



C A P Í T U L O 2

GEOQUÍMICA DO SOLIMÕES

<https://doi.org/10.22533/at.ed.625122504112>

Thairine Lima dos Santos

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LAGEQUIM/LADETEC,
Avenida Horácio Macedo, 1281, 21941-598, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LAGEQUIM/LADETEC,
Avenida Horácio Macedo, 1281, 21941-598, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO: O presente trabalho teve como objetivo geral identificar e quantificar os compostos (fração de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos) presentes nas amostras de sedimento do Lago Coari no rio Solimões e correlacionar os resultados obtidos com as possíveis fontes. E correlacionar a distribuição geocronológica dos compostos identificados com as transformações ocorridas na região devido a exploração petrolífera que teve início na década de 80. Foi coletado um testemunho sedimentar na entrada do Lago Coari. Esse testemunho foi fatiado e armazenado a -20°C. As amostras foram extraídas em ultrassom e os extratos obtidos foram fracionados por cromatografia líquida em coluna de vidro recheada com sílica previamente ativada. Recolheram-se frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares. As duas primeiras frações foram perfiladas por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a detector por ionização em chama (CG/DIC) e analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). Os espectros obtidos possibilitaram a identificação e quantificação dos compostos presentes; além de permitir a determinação de parâmetros geoquímicos que permitiram inferir condições ambientais da área estudada. Os hidrocarbonetos alifáticos totais variaram entre 759,4 a 4454,1 ng/g enquanto que os *n*-alcanos totais variaram entre 544,3 a 3133,9 ng/g, as quais correspondem às amostras de sedimentos profundos e superficiais, respectivamente. Na fração de hidrocarbonetos aromáticos, o perileno foi o HPA identificado em maior quantidade em todas as amostras analisadas. Associando esses valores com outros resultados é possível inferir que não há contaminação por petróleo no local, mesmo depois da década de 80.

PALAVRA CHAVE: Coari, CG-EM, HPA, Geoquímica

GEOQUÍMICA DEL RÍO SOLIMÕES

ABSTRACT: The main objective of the present study was to identify and quantify the compounds (specifically the aliphatic and aromatic hydrocarbon fractions) present in sediment samples collected from Coari Lake in the Solimões River, and to correlate these results with their possible sources. A further aim was to correlate the geochronological distribution of the identified compounds with the environmental changes occurring in the region due to oil exploration, which commenced in the 1980s. A sedