxhlet durante 8 horas, utilizando 80 mL de solução de

diclorometano (DCM) e *n*-hexano (HEX) (1:1, v:v). Foram acrescentadas esferas de ebulição a fim de prevenir um borbulhamento excessivo do solvente e fios de cobre ativado para a remoção do enxofre inorgânico. Os sedimentos receberam 100 µL de uma solução de padrões sub-rogados para HAs e álcoois graxos, sendo eles: 1-hexadeceno (para a quantificação de *n*-alcanos entre *n*-C₁₀ e *n*-C₁₉, pristano e fitano), 1-eicoseno (para a quantificação de *n*-alcanos entre *n*-C₂₀ e *n*-C₄₀); e 5α-androstanol para os álcoois graxos. A concentração de partida dos padrões sub-rogados para os HAs e *n*-álcoois foi de 50 ng µL⁻¹.

Os extratos foram concentrados para 1 mL em evaporador rotativo a vácuo com a temperatura de 45°C. Em seguida foram purificados e fracionados em coluna de vidro. A coluna foi montada com 3,2 g de alumina acrescido de sulfato de sódio na interface superior. A primeira fração foi eluída com 20 mL de solução DCM : HEX (3:7, v:v). A segunda fração foi eluída com 15 mL de solução de metanol (MET) e DCM (1:1, v:v).

A fração F1, correspondente aos HAs foi concentrada novamente em evaporador rotativo a vácuo, com a temperatura de 45 °C, até aproximadamente 750 µL, acrescidos de 100 µL de uma solução de 50 ng µL⁻¹ do padrão interno 1-tetradeceno e aferidos à 1 mL. Uma parte desse volume foi transferido para frascos de injeção e o restante transferido para ampolas de vidro âmbar de 1 mL para preservação dos extratos. A fração 2, correspondente aos *n*-álcoois, foi levada a secura no evaporador com a temperatura de até 60 °C. O resíduo foi ressolubilizado com 1 mL de DCM e transferido para frascos para posterior derivatização.

O resíduo ressolubilizado da fração 2 foi seco com nitrogênio gasoso, no qual foi adicionado 40 µL do reagente N,O-bis(trimetil-silil-triflúor-acetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1), para a derivatização. Os frascos foram mantidos em banho aquecido a 75 °C por 90 min, e, após esse período, as amostras foram novamente secas em nitrogênio. Por fim, as moléculas silanizadas foram recuperadas com 900 µL de *n*-hexano acrescido de 100 µL de uma solução de 50 ng µL⁻¹ do padrão interno 5α-colestano . Um volume foi armazenado em frascos para análise e o restante transferido para ampolas.

Os extratos das frações F1 e F2 foram analisadas no cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama Agilent GC System 6890 Series – Gas Chromatography Flame Ionization Detector GC-FID através da injeção de 1 µL do extrato. Foi utilizada uma coluna cromatográfica de 30 m de comprimento para a fração 1 e 50 m para a fração 2,

0,32 mm de diâmetro e um filme 0,17 μm de espessura, sendo a fase estacionária composta por 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano. O gás de arraste de alta pureza foi o hidrogênio H_2 com pressão constante no injetor $1,2 \text{ mL min}^{-1}$. A temperatura do Injetor foi mantida constante em 280°C e as injeções realizadas em modo *splitless* e a temperatura do detector mantida em 325°C . A curva de aquecimento do forno está ilustrada na Figura 3 para os HAs e para os *n*-álcoois.

Figura 3. Curva de aquecimento do forno do método de determinação de hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois no GC-FID.

A identificação dos compostos foi baseada no tempo de retenção de cada composto comparado com o padrão de referência. A quantificação foi realizada utilizando o programa HP Chemstation, com base na resposta dos padrões sub-rogados, e em curvas de calibração de cada classe de composto.

4.4 Análise do teor de carbonato de cálcio, carbono orgânico total, nitrogênio total e isótopos estáveis de carbono e nitrogênio

Para a determinação do teor de carbonato de cálcio, foi pesada uma alíquota de aproximadamente 1 grama de sedimento e tratada com 2 mL de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, que foi homogeneizada utilizando um vórtex (Whirli Mixer da Fisherbrand) e armazenado por 24 horas. Após esse período, foram adicionadas uma a duas gotas de HCl concentrado, com o propósito de certificar a total remoção do CaCO_3 , verificado pela não formação de gás (CO_2). Em seguida, foi adicionado 8 mL de água Milli-Q®, homogeneizado em

vórtex, centrifugado por 5 minutos a 2500 rpm e então foi descartado o sobrenadante. Essa lavagem foi repetida por 5 vezes para que todo o ácido fosse removido do sedimento, sendo confirmado utilizando o papel universal de pH. Após as lavagens, as amostras foram secas em estufa a 60 °C. O teor de carbonato de cálcio foi determinado por gravimetria.

O teor de carbono orgânico total (COT) e a razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$) foram determinados com essa alíquota de sedimento descarbonatado. Cerca de 6 mg de sedimento seco e homogeneizado foram pesados em cápsula de estanho (5 x 9 mm) e submetidos à análise elementar e isotópica no analisador elementar Costec Instruments Elemental Combustion System acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica Thermo Scientific Delta Advantage Isotope Ratio MS (EA-IRMS).

O teor de nitrogênio total (NT) e a sua razão isotópica ($\delta^{15}\text{N}$) foram determinados a partir de uma alíquota de cerca de 6 mg de amostra seca e homogeneizada, sem a remoção de CaCO_3 , envoltas em capsula de estanho, sendo submetidas a análise elementar e isotópica no EA-IRMS.

4.5 Análise granulométrica

As análises foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo através de um sedimentômetro Malvern 2000 e os resultados obtidos segundo as fórmulas de Folk e Ward (1957). A caracterização granulométrica foi realizada após a remoção total de CaCO_3 , procedimento semelhante ao realizado para carbono orgânico total.

4.6 Controle de Qualidade – Hidrocarbonetos Alifáticos e n-Álcoois

O ensaio controle realizado para garantir a qualidade do método analítico está descrito abaixo segue o protocolo estabelecido no Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM).

Foram avaliados alguns parâmetros de desempenho a partir de um ensaio controle. Para cada classe de compostos foram avaliados: a) curva analítica e linearidade; b) limite de detecção do método (LDM) e; c) precisão e exatidão do método analítico.

A curva analítica foi definida a partir da resposta do equipamento às diferentes concentrações dos analitos estudados. A linearidade é a capacidade do método oferecer resultado diretamente proporcional à concentração do analito dentro de uma faixa de trabalho. A curva analítica foi construída com cinco concentrações diferentes e os coeficientes de correlação linear de todos os analitos foram maiores ou iguais a 0,995.

O limite de detecção do método (LDM) representa a menor concentração em que cada composto pode ser identificado e diferenciado do ruído do equipamento (Wade & Cantillo, 1994). O mesmo, foi determinando para cada grupo a partir da razão entre o menor ponto da curva analítica e a massa de sedimento seco utilizada na extração. Para os hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois o LDM foi então definido como 0,05 e 0,04 ng g⁻¹ respectivamente.

A precisão do método foi determinada através das análise em duplicata calculando-se o percentual relativo da diferença (PRD), que deve ser menor ou igual a 25%. O PRD é obtido pela Equação 1:

$$PRD(\%) = \left[\frac{|(cma-cmd)|}{(cma+cmd)/2} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

Cma = concentração medida do analito na amostra

Cmd = concentração medida do analito na amostra duplicata

O material de referência certificado (MRC) foi utilizado para testar a exatidão do método analítico na presença de uma matriz representativa.

Adicionalmente, foram analisados brancos e amostras fortificadas com 100 µL de uma solução contendo os analitos de interesse com concentração de 50 ng µL⁻¹ utilizados para calcular o percentual de recuperação de cada analito, sendo que, como critério de aceitação do método, pelo menos 80% dos analitos deveriam ter recuperação entre 40 e 130% (Sericano, 1998). Além dos critérios de qualidade adotados para o método analítico, os resultados das amostras foram aceitos quando o percentual de recuperação dos padrões sub-rogados ficou entre 70 e 120%. Dessa forma assegurou-se a

qualidade dos resultados obtidos, sem a necessidade da análise em duplicata de todas as amostras.

O procedimento analítico utilizado no controle de qualidade foi o mesmo utilizado para as amostras de sedimento deste estudo. Além do controle de qualidade do método analítico descrito, cada grupo de amostras extraídas (22 amostras) foi acompanhada da extração de um branco (Na_2SO_4) de forma a identificar qualquer contaminante proveniente do processo analítico de extração.

Os resultados do controle analítico para os hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois são apresentados nas Tabelas 3 e 4 respectivamente. Todos os critérios propostos definidos para o controle de qualidade foram obtidos. Contudo, os *n*-álcoois C_{12} e C_{13} foram desconsiderados, pois os mesmos foram subestimados pelo método.

4.7 Datação dos Testemunhos

Para estimar a data de cada uma das frações sedimentares dos testemunhos foi realizada análise de ^{14}C em testas de foraminíferos em uma fração sedimentar de cada um dos testemunhos e realizada uma regressão linear.

Testas de foraminíferos (*Globigerinoides ruber*) encontradas ao longo do testemunho foram submetidas à datação radiométrica pela técnica AMS ^{14}C .

Tabela 3. Controle analítico dos Hidrocarbonetos Alifáticos

	Branco ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Branco fortificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostra duplicata ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostra fortificada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Material referência ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação Branco fortificado (%)	Recuperação amostra fortificada (%)	Percentual relativo da diferença (%)
n-C12	<LDM	0.180	0.004	0.006	0.225	-	72	88	0.3
n-C13	<LDM	0.187	0.003	0.003	0.237	0.003	75	94	0.1
n-C14	<LDM	0.208	0.017	0.015	0.258	0.009	83	97	0.2
n-C15	<LDM	0.215	0.004	0.006	0.261	0.009	86	102	0.5
n-C16	<LDM	0.227	0.024	0.022	0.276	0.013	91	101	0.1
n-C17	<LDM	0.233	0.004	0.006	0.279	0.019	93	110	0.3
Pristano	<LDM	0.234	0.002	0.004	0.258	0.022	93	102	0.5
n-C18	<LDM	0.239	0.003	0.005	0.283	0.010	96	111	0.5
Fitano	<LDM	0.240	0.003	0.003	0.274	0.019	96	108	0.0
n-C19	<LDM	0.242	0.003	0.004	0.280	0.054	97	110	0.4
n-C20	<LDM	0.246	0.033	0.021	0.291	0.009	99	105	0.4
n-C21	<LDM	0.244	0.005	0.004	0.280	0.002	98	110	0.2
n-C22	<LDM	0.241	0.012	0.010	0.293	0.010	97	112	0.2
n-C23	<LDM	0.242	0.022	0.018	0.296	0.022	97	110	0.2
n-C24	<LDM	0.237	0.020	0.018	0.280	0.058	95	104	0.1
n-C25	<LDM	0.237	0.011	0.010	0.281	0.044	95	108	0.2
n-C26	<LDM	0.240	0.004	0.004	0.280	0.037	96	110	0.1
n-C27	<LDM	0.250	0.007	0.007	0.287	0.072	100	112	0.1
n-C28	<LDM	0.251	0.003	0.005	0.280	0.129	101	110	0.4
n-C29	<LDM	0.244	0.020	0.016	0.296	0.207	98	111	0.3
n-C30	<LDM	0.251	0.006	0.006	0.288	0.032	100	112	0.0
n-C31	<LDM	0.249	0.027	0.020	0.317	0.115	100	117	0.3
n-C32	<LDM	0.455	0.011	0.005	0.465	0.145	182	182	0.8
n-C33	<LDM	0.253	0.023	0.010	0.302	0.103	101	114	0.7
n-C34	<LDM	0.260	0.006	0.004	0.285	0.036	104	112	0.4
n-C35	<LDM	0.262	0.006	0.004	0.273	0.064	104	106	0.4
Tetradeceno	0.417	0.433	0.436	0.379	0.361	0.370			
%Rec	60	58	57	66	69	67	-	-	-

Tabela 4. Controle analítico dos Álcoois Lineares

	Branco (ng g ⁻¹)	Branco fortificado (ng g ⁻¹)	Amostra (ng g ⁻¹)	Amostra duplicata (ng g ⁻¹)	Amostra fortificada (ng g ⁻¹)	Material referência (ng g ⁻¹)	Recuperação Branco fortificado (%)	Recuperação amostra fortificada (%)	Percentual relativo da diferença (%)
n-C14 OH	<LDM	118.4	2.0	<LDM	209.2	204.1	47	83	-
n-C15 OH	<LDM	203.7	<LDM	<LDM	239.7	143.6	82	96	-
n-C16 OH	2.0	239.2	19.8	18.7	272.5	575.5	95	101	6,0
n-C17 OH	21.8	249.3	21.9	17.2	252.1	61.5	91	91	0.0
n-C18 OH	3.9	253.6	9.3	9.1	262.3	775.2	99	101	4.9
n-C19 OH	12.6	249.9	<LDM	<LDM	250.8	75.3	95	95	-
n-C20 OH	3.6	250.6	8.5	8.5	257.9	163.6	99	99	0.6
n-C21 OH	<LDM	<LDM	3.3	1.9	3.3	64.2	-	-	9.2
n-C22 OH	4.0	247.1	19.0	16.2	274.6	380.4	97	103	21
n-C23 OH	<LDM	<LDM	4.0	3.2	4.6	94.0	-	-	21
n-C24 OH	<LDM	246.8	11.5	9.6	257.9	499.2	99	99	18
n-C25 OH	<LDM	4.4	<LDM	<LDM	6.4	32.2	-	-	-
n-C26 OH	<LDM	<LDM	<LDM	2.8	1.0	48.4	-	-	-
n-C27 OH	<LDM	247.2	5.8	5.5	246.8	115.0	99	96	4.5
n-C28 OH	<LDM	247.6	37.6	29.8	274.7	1548.2	99	96	23
n-C29 OH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6.5	15.3	-	-	-
n-C30 OH	<LDM	174.1	44.5	38.5	211.3	1485.0	70	68	14
%REC	127	103	99	109	109	115	-	-	-

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de todos os parâmetros analisados neste trabalho estão apresentados no Anexo 1. A seguir os resultados foram apresentados de forma sintetizada.

5.1 Datação dos testemunhos

As idades estimadas das frações de cada um dos testemunhos estão apresentadas na Tabela 5. A partir desses resultados, a estimativa de idade nas demais frações foi feita seguindo uma regressão linear.

Nos testemunhos localizados na região do campo de pockmarks, #265 e #267 a idade estimada nas bases foi de 16.380 e 12.360 anos antes do presente (AP), respectivamente. No testemunho #311 de 5.113 anos AP e no #312 de 7.440 anos AP.

Considerando que o testemunho #267 tem, pelo menos, o dobro de idade dos demais, a avaliação da influência dos pockmarks na matéria orgânica sedimentar pode ser realizada apenas na fração mais recente, detalhado a seguir.

Tabela 5. Datação das frações sedimentares (ano AP).

Testemunho – Amostra datada	Comprimento do testemunho (cm)	Idade convencional (ano AP)
#265 - 14-15 cm	36	6370±30
#267 - 26-27 cm	28	12360± 40
#311 - 15,5-16 cm	19	4545±35
#312 - 31-32 cm	31	7680±50

5.2 Características sedimentológicas

A granulometria de todos os testemunhos é predominantemente lamosa. Os teores de lama variaram entre 76,3 e 99,1%, sendo que, em média, os menores teores foram encontrados no testemunho #311 ($83,9 \pm 4,7$ %).

Os teores de carbonato nos testemunhos #265 e #267, no campo de pockmarks, foram maiores que nos testemunhos #311 e #312, foram dos pockmarks. Nos pockmarks o teor de carbonato foi de $36,2 \pm 3,9$ % (#265) e $39,7 \pm 12,9$ % (#267), enquanto que nos testemunhos #311 e #312 foi de $1,7 \pm 0,3$ % e $1,7 \pm 0,2$ % respectivamente.

As concentrações de COT nos testemunhos #265 e #267 foram similares, com média de $0,59 \pm 0,16\%$ e $0,58 \pm 0,30\%$ respectivamente. Nos testemunhos #311 e #312 as concentrações de COT foram superiores, com média de $0,79 \pm 0,15\%$ e $0,84 \pm 0,32\%$ respectivamente.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ no sedimento foram similares nos 4 testemunhos e não apresentaram variações significativas ao longo do tempo, a média de $\delta^{13}\text{C}$ em todos os testemunhos igual a $-20,87 \pm 0,18 \text{ ‰}$.

Em algumas regiões de pockmarks no mundo também são encontradas concentrações elevadas de carbonato como as encontradas neste estudo. Diversos trabalhos relatam a presença de carbonato autigênico em campos de pockmarks (Aloisi et al., 2000; Bohrmann et al., 1998 ; Campbell et al., 2002 ; Mazzini et al., 2004 ; Peckmann et al., 2001; Peckmann and Thiel, 2004; Ritger et al., 1987; Stadnitskaia et al., 2005). O carbonato autigênico é formado de duas formas principais: pela oxidação anaeróbica de metano, ou por outros hidrocarbonetos, presentes nos fluidos ascendentes dos pockmarks. Para que essa oxidação anaeróbica ocorra é necessária a presença de bactérias redutoras de sulfato e arqueas metanotróficas (Boetius et al., 2000; Elvert et al., 2000; Orphan et al., 2001; Valentine and Reeburgh, 2000). Em sedimentos ricos em matéria orgânica esse processo microbiano é dominante desde que haja também a disponibilidade de sulfato. Então a atividade microbiana é abastecida pelo metano, seguindo a reação 1.

Durante essa redução anaeróbica do metano ocorre uma cinética de fracionamento isotópico através da qual a oxidação preferencial é pelo ^{12}C do metano, resultando em um enriquecimento de ^{13}C no metano restante e na produção de um carbonato relativamente empobrecido de ^{13}C ($<-62\text{‰}$) (Gay et al., 2003, Ondreas et al., 2005).

Uma vez que para este estudo a análise de $\delta^{13}\text{C}$ foi realizada apenas no sedimento descarbonatado, não temos como avaliar se o carbonato encontrado na região dos pockmarks são de origem autigênica ou se são de origem biogênica. Contudo foi possível avaliar a origem da matéria orgânica.

A matéria orgânica de origem terrestre possui valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ que variam entre -23‰ e -34‰ (Meyers, 1997), já a matéria orgânica de origem marinha,

enriquecidos com material de predomínio planctônico, possui valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -20‰ e -22‰ (Meyers, 1994). Diferentemente, o $\delta^{13}\text{C}$ normalmente encontrado em emanções frias, apresentam valores tipicamente mais negativos, entre -45 a -60‰ (Whiticar et al., 1986; Ussler et al., 2003). As análises de $\delta^{13}\text{C}$ mostraram que todas as amostras dos 4 testemunhos apresentaram os valores variando entre -22‰ e -20‰, indicando que a composição isotópica do carbono orgânico é tipicamente fitoplanctônica, não havendo evidências de liberação de gases/flúidos nos sedimentos superficiais da área de estudo. Dessa forma pode-se aventar também que o carbonato presente na região dos pockmarks não deve ser de origem autigênica.

As concentrações de nitrogênio total foram similares nos quatro testemunhos, $0,08 \pm 0,02$ % em todos eles. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos #265 e #267 foram similares, $5,49 \pm 0,80$ ‰ porém diferentes dos valores encontrados nos testemunhos #311 e #312, $8,48 \pm 0,49$ ‰.

A correlação entre COT e NT presentes na amostra, pode indicar a predominância de nitrogênio orgânico. A falta de uma correlação linear positiva entre os dados é um indicativo de resíduos da fração inorgânica do nitrogênio. Apenas no testemunho #312, o mais profundo, existe correlação significativa ($r^2 > 0,5$, $p = 0,95$) entre COT e NT. Dessa forma, em todos os outros testemunhos, o nitrogênio presente no sedimento tem um componente inorgânico residual, sendo assim, a razão C/N e a razão isotópica do nitrogênio total ($\delta^{15}\text{N}$) para verificar a origem da matéria orgânica nesses testemunhos não pode ser utilizada.

Os teores de carbonato, COT, NT, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ encontrados no campo de pockmarks deste estudo são similares aos encontrados por Nagaoka (2018) no sedimento superficial em um campo de pockmarks localizado entre 26 e 28° S, na Bacia de Santos.

5.3 Evolução de COT, NT e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ao longo do tempo nos testemunhos

Nas Figuras 4 a 7 são apresentadas as evoluções dos teores de COT, NT e dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, respectivamente, ao longo dos testemunhos. Para os testemunhos #265 e #267 não são observadas tendências de aumento ou diminuição nos valores em direção ao topo para COT, NT, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$. Já nos testemunhos #311 e

#312, o COT e NT tendem a aumentar em direção ao topo. Contudo, conforme descrito anteriormente, as variações, ou o desvio padrão das concentrações e valores desses parâmetros são baixas ao longo de todo o testemunho.

Considerando a parte mais recente dos testemunhos, a partir de cerca de 5000 anos AP, quando é possível a comparação dos parâmetros, são observadas diferenças apenas para COT e $\delta^{15}\text{N}$ entre as regiões internas e externas ao campo de pockmarks. As concentrações desses parâmetros são menores na região de pockmarks.

Os valores encontrados nesse estudo foram semelhantes aos encontrados por Paull *et al.* (2002) em testemunhos sedimentares no Campo de Pockmarks Sur (Califórnia, EUA), entre 900 e 1200 m de profundidade. As concentrações apresentaram intervalos entre 1,6 a 3,5 % para COT, -22,9 a -20,7 ‰ de $\delta^{13}\text{C}$ e 4,3 a 8,4 ‰ para $\delta^{15}\text{N}$. A composição do sedimento encontrado foi classificado com silte e lama, com a presença de conchas carbonáticas, algumas em tamanhos que permitiram a identificação. Nesses pockmarks não foram encontradas evidências de liberação de gás/fluidos atual ou passada.

Figura 4. Evolução da concentração de COT (%) nos testemunhos #265, #267, #311 e #312 ao longo do tempo (anos AP).

Figura 5. Evolução da concentração de NT (%) nos testemunhos #265, #267, #311 e #312 ao longo do tempo (anos AP).

Figura 6. Evolução da concentração de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) nos testemunhos #265, #267, #311 e #312 ao longo do tempo (anos AP).

Figura 7. Evolução da concentração de $\delta^{15}\text{N}$ (‰) nos testemunhos #265, #267, #311 e #312 ao longo do tempo (anos AP).

5.4 Hidrocarbonetos alifáticos e *n*-Álcoois

5.4.1 Testemunho # 265

O total de hidrocarbonetos alifáticos no testemunho #265 variou entre 74,6 e 325,6 ng g⁻¹ (média: 178,9 ± 61,9 ng g⁻¹) (Tabela 6). Em todas as frações houve a predominância de *n*-alcanos com cadeias longas (>27 carbonos) em relação aos de cadeia curtas. Entre os *n*-alcanos de cadeia curta observa-se predomínio de *n*-C₁₄, e não se observa predomínio entre hidrocarbonetos com número par ou ímpar de carbono nas moléculas, o que pode ser associado à produção bacteriana, enquanto que entre os *n*-alcanos de cadeia longa observa-se predomínio de *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃, que pode ser associado à origem terrígena, produzido por plantas superiores (Venkatesan & Kaplan, 1982; Colombo et al., 1989; Aboul-Kassim & Simoneit, 1995; Stout et al., 2001). Nas amostras mais recentes deste testemunho foram encontradas também concentrações elevadas de *n*-C₃₂ (Figura 8).

Figura 8. Distribuição dos *n*-alcanos, pristano e fitano ao longo do testemunho #265.

De forma a melhorar a avaliação da origem dos *n*-alcanos no sedimento foram utilizados alguns índices como o Índice Alcano e a razão pristano/fitano. O índice Alcano (IA) é estimado através da razão entre os *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁. Os valores para este índice, ao longo de todos os testemunhos, apresentaram valores acima de 0,5, indicando a presença de hidrocarbonetos provenientes de plantas do tipo C₄, ou seja,

de origem terrígena (Poynter, 1991; Rommerskirchen et al., 2003). A razão pristano/fitano, apresentou, em geral, valores acima de 1, indicando um ambiente óxico.

O total de *n*-álcoois no testemunho #265 variou entre 143,6 e 554,7 ng g⁻¹ (média: 267,8 ± 92,6 ng g⁻¹) (Tabela 6). Em todas as frações houve a predominância dos *n*-álcoois pares, com destaque para o *n*-C₁₆ OH, *n*-C₂₂ OH, *n*-C₂₈ OH e *n*-C₃₀ OH (Figura 9). A presença marcante do *n*-C₁₆ OH reflete a produção bacteriana ou de algas, já a presença do *n*-álcoois de cadeia longa refletem a origem terrígena da matéria orgânica (Muri et al., 2004), em concordância com a presença marcante do *n*-alcano *n*-C₁₄, mencionado anteriormente.

Figura 9. Distribuição dos *n*-álcoois ao longo do testemunho #265.

Tabela 6: Resultados sintetizados do hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois no testemunho #265

Anos (AP)	0	910	1820	2730	3640	4550	5460	6370	7280	8190	9100	10010	10920	11830	12740	13650	14560	15470	16380
$\Sigma n\text{-alcanos (ng g}^{-1}\text{)}$	276.1	251.0	167.7	225.7	193.8	328.5	132.2	118.6	180.8	176.2	74.6	162.3	n.c.	136.4	107.0	152.8	193.8	154.1	189.0
<i>n</i> -C ₁₃₊₁₅₊₁₇	38.2	31.3	31.0	44.1	25.6	38.4	23.9	15.5	31.0	14.6	8.1	25.8	0.0	19.9	13.6	24.0	27.9	22.8	18.2
<i>n</i> -C ₂₉₊₃₁₊₃₃	77.7	81.1	47.3	61.8	70.1	81.6	51.6	54.0	57.9	77.5	31.9	50.2	n.c.	48.7	42.3	55.2	40.0	34.3	43.7
IA	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	n.c.	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Pris/Fit	2.2	1.8	2.1	2.8	1.2	1.5	1.3	n.c.	1.8	1.2	n.c.	2.2	n.c.	n.c.	0.9	0.9	1.4	1.5	n.c.
$\Sigma n\text{-álcoois (ng g}^{-1}\text{)}$	330.5	326.1	248.7	263.9	285.4	554.7	240.3	226.5	396.4	211.6	143.6	231.1	233.0	231.6	196.6	324.7	190.4	272.3	180.3

n.c. Não calculado

Tabela 7: Resultados sintetizados do hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois no testemunho #267

Anos (AP)	0	882	1765	2647	3531	4414	5297	6180	7063	7946	8828	9714	10594	11477	12360
$\Sigma n\text{-alcanos (ng g}^{-1}\text{)}$	233.2	254.0	276.9	513.1	280.7	95.9	171.9	325.9	124.7	100.5	112.9	144.5	149.7	163.3	147.7
<i>n</i> -C ₁₃₊₁₅₊₁₇	34.7	44.1	38.5	104.2	50.1	18.2	28.2	70.5	17.4	15.9	20.6	19.4	14.5	18.1	13.8
<i>n</i> -C ₂₉₊₃₁₊₃₃	58.9	69.2	55.4	74.9	51.4	27.9	36.5	36.8	46.5	37.7	31.9	53.6	45.2	35.4	33.5
IA	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6
Pris/Fit	1.1	1.6	1.2	1.3	1.5	1.5	1.1	1.1	1.3	1.6	1.1	1.1	2.0	n.c.	1.6
$\Sigma n\text{-álcoois (ng g}^{-1}\text{)}$	282.0	472.4	317.7	395.5	219.9	159.2	189.8	310.2	206.3	477.4	347.6	255.0	208.6	236.7	195.0

n.c. Não calculado

Tabela 8: Resultados sintetizados do hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois no testemunho #311

Anos (AP)	284	568	994	1562	2130	2699	3125	3693	4261	4829	5113
$\Sigma n\text{-alcanos (ng g}^{-1}\text{)}$	569.8	337.9	526.5	298.5	323.8	305.6	187.2	205.0	150.8	212.9	100.8
<i>n</i> -C ₁₃₊₁₅₊₁₇	101.7	41.4	84.0	46.3	49.6	40.3	23.1	31.6	24.0	29.9	12.0
<i>n</i> -C ₂₉₊₃₁₊₃₃	119.5	93.7	118.7	87.7	82.4	69.2	74.6	64.7	46.6	72.3	53.4
IA	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Pris/Fit	0.9	n.c.	1.0	0.8	0.7	0.8	0.7	1.0	1.2	1.0	n.c.
$\Sigma n\text{-álcoois (ng g}^{-1}\text{)}$	604.6	625.9	580.6	508.0	416.2	488.1	448.3	463.9	349.6	425.4	451.4

n.c. Não calculado

Tabela 9: Resultados sintetizados do hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois no testemunho #312

Anos (AP)	480	840	1200	1800	2280	2640	3120	3600	4080	4560	5040	5520	6000	6240	6720	7440
$\Sigma n\text{-alcanos (ng g}^{-1}\text{)}$	486.1	444.9	561.0	n.a.	189.8	224.8	156.2	111.9	159.6	98.2	229.6	218.0	192.2	234.0	214.8	162.5
<i>n</i> -C ₁₃₊₁₅₊₁₇	35.8	51.9	102.1	0.0	9.6	14.1	7.0	2.2	5.6	4.3	10.8	4.8	4.8	14.3	8.9	2.7
<i>n</i> -C ₂₉₊₃₁₊₃₃	142.7	94.6	70.1	n.a.	98.5	83.8	86.3	60.9	90.6	23.5	117.7	128.9	78.0	66.4	56.2	76.5
IA	0.6	0.6	0.6	n.a.	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	n.c.	0.6	0.6	n.c.	0.6	0.6	0.5
Pris/Fit	0.8	0.7	0.5	n.a.	0.6	0.7	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.7	0.5	n.c.
$\Sigma n\text{-álcoois (ng g}^{-1}\text{)}$	n.a.	363.9	357.2	299.5	289.2	270.5	244.7	218.0	218.4	233.0	226.8	241.9	261.2	171.8	165.7	102.2

n.c. Não calculado

n.a. Não analisado

5.4.2 Testemunho # 267

O total de hidrocarbonetos alifáticos no testemunho #267 variou entre 95,9 e 513,1 ng g⁻¹ (média: 206,1 ± 111,5 ng g⁻¹) (Tabela 7). Na maior parte das frações houve a predominância de *n*-alcanos com cadeias longas (> 27 carbonos) em relação aos de cadeias curtas, contudo em algumas frações o predomínio dos de *n*-alcanos de cadeia curta, entre *n*-C₁₃ e *n*-C₁₉ e não se observa predomínio entre hidrocarbonetos com número par ou ímpar de carbono nas moléculas, o que pode ser associado à produção bacteriana. Entre os *n*-alcanos de cadeia longa observa-se predomínio de *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃, que pode ser associado à origem terrígena, produzido por plantas superiores, conclusão similar à observada para o #265 (Figura 10).

Figura 10. Distribuição dos *n*-alcanos, pristano e fitano ao longo do testemunho #267.

O índice IA, ao longo de todos os testemunhos, apresentaram valores acima de 0,5, indicando a presença de hidrocarbonetos provenientes de plantas do tipo C₄, e a razão pristano/fitano, apresentou, valores acima de 1 em todas as frações, indicando também um ambiente óxico.

O total de *n*-álcoois no testemunho #267 variou entre 159,1 e 477,4 ng g⁻¹ (média: 284,9 ± 100,9 ng g⁻¹) (Tabela 7). Em todas as frações houve a predominância dos *n*-álcoois pares, com destaque para o *n*-C₁₆ OH, *n*-C₁₈ OH, *n*-C₂₈ OH e *n*-C₃₀ OH (Figura 11).

Figura 11. Distribuição dos *n*-álcoois ao longo do testemunho #267.

Existem similaridade entre estes dois testemunhos coletados na região de pockmarks em relação às concentrações e fontes de *n*-alcanos e *n*-álcoois.

5.4.3 Testemunho # 311

O total de hidrocarbonetos alifáticos no testemunho #311 variou entre 100,8 e 569,8 ng g⁻¹ (média: 292,6 ± 147,2 ng g⁻¹) (Tabela 8). Na maior parte das frações houve a predominância de *n*-alcanos com cadeias longas (> 27 carbonos) em relação aos de cadeias curtas, contudo em algumas sessões houve o predomínio dos *n*-alcanos *n*-C₁₅ e *n*-C₁₈ e não se observa predomínio de hidrocarbonetos com número par ou ímpar de carbono nas moléculas, o que pode ser associado à produção bacteriana. Entre os *n*-alcanos de cadeia longa observa-se um marcado predomínio de *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃, que pode ser associado à origem terrígena, produzido por plantas superiores (Figura 12), similar ao observados para os testemunhos #265 e #267.

Figura 12. Distribuição dos *n*-alcanos, pristano e fitano ao longo do testemunho #311.

O índice IA, ao longo de todos os testemunhos, apresentou valores acima de 0,5, indicando a presença de hidrocarbonetos provenientes de plantas do tipo C4. Diferentemente do observado para os testemunhos #265 e #267, a razão pristano/fitano, apresentou, valores inferiores a 1 na maior parte das frações indicando um ambiente redutor.

O total de *n*-álcoois no testemunho #311 variou entre 349,6 e 625,9 ng g⁻¹ (média: 487,5 ± 85,6 ng g⁻¹) (Tabela 8). Em todas as frações houve a predominância dos *n*-álcoois pares, com destaque para o *n*-C₂₂ OH, *n*-C₂₈ OH e *n*-C₃₀ OH (Figura 13). Diferente do observado para os testemunhos #265 e 267, a presença do *n*-C₁₆ OH, não foi tão marcante em todas as frações, sendo este mais pronunciado apenas nas frações mais recentes do testemunho.

Neste testemunho, as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois foram superiores às observadas nos demais testemunhos, apesar de ser esse o testemunho com os menores teores de lama. Essas maiores concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, *n*-álcoois e até mesmo o menor teor de lama estão possivelmente relacionadas à maior proximidade com a costa, visto que é o testemunho coletado em menor profundidade, na isóbata de 400 m, contra 800 e 1300m dos demais.

Figura 13. Distribuição dos *n*-álcoois ao longo do testemunho #311.

5.4.4 Testemunho # 312

O total de hidrocarbonetos alifáticos no testemunho #312 variou entre 98,2 e 561,1 ng g⁻¹ (média: 245,6 ± 138,2 ng g⁻¹) (Tabela 9). Na maior parte das sessões houve a predominância de *n*-alcanos com cadeias longas (> 27 carbonos) em relação aos de cadeias curtas e nas frações mais recentes do testemunho destacam-se os de *n*-alcanos *n*-C₁₅ e *n*-C₁₈ e não se observa predomínio de hidrocarbonetos com número par ou ímpar de carbono nas moléculas, o que pode ser associado à produção bacteriana. Entre os *n*-alcanos de cadeia longa observa-se um marcado predomínio de *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃, que pode ser associado à origem terrígena, produzido por plantas superiores (Figura 14), similar ao observados para os testemunhos mencionados anteriormente.

Figura 14. Distribuição dos *n*-alcanos, pristano e fitano ao longo do testemunho #312.

Os valores do IA, ao longo de todos os testemunhos, apresentaram valores acima de 0,5, indicando a presença de hidrocarbonetos provenientes de plantas do tipo C4. A razão pristano fitano não pode ser calculada para a maior parte das frações uma vez que esses compostos não foram detectados ou estiveram muito próximos do LDM, indicando assim uma diferenciação no tipo de MO entre os pontos de coleta.

O total de *n*-álcoois no testemunho #312 variou entre 102,2 e 363 ng g⁻¹ (média: 244,3 ± 68,9 ng g⁻¹) (Tabela 9). Em todas as frações houve a predominância dos *n*-álcoois pares, com destaque para o *n*-C₂₂ OH, *n*-C₂₈ OH e *n*-C₃₀ OH (Figura 15). Diferente do observado para os testemunhos #265 e 267, e como observado para o #311, a presença do *n*-C₁₆ OH, não foi tão marcante em todas as frações, sendo este mais pronunciado apenas nas frações mais recentes do testemunho.

Figura 15. Distribuição dos *n*-álcoois ao longo do testemunho #312.

5.5 Evolução dos hidrocarbonetos alifáticos e *n*-álcoois ao longo do tempo nos testemunhos

Nas Figuras 16 a 19 são apresentadas as evoluções dos teores de hidrocarbonetos alifáticos, *n*-álcoois e índices diagnósticos ao longo dos testemunhos.

Para os testemunhos #265 e #267 não são observadas tendências de aumento ou redução em direção ao topo para os hidrocarbonetos alifáticos, *n*-álcoois e para nenhum dos índices de avaliação de origem propostos. A constância relativa desses parâmetros nos testemunhos analisados foi observada também para os parâmetros sedimentológicos citados anteriormente. Já nos testemunhos #311 e #312 as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos mostram um aumento em direção ao topo.

No testemunho #267 é possível observar que a contribuição dos *n*-alcanos de cadeias curtas ($C_{13}+C_{15}+C_{17}$) foi maior que os de cadeias longas ($C_{29}+C_{31}+C_{33}$).

Boitsov *et al.* (2011), também encontrou diferenças entre sedimentos de pockmark e as suas áreas adjacentes. No Mar de Barents, as concentrações de *n*-alcanos totais em seu estudo foram típicas da região em todos os pontos. Entretanto, a distribuição evidencia uma grande contribuição dos *n*-alcanos leves ($C_{15}-C_{19}$) em algumas frações do testemunho do pockmark, enquanto que nos pontos externos os *n*-alcanos de cadeias

longas (C₂₇-C₃₃) foram mais representativos. A razão pristano/fitano caracterizou um ambiente óxico.

Entretanto, Nickel *et al.* (2013), encontrou uma distribuição e abundância similar nos *n*-alcanos entre os sedimentos coletados nos pockmarks e na área de referência. Estes autores constataram a presença de *n*-alcanos de cadeias curtas com ausência de predomínio entre números pares e ímpares de carbono. O total de *n*-alcanos de cadeias curtas apresentou um intervalo maior nos pockmarks do que na área de referência, já os de cadeias longas apresentaram intervalos semelhantes.

Figura 16. Evolução da concentração de hidrocarbonetos alifáticos, *n*-álcoois ($\eta\text{g g}^{-1}$) e índices diagnósticos no testemunho #265 ao longo do tempo (anos AP).

Figura 17. Evolução da concentração de hidrocarbonetos alifáticos, *n*-álcoois ($\eta\text{g g}^{-1}$) e índices diagnósticos no testemunho #267 ao longo do tempo (anos AP).

Figura 18. Evolução da concentração de hidrocarbonetos alifáticos, *n*-álcoois (ng g⁻¹) e índices diagnósticos no testemunho #311 ao longo do tempo (anos AP).

Figura 19. Evolução da concentração de hidrocarbonetos alifáticos, *n*-álcoois ($\eta\text{g g}^{-1}$) e índices diagnósticos no testemunho #312 ao longo do tempo (anos AP).

5.6 Caracterização dos Pockmarks e área externa

Pau *et al.* (2014), demonstrou em um experimento de simulação das condições análogas ao fluxo de fluidos em pockmarks que as correntes próximas ao leito oceânico podem ser desviadas e criar uma zona de turbulência no fundo dos pockmarks. Esse mecanismo pode ser responsável pela presença de sedimentos mais grosseiros dentro dos pockmarks em comparação com os sedimentos da bacia oceânica adjacente. Entretanto, pacotes sedimentares transportados horizontalmente, por tração, saltação ou deslizamento/ escorregamento podem se depositar no fundo dos pockmarks alterando a característica granulométrica.

Uma observação em pockmarks de água rasa também verificou que as correntes primárias próximas ao fundo, em condições normais, não induzem o transporte de sedimentos dentro dos pockmarks. Porém, havendo alguma intensificação dessas correntes o sedimento mais fino localizado na região mais periférica do pockmark será ressuspensionado e tende a ser transportado e depositado no centro (Pau & Hammer, 2013; Fendel *et al.*, 2016).

Essa turbulência gerada nos pockmarks contribui para maior oxigenação e consequentemente maior degradação da MO, bem como ciclos de oposição à deposição sedimentar do material em suspensão, refletindo em menores concentrações de COT encontrado nessa região. Adicionalmente, a razão pristano/ fitano indicou um ambiente óxido nos pockmarks em conformidade com o experimento de Pau *et al.* (2014). Nas áreas externas, entretanto, há um aumento no aporte de material terrígeno nos últimos 5000 anos. Esse material em suspensão sobre a plataforma é transportado para áreas mais profundas através do meandramento da CB e da água costeira que escoar para fora da plataforma (Mahiques *et al.*, 1999, 2000).

A origem da MO ao longo dos quatro testemunhos amostrados é predominantemente terrígena, determinada pela marcante presença dos *n*-alcanos e *n*-alcoois de cadeias longas. Complementarmente, o Índice de Alcanos, que relaciona C_{29} e C_{31} , aponta a predominância de hidrocarbonetos produzidos por plantas que realizam a fotossíntese do tipo C₄, vegetação de clima seco, como gramíneas tropicais (Rommerskirchen *et al.*, 2003). Além disso, nota-se uma tendência de aumento nas concentrações dos *n*-alcanos de cadeias longas nos pontos externos aos pockmarks, mais pronunciada no ponto mais próximo a costa. O mesmo pode ser verificado nos *n*-alcoois de cadeias longas.

A tendência de aumento das concentrações de *n*-alcanos e *n*-alcoois pode ser associada a um aumento no aporte de MO e/ou melhor preservação devido às condições anóxicas (Schulz & Zabel, 2000). Dessa forma, a ausência dessa tendência nos pockmarks reforça o que foi verificado nos dados de COT e da razão pristano/fitano.

Mesmo havendo o predomínio de MO terrígena, outros parâmetros apontam uma importante contribuição algal no sedimento coletado nos pockmarks. O destaque dos *n*-alcanos ímpares de cadeias curtas em algumas frações analisadas e o predomínio do *n*-C₁₆-OH, bem como os valores de $\delta^{13}\text{C}$ denotam a presença de MO de origem marinha. Também foram encontrados maiores percentuais de carbonato nos pockmarks. Em ambiente pelágico e talude continental a produção de carbonato normalmente provém de organismos planctônicos, já em ambientes costeiros e na plataforma continental de organismos bentônicos (Rühleman *et al.*, 1999). Nesse contexto, o carbonato presente nos pockmarks pode ser tanto de origem planctônica como bentônica introduzida a partir do fluxo sedimentar gravitacional.

Outro parâmetro que diferenciou os pockmarks da área externa foi o $\delta^{15}\text{N}$. Esses valores dependem do ciclo de nitrogênio local. As variações na taxa de fixação de nitrogênio atmosférico, mineralização, nitrificação e desnitrificação determinam o fracionamento isotópico do nitrogênio (Högberg, 1997). Além disso, os processos diagenéticos, como a degradação seletiva de compostos orgânicos, também podem alterar a sua assinatura isotópica (Freudenthal *et al.*, 2001). Portanto, não é possível fazer nenhuma inferência, apenas distinguir entre pockmarks e área externa.

Nagaoka (2018), analisou quatro testemunhos em pockmarks na porção sul da Bacia de Santos. Os dados de COT apresentados variaram entre 0,37 e 1,04 %, mas a maioria estão abaixo de 0,76 %. Além disso, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre -22 e -20 ‰. Todas as amostras apresentaram maior contribuição de *n*-alcanos e *n*-alcoois de cadeia longa, entretanto, na maioria das amostras superficiais, bem como em algumas seções ao longo do testemunho, houve destaque nos *n*-alcanos *n*-C₁₄ e *n*-C₁₆ que foi atribuído à uma possível emanção de gás/fluido que poderia sustentar ecossistemas quimiosintéticos. A MO foi caracterizada como predominantemente terrestre com vegetação do tipo C4 e uma contribuição marinha de fitoplâncton e zooplâncton. A composição da MO determinada por Nagaoka (2018) é muito semelhante à MO determinada nesse estudo.

6. CONCLUSÃO

Quatro testemunhos sedimentares coletados na região do embaiamento de São Paulo, foram analisados a fim de obter maior entendimento na influência dos pockmarks na composição da matéria orgânica. A análise geoquímica nos pockmarks e a comparação com a área externa mostrou clara diferença na composição e distribuição dos marcadores orgânicos geoquímicos nesses sedimentos.

A dinâmica das correntes e massas de água nessa região favorece o transporte de sedimentos terrígenos às regiões mais profundas. Entretanto a morfologia dos pockmarks cria uma dinâmica local alterando as características deposicionais.

Os pockmarks apresentaram sedimentos predominantemente lamoso, mas com menores concentrações de COT e teores de $\delta^{15}\text{N}$ em relação à área externa. Além disso, identificou-se condições óxicas ao longo dos dois testemunhos. Já a composição isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$) apontou uma contribuição de MO tipicamente fitoplanctônica, sugerindo também, que o carbonato encontrado na região dos pockmarks provavelmente não é de origem autigênica, não sendo associado à oxidação anaeróbica do metano, esperado em emanações frias.

Os sedimentos encontrados nos quatro testemunhos são predominantemente de origem terrígena. O destaque dos n-alcanos ímpares de cadeias curtas em algumas sessões e o predomínio do $n\text{-C}_{16}\text{-OH}$ denotam uma importante contribuição algal ou bacteriana nos sedimentos coletados nos pockmarks. Esse destaque não ocorreu na área externa.

7. REFERÊNCIAS

ABOUL-KASSIM, T.A.T. & SIMONEIT, B.R.T. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the eastern harbor of Alexandria. Egypt **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, p. 63-73, 1995.

ALOISI, G.; PIERRE, C.; ROUCHY, J.M.; FOUCHER, J.P.; WOODSIDE, J. MEDINAUT Scientific Party. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation. **Earth Planet Science Letters**, v. 184, p. 321–338, 2000.

BALTZER, A.; EHRHOLD, A.; RIGOLET, C.; SOURON, A.; CORDIER, C.; CLOUET, H.; DUBOIS, S.F. **Geo-Marine Letters**, v. 34, p. 215-230, 2014.

BIANCHI, T.S. & CANUEL, E.A. Chemical biomarkers in aquatic ecosystems. New Jersey: Princeton University Press, 2011.

BOETIUS, A.; RAVENSCHLAG, K.; SCHUBERT, C.J.; RICKERT, D.; WIDDEL, F.; GIESEKE, A.; AMANN, R.; JØRGENSEN, B.B.; WITTE, O.; PFANNKUCHE, O. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. **Nature**, v. 407, p. 623–626, 2000.

BOHRMANN, G.; GREINERT, J.; SUESS, E.; TORRES, M.E. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. **Geology**, v. 26, p. 647–650, 1998.

BOITSOV, S.; PETROVA, V.; JENSEN, H. K.; KURSHEVA, A.; LITVINENKO, I.; CHEN, Y.; KLUNGSØYR, J. Petroleum-related hydrocarbons in deep and subsurface sediments from South-Western Barents Sea. **Marine Environmental Research**, v. 71, p. 357-368, 2011.

BROTHERS, L.L.; LEGERE, C.; HUGHES CLARKE, J.E.; KELLEY, J.T.; BARNHARDT, W.A.; ANDREWS, B.D.; BELKNAP D.F. Pockmarks in Passamaquoddy Bay, New Brunswick. In: DOWDESWELL, J.A.; CANALS, M.; JAKOBSSON, M.; TODD, B.J.; DOWDESWELL, E.K.; HOGAN, K.A. Canada. Atlas of Submarine Glacial Landforms: Modern, Quaternary and Ancient. **Geological Society of London**, v. 46, p. 111–112, 2016.

CAMPBELL, K.A.; FARMER, J.D.; DES MARAIS, D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and paleoenvironments. **Geofluids**, v. 2, p. 63–94, 2002.

CASTRO, B.M.; MIRANDA, L.B.; MIYAO, S.Y. Condições hidrográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais e em média escala. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 35 n. 2, p. 135-151, 1987.

CASTRO, B. M. Summer/winter stratification variability in the central part of the South Brazil Bight. **Continental Shelf Research**, v. 89, p.15-23, 2014.

CERDA, C. & CASTRO, B.M. Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf Waters between São Sebastião (24 °S) and Cabo São Tomé (22 °S). **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 5-14, 2014.

CHANG, H.K.; ASSINE, M.L.; CORRÊA, F.S.; TINEN, J.S.; VIDAL A.C.; KOIKE L. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, p. 29-46, 2008.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J. A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science & Technology**, v. 23, n. 7, p. 888–894, 1989.

CRANWELL, P.A. Decomposition of aquatic biota and sediment formation: organic compounds in detritus resulting from microbial attack on the alga *Ceratium hirundinella*. **Freshwater Biology**, v.6, p. 481-488, 1976.

CRIPPS, G. C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. **Antarctic Science**, v. 1, p. 307-312, 1989,

DOTTORI, M.; DALSENTER, I. N. B.; NAPOLITANO, D. C.; DA SILVEIRA, I. C. A. A dataset of temperature and salinity in the South Brazil Bight: Identifying water mass interfaces. **Data in Brief**, v. 20, p. 1297-1304, 2018.

EGLINTON, G. & HAMILTON, R.J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, p. 1322–1334, 1967.

ELVERT, M.; SUESS, E.; GREINERT, J.; WHITICAR, M.J. Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 1175–1187, 2000.

EMÍLSSON, I. The shelf and coastal waters off southern Brazil. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 11(2), p. 101-112, 1961.

FANDEL, C. L.; LIPPMANN, T. C.; FOSTER, D. L.; BROTHERS, L. L. Observations of pockmark flow structure in Belfast Bay, Maine, Part 3: implications for sediment transport. **Geo-Marine Letters**, v. 37(1), p. 23-34, 2017.

FOLK, R.L. & WARD, W.C. Brazos river bar: a study in the significance of grain parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 27, n. 1, p. 3-27, 1957.

FREUDENTHAL, T.; WAGNER, T.; WENZHÖFER, F.; ZABEL, M.; WEFER, G. Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 65, p. 1795-1808, 2001.

FRY, B. Stable isotope ecology. New York: Springer, 2006.

GAY, A.; LOPEZ, M.; COCHONNAT, P.; SULTAN, N.; CAUQUIL, E.; BRIGAUD, F. Sinuous pockmark belt as indicator of a buried turbiditic channel on the lower slope of the Congo basin, West African Margin. In: Van Rensbergen P, Hills RR, Maltman AJ, Morley CK (eds) Subsurface sediment mobilization. **Geological Society London Special Publications**, v. 216, p. 173–189, 2003.

HÖGBERG, P. Tansley review no. 95 ¹⁵N natural abundance in soil–plant systems. **The New Phytologist**, v. 137(2), p. 179-203, 1997.

HOVLAND, M. Characteristics of pockmarks in the Norwegian Trench. **Marine and Petroleum Geology**, v. 39, p. 103-117, 1981.

HOVLAND, M. & JUDD A, G. Seabed Pockmarks and Seepages. Impact on Geology, Biology and the Marine Environment. London: Graham & Trotman, 293p., 1988.

HOVLAND, M.; GARDNER, J.V.; JUDD A, G. The significance of pockmarks to understanding fluid flow processes and geohazards. **Geofluids**, v. 2, p. 127-136, 2002.

JUDD, A.G. Pockmarks in the UK sector of the North Sea. Technical Report 002 – Pockmarks. Strategic Environmental Assessment - SEA2. 2001. 71p.

JUDD, A.G. & HOVLAND, M. Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment. **Cambridge University Press**, p. 441, 2007.

KAWAMURA, K.; ISHIWATARI, R.; OGURA, K. Early diagenesis of matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. **Organic Geochemistry**, v. 11, p. 251-264, 1987.

KILLOPS, S.D. & KILLOPS, V.J. Introduction to organic geochemistry. 2.ed. USA: Blackwell Publishing, 2005. 406p.

KING, L.H. & MACLEAN, B. Pockmarks on the Scotian Shelf. **Geological Society of America Bulletin**, v. 81, p. 3141-3148. 1970.

LOURENÇO, R.A. Aplicação de marcadores orgânicos moleculares em estudos oceanográficos e paleoceanográficos: estudo de caso na margem continental superior do sudeste do Brasil. **Tese** (Doutor em Ciências – Oceanografia Química e Geológica) Programa de Pós-graduação em Oceanografia da Universidade de São Paulo, 142p, 2007.

MAHIQUES, M. M.; MISHIMA, Y.; RODRIGUES, M.: Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, southeastern Brazilian margin, **Continental Shelf Research**, v. 19, p. 775–798, 1999.

MAHIQUES, M.M.; SOUSA, S.H.M.; FURTADO, V. V.; TESSLER, M.G.; TOLEDO, F.A.L.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R.C.L.; KLEIN, D.A.; MARTINS, C.C.; ALVES, D.P.V. The Southern Brazilian Shelf: general characteristics, quaternary evolution and sediment distribution. **Brazilian Journal of Oceanography**, v.58, p. 25-34, 2010.

MAHIQUES, M. M.; SCHATNER, U.; LAZAR, M., SUMIDA, P. Y. G.; SOUZA, L. A. P. An extensive pockmark field on the upper Atlantic margin of Southeast Brazil: spatial analysis and its relationship with salt diapirism. **Heliyon**, v. 3, n. 2, p. e00257, 2017.

MAZZINI, A.; IVANOV, M.K.; PARNELL, J.; STADNITSKAIA, A.; CRONIN, B.T.; POLUDETkina, E.; MAZURENKO, L.; VAN WEERING, T.C.E. Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterisation and relation to seeping fluids. **Marine Geology**, v. 212, p. 153–181, 2004.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; ROSSO, C.D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environmental International**, v. 31, p. 77-87, 2005.

MELLO, M.R.; MACEDO, J.M.; REQUEJO, R.; SCHIEFELBEIN, C. The Great Campos: A frontier for new giant hydrocarbon accumulations in the Brazilian sedimentary basins. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 85, no. 13, (Supplement), 2002.

MEYERS, P.A. & ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, p. 867-900, 1993.

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, n. 3/4, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, p. 213-250, 1997.

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

MILLE, G.; GUILIANO, M.; ASIA, L.; MALLERET, L.; JALALUDDIN, N. Sources of hydrocarbons in sediments of the Bay of Fort de France (Martinique). **Chemosphere**, v.64, p. 1062-1073, 2003.

MUDGE, S. M.; BEBIANNO, M. J. A F.; EAST, J. A.; BARREIRA, L. A. Sterols in the Ria Formosa lagoon, Portugal. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 1038–1048, 1999.

MURI, G.; WAKEHAM, S.G.; PEASE, T.K.; FAGANELI, J. Evaluation of Lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. **Organic Geochemistry**, v. 35 p. 1083-1093, 2004.

NAGAI, R. H.; FERREIRA, P. A. L.; MULKHERJEE, S.; MARTINS, M. V.; FIGUEIRA, R. C. L.; SOUSA, S. H. M.; MAHIQUES, M. M. Hydrodynamic controls on the distribution of surface sediments from the southeast South American continental shelf between 23 °S and 38 °S, **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 51–60, 2014.

NAGAOKA, D. Caracterização geoquímica orgânica em sedimentos presentes nos Pockmarks e Diápiros do talude sul do Brasil. **Dissertação** (Mestre em Ciências – Oceanografia Química) Programa de Pós-graduação em Oceanografia da Universidade de São Paulo, 155p, 2018.

NICKEL, J. C.; DI PRIMIO, R.; KALLMEYER, J.; HAMMER, Ø.; HORSFIELD, B.; STODDART, D.; BRUNSTAD, H.; MANGELSDORF, K. Tracing the origin of thermogenic hydrocarbon signals in pockmarks from the southwestern Barents Sea. **Organic Geochemistry**, v. 63, p. 73-84, 2013.

NISHIMURA, M. & BAKER, E.W. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 299-305, 1986.

ONDRÉAS, H.; OLU LE ROY, K.; FOUQUET, Y.; CHARLOU, J.L.; GAY, A.; DENNIELOU, B.; DONVAL, J.P.; FIFIS, A.; NADALIG, T.; COCHONAT, P.; CAUQUIL, E.; SIBUET, M. Integrated “in situ” study of a deep giant pockmark on the Gabon margin during the Zaiango and Biozaire projects. **Geo-Marine Letters**, v. 25, p. 281–292, 2005.

ORPHAN, V.J.; HOUSE, C.H.; HINRICHS, K.U.; MCKEEGAN, K.D.; DELONG, E.F. Methane-consuming archaea revealed by direct coupled isotopic and phylogenetic analysis. **Science**, v. 293, p. 484–487, 2001.

PAULL, C.; USSLER, W.; MAHER, N.; GREENE, H.G.; REHDER, G.; LORENSON, T.; LEE, H. Pockmarks off Big Sur, California. **Marine Geology**, v. 181, p. 323–335, 2002.

PAU, M., HAMMER, Ø. Sediment mapping and long-term monitoring of currents and sediment fluxes in pockmarks in the Oslofjord, Norway. **Marine Geology**, v. 346, p. 262-273, 2013.

PAU, M., GISLER, G., & HAMMER, Ø. Experimental investigation of the hydrodynamics in pockmarks using particle tracking velocimetry. **Geo-Marine Letters**, v. 34, p. 11-19, 2014.

PECKMANN, J. & THIEL, V. Carbon cycling at ancient methane-seeps. **Chemical Geology**, v. 205, p. 443–467, 2004.

PECKMANN, J.; REIMER, A.; LUTH, U.; HANSEN, B.T.; HEINICKE, C.; HOEFS, J.; REITNER, J. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the Northwestern Black Sea. **Marine Geology**, v. 177, p. 129–150, 2001.

PEREIRA, M.J. & MACEDO, J.M. A Bacia de Santos: Perspectivas de uma nova província petrolífera na plataforma continental sudeste brasileira. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 4, p. 3-11, 1990.

PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. United States, 1993.

PICKRILL, RA. Shallow seismic stratigraphy and pockmarks of a hydrothermally influenced lake, Lake Rotoiti, New Zealand. **Sedimentology**, v. 40, p. 813–828, 1993.

PILCHER, R. & ARGENT, J. Mega-pockmarks and linear pockmark trains on the West African continental margin. **Marine Geology**, v. 244, p. 15–32, 2007.

POWELL, T.G. Pristane/Phytane ratio as environmental indicator. **Nature**. v. 333, p. 604-604, 1988.

POYNTER, J. & EGLINTON, G. The biomarker concept – strengths and weaknesses, **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 339, p. 725–731, 1991.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CANTINI, C.; MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p. 48-62, 2002.

RITGER, S.; CARSON, B.; SUESS, E. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. **Geological Society of America Bulletin**, v. 98, p. 147–156, 1987.

ROMMERSKIRCHEN, F.; EGLINTON, G.; DUPONT, L.; GUNTER, U.; WENZEL, C.; RULLKOTTER, J. A north to south transect 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**, v. 4, p. 1101-1128, 2003.

ROUTH, J.; MEYERS, P.A.; GUSTAFSSON, O.; BASKARAN, M.; HALLBERG, R.; SCHOLDSTROM, A. Sedimentary geochemical record of human-induced environmental changes in the Lake Brunnsviken watershed, Sweden. **Limnology and Oceanography**, v. 49, p. 1560–1569, 2004.

SCHUBERT, C.J. & CALVERT, S.E. Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments: implications for nutrient utilization and organic matter composition. **Deep-Sea Research Part I**, v. 48, p. 789-810, 2001.

SCHULZ, H.D., ZABEL, M. Marine Geochemistry. Springer, Germany 455p, 2000.

SEGUEL, C.G.; MUDGE, S.M.; SALGADO, C.; TOLEDO, M. Tracing sewage in the marine environment: altered signatures in Concepcion Bay Chile. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4166-4174, 2001.

SERICANO, J. L. Quantitative determination of chlorinated hydrocarbons by gas chromatography/electron capture detection. Geochemical and Environmental Research Group, Standard Operating Procedures (SOP-9810), 21p, 1998.

SILVEIRA, I. C. A. D., SCHMIDT, A. C. K., CAMPOS, E. J. D., GODOI, S. S. D., IKEDA, Y. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira, **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 48, p. 171–183, 2000.

STADNITSKAIA, A.; MUYZER, T.G.; ABBAS, B.; COOLEN, M.J.L.; HOPMANS, E.C.; BAAS, M.; VAN WEERING, T.C.E.; IVANOV, M.K.; POLUDETkina, E.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Biomarker and 16S rDNA evidence for anaerobic oxidation of methane and related carbonate precipitation in deep-sea mud volcanoes of the Sorokin Trough, Black Sea. **Marine Geology**, v. 217, p. 67–96, 2005.

STOUT, S.A.; UHLER, R.M.; MCCARTHY, K.J. A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates. **Environmental Forensics**, v. 2, p. 87-98, 2001.

SUMIDA, P.Y.G.; YOSHINAGA, M.Y.; MADUREIRA, L.A.S.P.; HOVLAND, M. Seabed pockmarks associated with deep water corals off SE Brazilian continental slope, Santos Basin. **Marine Geology**, v. 207, p. 159-167, 2004.

USSLER, W.; PAULL, C.K.; BOUCHER, J.; FRIEDERICH, G.E.; THOMAS, D.J. Submarine pockmarks: a case study from Belfast Bay, Maine. **Marine Geology**, v. 202, p. 175-192, 2003.

VALENTINE, D.I. & REEBURGH, W.S. New perspectives on anaerobic methane oxidation. **Environmental Microbiology**, v. 2, p. 477–484, 2000.

VENKATESAN, M.I. & KAPLAN, R.I. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, p. 2135-2149, 1982

VOLKMAN, J.K.; EGLINTON, G.; CORNER, E.D.S.; FORSBERG, T.E.V. Long chains alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. **Phytochemistry**, v. 19, p. 2619-2622, 1980.

VOLKMAN, J.K. Lipid markers for marine organic matter. **Handbook of Environmental Chemistry**, v. 2 N, n. October 2005, p. 27-70, 2006.

VOLVOIKAR, S.P.; NAYAK, G.N.; MAZUMDAR, A.; PEKETI, A. Reconstruction of depositional environment of a tropical estuary and response of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and TOC/TN signatures to changing environmental conditions. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 139, p. 137-147, 2014.

WADE, T. I. & CANTILLO, Y. A. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbons residues. Chemistry workbook. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 77, Silver Spring, Maryland, 59p, 1994.

WAKEHAM, S.G.; SCHAFFNER, C.; GIGER, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – II Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 415-429, 1980.

WANG, X.; YANG, H.; GONG, P.; ZHAO, X.; WU, G.; TURNER, S.; YAO, T. One century sedimentary records os polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury and trace elements in the Qinghai Lake, Tibetan Plateau. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3065-3070, 2010.

WEIJERS, J.W.H.; SCHEFU, E.; KIM, J.H.; SINNINGHE DAMSTE, J.S.; SCHOUTEN, S. Constraints on the sources of branched tetraether membrane lipids in distal marine sediments. **Organic Geochemistry**, v. 72, p. 14-22, 2014.

WHITICAR, M.J.; FABER, E.; SCHOELL, M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation – isotope evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 693-709, 1986.

ZHOU, J.; WU, Y.; ZHANG, J.; KANG, Q.; LIU, Z. Carbon and nitrogen composition and stable isotopes as potential indicators of source and fate of organic matter in salt marsh of the Changjiang Estuary, China. **Chemosphere**, v. 65, p. 310-317, 2006.

ANEXOS

ANEXO 1

Resultados da análise granulométrica (%)

Testemunho 265			Testemunho 267			Testemunho 311			Testemunho 312					
Anos (AP)	%Areia	%Lama	Anos (AP)	%Areia	%Lama	Anos (AP)	%Areia	%Lama	Anos (AP)	%Areia	%Lama			
0	4.8	95.2	0	13.4	86.6	284	11.6	88.4	480	1.5	98.5			
910	4.2	95.8	882	6.3	93.7	568	12.8	87.2	840	2.7	97.3			
1820	3.7	96.3	1765	6.2	93.8	994	11.6	88.4	1200	2.7	97.3			
2730	3.9	96.1	2647	7.4	92.6	1562	16.7	83.3	1800	3.3	96.7			
3640	3.9	96.1	3531	7.6	92.4	2130	17.7	82.3	2280	2.6	97.4			
4550	3.9	96.1	4414	8.5	91.5	2699	18.4	81.6	2640	3.4	96.6			
5460	2.8	97.2	5297	8.7	91.3	3125	19.8	80.2	3120	2.5	97.5			
6370	3.7	96.3	6180	9.8	90.2	3693	19.9	80.1	3600	6.7	93.3			
7280	4.0	96.0	7063	11.1	88.9	4261	8.7	91.3	4080	4.5	95.5			
8190	3.6	96.4	7946	9.2	90.8	4829	23.7	76.3	4560	3.3	96.7			
9100	4.0	96.0	8828	9.9	90.1	5113	22.3	77.7	5040	4.6	95.4			
10010	3.6	96.4	9714	9.3	90.7				5520	2.2	97.8			
10920	5.0	95.0	10594	9.3	90.7				6000	4.2	95.8			
11830	5.3	94.7	11477	11.7	88.3				6240	7.1	92.9			
12740	5.8	94.2	12360	11.2	88.8				6720	6.5	93.5			
13650	12.0	88.0							7440	9.7	90.3			
14560	11.1	88.9												
15470	10.3	89.7												
16380	9.3	90.7												

Resultados de COT (%), NT (%), d13C e d15N

Testemunho#265					Testemunho#267				
Prof(cm)	%CorgTotal	%NTTotal	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$	Prof(cm)	%CorgTotal	%NTTotal	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
0	0.86	0.10	-20.61	4.88	0	0.07	0.10	-21.51	4.92
910	0.66	0.13	-20.44	5.79	882	0.70	0.12	-20.81	5.06
1820	0.45	0.12	-20.75	5.35	1765	0.64	0.10	-20.67	6.14
2730	0.54	0.08	-20.43	5.64	2647	0.62	0.11	-20.89	6.01
3640	0.80	0.10	-20.54	2.12	3531	0.56	0.10	-20.86	6.44
4550	0.83	0.10	-20.78	4.35	4414	0.59	0.09	-20.58	5.87
5460	0.63	0.08	-20.51	4.79	5297	0.45	0.08	-20.86	6.21
6370	0.50	0.07	-12.69	5.95	6180	0.40	0.07	-22.06	4.53
7280	0.54	0.08	-19.30	7.39	7063	0.50	0.05	-20.66	5.89
8190	0.21	0.08		5.77	7946	1.00	0.09		5.31
9100	0.71	0.07	-15.60	5.44	8828	0.36	0.04	-21.35	4.20
10010	0.67	0.07		6.26	9714	1.38	0.08		4.79
10920	0.68	0.11	-20.72	5.89	10594	0.47	0.08	-21.35	6.00
11830	0.68	0.11		5.57	11477	0.53	0.06	-21.51	4.92
12740	0.53	0.06		6.25	12360	0.42	0.06	-21.90	6.19
13650	0.66	0.10	-20.60	6.03					
14560	0.41	0.10	-21.53	5.70					
15470	0.42	0.07	-20.38	5.21					
16380	0.43	0.09	-20.39	5.58					

Testemunho#312					Testemunho#311				
Prof(cm)	%CorgTotal	%NTTotal	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$	Prof(cm)	%CorgTotal	%NTTotal	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
480	1.23	0.13	-20.64	7.61	284	0.91	0.10	-21.00	8.20
840	0.94	0.11	-20.59	8.24	568	1.23	0.09	-21.07	8.48
1200	0.87	0.11	-20.12	8.46	994	1.10	0.08	-21.23	7.71
1800	0.84	0.10	-20.60	8.68	1562	0.88	0.08	-20.96	8.07
2280	0.85	0.10	-20.45	8.08	2130	0.81	0.08	-21.28	8.33
2640	0.90	0.10	-19.57	8.44	2699	0.97	0.07	-20.94	8.67
3120	0.71	0.09	-20.58	8.03	3125	0.70	0.07	-21.24	8.25
3600	0.81	0.11	-20.39	8.38	3693	0.60	0.07	-21.38	9.53
4080	0.72	0.08	-20.69	9.31	4261	0.83	0.06	-21.36	9.04
4560	0.70	0.07	-20.67	8.88	4829	0.56	0.07	-21.35	8.57
5040	0.66	0.07	-20.83	9.31	5113	0.64	0.07	-21.41	8.74
5520	0.79	0.08	-20.86	8.40					
6000	0.69	0.07	-20.43	8.08					
6240	0.70	0.07	-20.49	7.77					
6720	0.61	0.06	-20.46	8.40					
7440	0.65	0.06	-20.57	9.01					

Resultados das análises dos hidrocarbonetos alifáticos no Testemunho #265 (resultados de concentração em ng g⁻¹)

Anos (AP)	0	910	1820	2730	3640	4550	5460	6370	7280	8190	9100	10010	10920	11830	12740	13650	14560	15470	16380
n-C13	3.75	3.11	4.36	4.91	11.46	8.93	11.43	6.17	7.84	6.13	2.60	8.66	n.a	6.61	5.32	8.66	11.61	8.26	7.54
n-C14	<LDM	<LDM	<LDM	1.31	<LDM	<LDM	<LDM	1.21	9.90	11.78	1.51	21.25	n.a	3.84	<LDM	3.69	53.79	28.97	65.15
n-C15	24.53	20.84	19.73	29.53	8.14	12.35	6.83	5.41	8.99	4.80	2.78	9.62	n.a	8.20	4.53	8.03	8.58	6.43	5.57
n-C16	2.54	<LDM	<LDM	1.16	1.11	9.98	<LDM	<LDM	12.32	1.83	<LDM	6.77	n.a	3.31	<LDM	5.92	12.47	8.21	5.64
n-C17	9.87	7.30	6.91	9.69	6.03	17.11	5.67	3.89	14.15	3.67	2.76	7.54	n.a	5.09	3.70	7.35	7.69	8.15	5.08
Pristano	4.49	2.32	3.10	3.24	2.13	9.21	2.36	1.08	4.84	1.41	<LDM	4.18	n.a	1.39	0.96	2.73	6.29	3.02	1.38
n-C18	4.09	3.05	2.56	2.95	4.08	16.50	4.46	2.15	7.21	2.66	1.92	4.26	n.a	2.70	2.78	6.27	6.56	8.92	3.60
Fitano	2.08	1.28	1.47	1.17	1.84	6.09	1.83	<LDM	2.75	1.18	<LDM	1.88	n.a	<LDM	1.03	3.04	4.52	2.02	<LDM
n-C19	3.64	3.55	1.97	2.87	3.06	5.65	2.50	1.67	2.90	1.86	1.51	2.33	n.a	1.55	1.53	2.92	2.24	2.34	2.35
n-C20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	n.a	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C21	3.61	3.69	3.12	3.19	3.32	2.97	2.09	2.03	2.50	3.15	1.57	2.81	n.a	2.15	2.01	2.57	2.54	2.06	2.12
n-C22	4.26	4.26	3.72	5.07	4.67	5.16	3.91	2.65	4.27	3.84	1.85	3.72	n.a	2.22	1.74	3.35	3.82	5.27	3.48
n-C23	7.26	6.03	4.93	7.34	3.93	4.67	2.50	2.87	5.07	4.37	2.01	5.57	n.a	3.08	2.28	4.17	4.61	6.43	4.49
n-C24	7.73	6.20	5.72	8.20	3.69	3.20	2.32	2.65	4.25	4.36	1.89	4.24	n.a	4.46	2.69	4.09	4.01	6.64	4.83
n-C25	9.64	7.53	6.56	8.72	4.98	6.23	3.51	3.83	4.38	5.86	2.79	4.54	n.a	5.80	4.00	5.59	3.67	4.63	4.80
n-C26	4.36	2.45	1.79	2.79	1.62	1.66	<LDM	<LDM	1.04	3.42	<LDM	1.92	n.a	2.40	2.46	2.15	1.32	1.64	2.36
n-C27	10.11	9.07	5.39	6.75	8.73	7.80	5.50	5.80	6.65	9.25	4.43	6.91	n.a	6.29	7.27	6.94	5.85	5.12	6.71
n-C28	8.50	6.01	4.31	5.03	5.43	5.51	2.91	3.35	3.13	4.58	2.84	3.64	n.a	3.42	5.06	3.21	3.20	3.04	4.70
n-C29	22.78	21.18	11.57	16.64	18.94	21.07	12.84	14.78	15.07	21.37	7.46	14.20	n.a	13.32	12.01	15.53	11.83	9.45	11.69
n-C30	11.51	8.50	5.72	6.58	5.79	32.88	<LDM	1.72	1.00	3.52	<LDM	0.82	n.a	1.84	2.27	1.15	<LDM	<LDM	1.06
n-C31	30.63	32.65	20.27	24.52	29.00	31.70	21.48	22.94	25.00	31.69	13.28	21.50	n.a	20.32	16.74	22.35	17.19	14.65	19.44
n-C32	54.39	53.90	28.47	42.10	29.27	67.00	17.41	12.38	13.68	14.10	8.00	7.39	n.a	17.41	11.20	10.78	8.05	5.94	9.66
n-C33	24.34	27.23	15.42	20.61	22.13	28.82	17.30	16.25	17.84	24.41	11.19	14.51	n.a	15.03	13.52	17.30	10.97	10.15	12.55
n-C34	8.39	7.89	2.84	3.45	4.48	13.57	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	n.a	1.05	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C35	13.63	12.94	7.75	7.86	9.99	10.49	5.36	5.77	6.02	6.96	4.23	4.03	n.a	4.89	3.89	5.01	2.94	2.78	4.77
Σ n-alcenos	276.12	250.99	167.68	225.69	193.81	328.55	132.22	118.59	180.80	176.20	74.62	162.30	n.c.	136.36	107.00	152.78	193.77	154.11	188.97
n-C ₁₃₊₁₅₊₁₇	38.15	31.26	30.99	44.13	25.63	38.39	23.92	15.47	30.97	14.60	8.14	25.82	0.00	19.90	13.55	24.04	27.88	22.83	18.19
n-C ₂₉₊₃₁₊₃₃	77.74	81.07	47.26	61.77	70.07	81.58	51.63	53.96	57.91	77.47	31.94	50.22	n.c.	48.67	42.27	55.18	39.99	34.25	43.68
IA	0.57	0.61	0.64	0.60	0.60	0.60	0.63	0.61	0.62	0.60	0.64	0.60	n.c.	0.60	0.58	0.59	0.59	0.61	0.62
Pris/Fit	2.15	1.81	2.11	2.77	1.16	1.51	1.29	n.c.	1.76	1.19	n.c.	2.22	n.c.	n.c.	0.94	0.90	1.39	1.50	n.c.

Resultados das análises dos n-álcoois no Testemunho #265 (resultados de concentração em ng g⁻¹)

Anos (AP)	0	910	1820	2730	3640	4550	5460	6370	7280	8190	9100	10010	10920	11830	12740	13650	14560	15470	16380
n-C12 OH	8.48	3.73	2.68	2.63	3.75	9.40	2.11	2.68	6.68	4.50	2.72	4.46	4.4	5.44	5.00	9.32	1.43	7.70	2.98
n-C13 OH	6.34	1.66	1.26	1.31	1.08	2.20	1.05	1.02	0.88	0.77	1.15	1.73	1.6	1.88	1.74	2.24	1.46	2.02	1.41
n-C14 OH	10.25	11.21	5.13	4.85	5.97	28.85	7.42	4.73	7.19	4.66	3.41	9.57	5.3	6.47	6.09	12.97	6.51	40.97	5.67
n-C15 OH	3.04	1.77	1.35	1.53	2.22	4.24	1.68	1.00	1.29	0.83	1.11	1.19	2.4	2.79	2.59	2.85	2.29	2.90	2.80
n-C16 OH	31.94	14.64	16.63	32.13	25.55	208.26	46.74	18.43	172.19	27.54	12.80	65.52	20.3	16.13	24.21	71.58	27.63	100.27	14.25
n-C17 OH	<LDM	1.29	0.99	1.38	1.85	2.75	1.50	0.95	1.45	1.10	0.90	1.32	1.7	1.96	1.13	1.60	1.42	2.38	1.50
n-C18 OH	15.46	11.59	11.00	13.99	19.68	33.92	19.16	9.14	18.32	12.98	8.26	19.37	11.0	12.94	8.38	18.17	11.37	14.55	9.35
n-C19 OH	1.39	1.88	0.98	1.19	2.05	2.38	1.64	1.17	1.48	0.86	<LDM	1.01	1.1	1.37	0.95	1.30	1.26	0.95	1.28
n-C20 OH	13.17	17.20	9.51	12.09	17.57	15.60	11.75	8.30	10.22	9.28	5.51	7.68	7.2	8.41	5.97	7.88	7.09	5.16	6.64
n-C21 OH	4.42	5.64	3.36	4.72	5.32	4.50	3.82	3.25	4.11	4.08	1.90	3.23	2.9	3.10	2.50	3.39	2.95	2.41	3.05
n-C22 OH	79.64	68.79	66.20	36.04	43.45	37.71	29.44	33.12	31.38	25.98	15.94	18.36	23.8	27.83	19.83	28.77	19.98	13.86	19.73
n-C23 OH	6.84	8.00	5.28	6.67	6.83	6.35	4.74	5.19	5.85	4.88	3.38	4.05	5.7	6.33	5.01	6.58	4.52	3.37	4.73
n-C24 OH	16.44	20.17	12.85	16.39	16.84	15.64	11.43	14.11	14.26	11.85	7.85	9.05	18.0	18.76	14.43	19.50	11.05	10.10	11.68
n-C25 OH	1.73	0.90	0.44	2.38	0.61	1.46	0.34	1.03	0.79	0.39	1.05	1.82	0.4	0.84	0.33	0.36	0.60	0.44	0.58
n-C26 OH	4.75	2.36	3.84	5.63	1.67	1.70	3.69	2.99	3.88	3.76	2.76	3.49	3.6	3.55	2.85	4.32	3.69	2.63	3.16
n-C27 OH	6.53	8.80	6.19	6.90	7.06	6.49	5.26	6.90	6.77	6.26	4.17	5.41	6.9	6.88	5.65	7.60	6.18	4.19	5.86
n-C28 OH	43.96	56.19	37.22	44.35	45.44	52.26	33.92	43.03	45.27	37.56	27.33	30.68	45.8	43.78	35.04	50.71	34.53	25.40	35.43
n-C29 OH	1.54	2.64	<LDM	2.09	1.36	3.24	0.76	<LDM	<LDM	1.55	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1.22	<LDM	<LDM	<LDM
n-C30 OH	74.62	87.66	63.73	67.63	77.07	117.73	53.85	69.45	64.43	52.72	43.31	43.16	70.9	63.20	54.87	74.39	46.45	32.98	50.18
Σ n-álcoois	330.53	326.13	248.65	263.89	285.36	554.67	240.32	226.50	396.43	211.56	143.55	231.13	232.97	231.65	196.57	324.74	190.42	272.29	180.28

Resultados das análises dos hidrocarbonetos alifáticos no Testemunho #267 (resultados de concentração em ng g⁻¹)

Anos (AP)	0	882	1765	2647	3531	4414	5297	6180	7063	7946	8828	9714	10594	11477	12360
n-C13	12.84	13.00	13.09	21.10	13.07	6.36	10.48	20.63	6.87	7.11	5.55	6.17	5.9	6.08	4.78
n-C14	15.40	<LDM	46.07	28.51	11.47	2.22	18.07	14.54	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	45.8	43.90	45.56
n-C15	9.28	13.41	9.15	29.62	13.92	4.28	10.14	19.82	5.00	5.53	8.60	6.50	3.5	4.97	3.95
n-C16	<LDM	2.58	<LDM	31.12	7.91	<LDM	<LDM	53.72	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	12.03	9.11
n-C17	12.55	17.70	16.25	53.52	23.12	7.60	7.55	30.07	5.51	3.25	6.45	6.72	5.1	7.04	5.09
Pristano	14.05	18.59	15.87	54.23	19.77	6.56	14.89	33.28	5.46	2.83	10.95	5.76	2.4	<LDM	2.45
n-C18	11.82	15.18	20.54	58.52	37.49	8.41	7.28	28.68	3.98	1.68	3.34	3.79	4.1	7.66	4.75
Fitano	12.27	11.84	13.12	40.80	13.12	4.52	12.99	29.16	4.27	1.77	10.02	5.37	1.2	<LDM	1.49
n-C19	7.28	4.38	7.70	11.30	6.77	2.32	3.64	12.86	2.34	1.31	1.79	1.96	1.8	1.69	1.66
n-C20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1.26	1.51
n-C21	3.83	3.47	2.26	3.74	2.72	<LDM	2.84	2.03	1.10	<LDM	<LDM	1.33	<LDM	2.39	1.32
n-C22	7.41	3.08	5.33	11.71	5.61	1.96	4.34	1.11	2.04	<LDM	1.78	2.02	1.6	2.66	2.45
n-C23	4.51	1.69	4.44	6.17	2.70	<LDM	3.14	1.16	1.66	1.47	1.77	2.55	1.9	3.17	2.70
n-C24	7.43	3.24	6.96	5.48	3.24	1.39	5.83	15.49	3.13	3.90	4.38	5.09	1.9	3.14	1.77
n-C25	5.48	3.29	6.57	7.91	6.04	<LDM	3.17	1.28	3.71	3.27	3.21	4.56	2.7	5.47	4.52
n-C26	4.87	5.30	6.77	8.47	8.25	1.53	3.33	1.22	3.23	3.47	2.96	4.71	2.1	4.87	3.58
n-C27	8.47	9.29	9.91	13.34	13.32	3.49	6.50	4.03	8.26	6.61	5.61	8.51	7.2	7.04	5.91
n-C28	7.56	7.28	8.29	12.38	12.22	3.32	5.15	2.94	5.99	4.69	3.71	6.17	4.2	3.42	2.10
n-C29	20.39	23.79	17.85	25.10	20.25	8.52	12.32	12.13	15.16	12.21	11.21	17.90	14.4	12.13	10.59
n-C30	7.97	7.23	9.97	11.85	10.78	2.94	4.59	4.40	4.95	4.20	2.90	5.13	3.7	3.44	2.64
n-C31	23.05	28.17	23.48	30.76	20.34	11.62	15.23	14.51	19.66	15.77	13.39	22.13	18.8	14.25	13.93
n-C32	8.08	20.34	6.69	12.44	7.10	3.14	3.75	3.92	3.30	2.80	2.00	3.27	2.2	2.59	2.04
n-C33	15.45	17.26	14.05	19.08	10.81	7.77	8.96	10.17	11.69	9.71	7.34	13.53	12.1	8.99	8.99
n-C34	4.67	9.08	3.74	5.06	3.86	2.56	2.95	2.35	2.17	2.61	1.16	4.00	1.4	2.48	2.12
n-C35	8.52	14.83	8.80	10.86	6.79	5.43	4.75	6.42	5.19	6.36	4.80	7.36	5.7	2.67	2.71
Σ n-alcenos	233.17	254.03	276.91	513.08	280.67	95.94	171.88	325.94	124.66	100.53	112.90	144.53	149.69	163.34	147.73
n-C ₁₃₊₁₅₊₁₇	34.67	44.11	38.49	104.24	50.12	18.24	28.17	70.52	17.39	15.88	20.59	19.39	14.49	18.09	13.83
n-C ₂₉₊₃₁₊₃₃	58.89	69.22	55.39	74.94	51.39	27.91	36.50	36.81	46.51	37.68	31.93	53.56	45.25	35.37	33.51
IA	0.53	0.54	0.57	0.55	0.50	0.58	0.55	0.54	0.56	0.56	0.54	0.55	0.57	0.54	0.57
Pris/Fit	1.14	1.57	1.21	1.33	1.51	1.45	1.15	1.14	1.28	1.59	1.09	1.07	1.98	n.c.	1.65

Resultados das análises dos n-álcoois no Testemunho #267 (resultados de concentração em ng g⁻¹)

Anos (AP)	0	882	1765	2647	3531	4414	5297	6180	7063	7946	8828	9714	10594	11477	12360
n-C12 OH	4.98	109.32	3.63	43.30	7.67	3.22	4.53	35.22	4.52	2.57	1.14	2.60	3.0	4.40	2.45
n-C13 OH	3.41	3.90	2.76	9.49	7.68	6.17	<LDM	6.93	<LDM	10.37	4.60	<LDM	3.0	2.85	3.71
n-C14 OH	7.28	72.12	12.50	77.55	32.27	6.97	4.82	31.83	4.96	5.86	5.64	4.62	4.6	16.65	12.74
n-C15 OH	2.67	2.16	0.84	5.82	2.16	1.03	1.32	7.00	0.43	3.32	3.24	1.96	2.1	1.67	3.14
n-C16 OH	27.71	51.39	81.94	49.17	38.37	42.27	32.80	46.03	43.80	29.39	16.88	12.43	13.7	46.45	31.60
n-C17 OH	5.50	9.38	10.27	16.06	13.44	7.89	5.44	8.23	4.17	5.57	4.50	6.92	5.7	6.68	6.56
n-C18 OH	33.61	20.57	28.54	63.32	29.01	16.81	30.25	52.01	10.23	19.39	9.48	8.73	6.5	10.80	9.27
n-C19 OH	2.43	1.39	2.00	3.20	1.06	0.77	1.08	2.32	0.65	1.53	1.21	0.97	0.9	<LDM	<LDM
n-C20 OH	23.47	12.95	18.00	14.83	10.76	6.44	15.03	4.62	5.98	14.65	10.62	9.77	7.1	6.21	5.39
n-C21 OH	3.85	3.65	3.51	3.87	2.35	1.55	2.66	1.80	2.30	8.75	2.12	<LDM	1.3	1.06	1.50
n-C22 OH	29.29	25.29	25.89	24.23	15.13	11.00	21.87	12.65	18.20	28.89	23.38	23.50	18.6	14.37	12.15
n-C23 OH	4.10	4.66	4.13	3.36	2.33	1.93	2.49	2.72	3.56	<LDM	6.29	<LDM	3.6	3.37	3.33
n-C24 OH	14.86	16.34	13.95	12.82	8.68	6.26	10.73	10.35	14.19	30.66	25.02	20.33	17.2	13.72	12.78
n-C25 OH	2.38	2.67	3.54	1.94	3.39	3.45	<LDM	0.93	<LDM	<LDM	<LDM	1.51	<LDM	<LDM	<LDM
n-C26 OH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	4.38	4.41	<LDM	3.95	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C27 OH	7.33	12.39	9.40	6.08	<LDM	2.57	3.45	5.01	5.03	14.18	11.01	9.76	8.2	6.36	5.69
n-C28 OH	29.04	37.31	29.87	18.97	16.11	13.17	22.91	28.96	39.39	98.31	78.65	52.15	43.5	36.11	31.07
n-C29 OH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2.66	6.91	<LDM	<LDM	5.61	<LDM
n-C30 OH	80.04	86.94	66.96	41.53	25.10	23.26	30.43	49.61	48.94	201.30	136.86	99.79	69.6	60.39	53.63
Σ n-álcoois	281.95	472.43	317.74	395.54	219.89	159.18	189.82	310.15	206.33	477.41	347.56	255.04	208.59	236.69	195.02

Resultados das análises dos hidrocarbonetos alifáticos no Testemunho #311 (resultados de concentração em ng g⁻¹)

Anos (AP)	284	568	994	1562	2130	2699	3125	3693	4261	4829	5113
n-C13	12.07	7.76	2.07	11.92	<LDM	9.99	6.33	10.80	7.96	9.42	5.78
n-C14	19.08	6.00	23.17	7.70	8.76	7.52	1.61	8.71	7.61	8.13	<LDM
n-C15	61.90	14.65	55.35	19.23	32.19	11.02	7.44	9.60	7.49	5.97	<LDM
n-C16	27.50	17.44	20.26	13.37	14.18	16.08	5.01	9.86	5.59	11.72	2.91
n-C17	27.73	18.96	26.54	15.13	17.44	19.28	9.33	11.18	8.53	14.56	6.27
Pristano	20.10	11.96	12.91	7.44	6.27	9.67	2.38	3.23	1.64	4.32	0.93
n-C18	69.16	39.04	50.39	41.06	49.47	53.02	19.76	24.30	14.92	26.67	9.19
Fitano	21.94	<LDM	12.72	9.77	8.61	12.79	3.20	3.09	1.39	4.17	<LDM
n-C19	17.47	9.54	10.14	9.33	10.76	11.47	4.70	6.03	3.76	7.15	2.34
n-C20	12.98	3.04	6.19	3.32	4.00	4.89	1.04	2.29	<LDM	2.07	<LDM
n-C21	16.84	8.40	10.51	6.87	9.39	8.15	4.85	5.48	4.78	5.37	2.85
n-C22	19.00	6.83	12.05	7.20	10.35	9.37	5.39	6.49	3.39	5.62	2.05
n-C23	21.78	7.46	14.83	8.36	<LDM	10.81	7.68	8.99	5.27	5.87	2.60
n-C24	13.79	<LDM	17.45	2.90	6.59	5.49	3.48	5.99	0.96	1.04	<LDM
n-C25	8.99	2.37	28.59	11.26	15.15	11.49	5.59	8.31	4.55	4.71	<LDM
n-C26	5.06	6.28	13.79	6.09	10.26	6.28	2.32	1.21	1.78	2.14	<LDM
n-C27	11.35	7.04	15.24	7.16	12.42	7.87	5.95	4.69	7.34	6.72	3.06
n-C28	7.73	6.83	11.60	2.51	7.34	3.49	3.75	1.67	4.91	2.87	<LDM
n-C29	32.76	32.69	36.82	24.06	23.79	18.91	21.80	17.83	17.81	20.89	14.19
n-C30	11.17	11.94	15.54	3.86	6.52	3.20	2.81	1.16	4.14	2.21	<LDM
n-C31	50.75	44.06	49.09	37.87	34.43	30.37	31.72	28.28	24.75	30.61	21.96
n-C32	22.89	24.67	18.88	3.78	3.50	1.51	1.21	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C33	36.02	16.94	32.80	25.74	24.16	19.92	21.03	18.64	4.03	20.77	17.25
n-C34	1.87	15.16	12.00	5.26	<LDM	5.43	3.77	3.06	3.03	3.14	3.33
n-C35	19.85	18.85	17.60	7.32	8.20	7.55	5.03	4.12	5.16	6.71	6.07
Σ n-alcanos	569.78	337.90	526.51	298.51	323.77	305.57	187.18	205.00	150.78	212.85	100.79
n-C ₁₃₊₁₅₊₁₇	101.70	41.36	83.96	46.28	49.63	40.29	23.10	31.58	23.98	29.95	12.05
n-C ₂₉₊₃₁₊₃₃	119.53	93.69	118.71	87.67	82.39	69.19	74.55	64.75	46.59	72.27	53.41
IA	0.61	0.57	0.57	0.61	0.59	0.62	0.59	0.61	0.58	0.59	0.61
Pris/Fit	0.92	n.c.	1.01	0.76	0.73	0.76	0.74	1.04	1.18	1.03	n.c.

Resultados das análises dos n-álcoois no Testemunho #311 (resultados de concentração em ng g⁻¹)

Anos (AP)	284	568	994	1562	2130	2699	3125	3693	4261	4829	5113
n-C12 OH	10.42	<LDM	1.26	<LDM	0.93	1.90	1.82	2.69	1.06	1.91	2.89
n-C13 OH	3.61	4.48	3.69	3.27	2.40	6.27	3.91	4.96	4.70	3.60	72.57
n-C14 OH	10.94	4.12	8.66	7.44	6.29	6.51	7.17	6.83	5.11	9.39	6.98
n-C15 OH	2.83	<LDM	3.22	4.16	4.06	3.88	3.71	3.39	2.93	1.88	4.14
n-C16 OH	65.93	17.00	21.34	17.54	15.59	27.47	23.17	29.69	16.31	60.68	11.03
n-C17 OH	<LDM	<LDM	7.17	7.07	6.82	7.40	5.92	5.67	4.55	4.68	5.22
n-C18 OH	27.26	14.28	17.07	13.96	12.95	14.99	13.65	18.33	9.03	17.67	8.98
n-C19 OH	3.14	<LDM	1.91	1.28	1.39	1.55	1.34	1.42	1.13	1.25	1.37
n-C20 OH	26.32	19.20	20.12	14.30	12.62	14.72	12.66	13.54	11.07	10.44	12.02
n-C21 OH	1.57	<LDM	1.98	3.15	2.49	2.71	2.27	2.01	1.96	2.51	2.24
n-C22 OH	50.18	52.33	43.89	32.68	27.19	28.23	28.67	28.88	23.51	22.95	25.15
n-C23 OH	1.69	12.27	1.61	1.78	0.87	1.36	7.16	1.76	6.17	1.52	0.53
n-C24 OH	33.44	36.78	36.89	32.07	27.46	30.50	28.55	31.42	25.14	24.10	27.02
n-C25 OH	3.25	<LDM	1.74	1.81	0.93	1.73	<LDM	1.29	<LDM	<LDM	1.17
n-C26 OH	2.13	<LDM	2.27	<LDM	1.04	<LDM	1.34	1.04	<LDM	1.52	1.24
n-C27 OH	14.28	31.07	16.60	14.31	12.76	14.42	14.32	14.02	12.11	14.42	12.39
n-C28 OH	92.69	121.68	109.57	109.98	88.30	99.73	93.97	97.72	78.94	86.57	82.57
n-C29 OH	4.44	36.98	14.82	11.18	4.12	13.10	6.33	<LDM	3.46	<LDM	7.25
n-C30 OH	250.49	275.74	266.81	232.03	187.98	211.68	192.33	199.27	142.39	160.38	166.59
Σ n-álcoois	604.61	625.92	580.61	508.01	416.19	488.13	448.28	463.92	349.58	425.45	451.37

Resultados das análises dos hidrocarbonetos alifáticos no Testemunho #312 (resultados de concentração em ng g⁻¹)

Anos (AP)	480	840	1200	1800	2280	2640	3120	3600	4080	4560	5040	5520	6000	6240	6720	7440
n-C13	4.29	2.51	4.94	n.a.	<LDM	2.52	2.43	<LDM	<LDM	1.77	3.53	<LDM	<LDM	2.64	<LDM	<LDM
n-C14	7.26	6.71	12.47	n.a.	<LDM	3.55	2.22	<LDM	2.75	1.56	4.35	<LDM	<LDM	3.90	0.94	1.14
n-C15	10.38	26.33	70.90	n.a.	4.00	3.74	1.81	<LDM	2.44	<LDM	2.73	<LDM	<LDM	4.21	1.42	<LDM
n-C16	16.11	19.07	24.80	n.a.	4.75	6.11	1.18	1.09	<LDM	<LDM	1.80	<LDM	2.2	5.32	2.80	<LDM
n-C17	21.10	23.10	26.22	n.a.	5.60	7.79	2.76	2.20	3.19	2.52	4.52	4.82	4.8	7.49	7.49	2.73
Pristano	12.86	12.24	16.10	n.a.	1.12	2.32	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5.29	1.54	<LDM
n-C18	57.05	68.89	74.26	n.a.	12.68	16.29	4.44	3.97	4.84	4.51	9.77	11.85	10.8	17.37	19.65	6.41
Fitano	16.04	17.87	35.75	n.a.	1.85	3.40	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7.14	3.09	<LDM
n-C19	11.91	18.09	16.86	n.a.	3.77	3.99	1.50	1.43	1.69	1.35	2.70	2.83	3.0	4.30	4.82	1.66
n-C20	7.07	13.57	16.42	n.a.	1.99	2.05	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1.04	<LDM	2.3	3.52	3.17	<LDM
n-C21	12.27	20.41	27.35	n.a.	5.29	5.53	3.46	3.52	2.62	3.32	3.75	4.48	4.4	7.53	6.95	2.41
n-C22	11.25	21.93	30.24	n.a.	5.90	4.73	2.55	2.20	2.91	3.13	3.84	4.60	4.7	13.21	12.12	2.48
n-C23	11.34	17.50	26.06	n.a.	<LDM	6.36	3.90	2.72	3.95	4.14	5.16	5.91	6.9	15.41	16.77	3.58
n-C24	7.15	11.37	28.10	n.a.	3.66	3.55	2.90	1.76	1.63	3.34	3.12	2.68	6.2	16.37	17.92	5.09
n-C25	11.92	11.10	32.11	n.a.	5.40	7.66	4.88	4.39	5.56	5.42	7.37	6.87	9.6	13.53	15.13	7.82
n-C26	12.18	6.44	14.70	n.a.	4.24	8.61	3.11	2.00	3.88	4.59	6.59	3.77	8.0	7.85	9.09	8.35
n-C27	19.78	11.05	9.92	n.a.	11.31	14.67	10.06	7.81	10.77	12.49	15.70	14.16	17.6	11.64	11.69	14.09
n-C28	12.69	6.85	4.72	n.a.	6.31	10.60	4.80	3.96	5.32	6.18	8.85	5.79	9.3	4.64	5.98	9.68
n-C29	44.74	29.00	22.48	n.a.	31.89	30.04	27.65	20.70	30.18	<LDM	41.08	42.47	<LDM	27.63	23.66	28.40
n-C30	16.41	6.42	3.56	n.a.	4.57	9.70	4.47	3.41	4.76	5.91	9.39	6.15	8.4	5.94	5.96	8.55
n-C31	58.40	39.43	29.01	n.a.	42.23	34.35	37.44	26.01	38.16	<LDM	50.98	54.90	51.3	36.49	29.68	32.24
n-C32	28.66	11.01	5.97	n.a.	4.42	8.01	4.75	3.72	3.52	3.89	6.08	5.24	5.3	4.14	4.18	5.37
n-C33	39.56	26.14	18.66	n.a.	24.41	19.37	21.24	14.18	22.24	23.46	25.65	31.50	26.7	2.24	2.83	15.83
n-C34	14.14	6.61	3.86	n.a.	4.37	4.30	3.57	3.30	3.89	4.27	4.22	3.92	4.0	2.80	4.05	3.51
n-C35	21.59	11.28	5.61	n.a.	<LDM	5.58	5.03	3.57	5.32	6.34	7.41	6.02	6.5	3.40	3.83	3.19
Σ n-alcanos	486.14	444.92	561.05	n.a.	189.76	224.81	156.17	111.93	159.59	98.20	229.63	217.97	192.24	234.00	214.77	162.52
n-C ₁₃₊₁₅₊₁₇	35.76	51.93	102.05	0.00	9.60	14.05	7.00	2.20	5.62	4.29	10.78	4.82	4.76	14.35	8.91	2.73
n-C ₂₉₊₃₁₊₃₃	142.70	94.58	70.14	n.a.	98.53	83.75	86.33	60.89	90.58	23.46	117.72	128.88	78.04	66.36	56.16	76.48
IA	0.57	0.58	0.56	n.a.	0.57	0.53	0.58	0.56	0.56	n.c.	0.55	0.56	n.c.	0.57	0.56	0.53
Pris/Fit	0.80	0.69	0.45	n.a.	0.60	0.68	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.74	0.50	n.c.

Resultados das análises dos n-álcoois no Testemunho #312 (resultados de concentração em ng g⁻¹)

Anos (AP)	840	1200	1800	2280	2640	3120	3600	4080	4560	5040	5520	6000	6240	6720	7440
n-C12 OH	4.26	23.39	6.99	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C13 OH	1.96	5.01	7.14	<LDM	4.69	<LDM	3.14	4.17	<LDM	3.21	2.47	<LDM	<LDM	1.62	1.66
n-C14 OH	4.57	6.00	8.70	2.12	3.69	1.68	1.53	1.46	1.28	1.84	1.88	1.35	0.99	1.79	<LDM
n-C15 OH	1.27	1.73	2.10	0.79	0.87	0.65	<LDM	0.86	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1.00	<LDM
n-C16 OH	45.41	70.45	56.89	10.58	27.13	7.62	8.87	7.31	8.07	8.08	7.77	8.28	8.46	14.90	3.62
n-C17 OH	4.94	5.40	<LDM	<LDM	4.70	4.87	5.05	4.68	<LDM	6.01	<LDM	5.21	<LDM	5.47	<LDM
n-C18 OH	23.56	30.29	28.43	11.14	13.29	8.37	6.83	7.65	8.38	8.58	9.44	9.46	7.85	9.58	4.28
n-C19 OH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C20 OH	18.21	20.53	18.85	18.71	14.28	14.36	10.45	11.98	12.25	14.14	14.99	13.09	8.13	7.18	4.66
n-C21 OH	1.14	<LDM	<LDM	1.21	<LDM	0.67	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C22 OH	37.43	30.50	27.11	40.60	31.65	32.95	28.24	28.33	30.53	31.05	32.20	29.82	16.97	12.77	9.90
n-C23 OH	1.29	6.12	5.82	8.59	8.18	6.75	5.80	5.85	6.67	6.51	6.91	6.94	4.78	6.62	1.45
n-C24 OH	22.95	18.57	17.62	24.67	21.01	20.67	17.75	17.84	20.17	19.28	20.72	19.66	12.60	9.87	7.78
n-C25 OH	1.93	<LDM	<LDM	1.51	3.17	2.04	<LDM	<LDM	1.09	<LDM	<LDM	1.92	<LDM	<LDM	<LDM
n-C26 OH	1.13	<LDM	<LDM	<LDM	2.31	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C27 OH	10.63	10.01	7.39	10.21	13.19	8.96	7.90	8.21	9.64	8.46	9.41	9.69	7.08	5.72	4.42
n-C28 OH	54.72	43.47	44.80	58.18	50.44	50.14	43.74	45.41	52.20	48.39	54.49	59.75	39.95	34.99	23.18
n-C29 OH	6.96	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
n-C30 OH	121.53	85.69	67.70	100.95	71.89	84.94	78.74	74.67	82.75	71.27	81.67	96.07	65.00	54.13	41.26
Σ n-álcoois	363.88	357.17	299.54	289.25	270.49	244.66	218.04	218.42	233.03	226.82	241.95	261.22	171.80	165.65	102.21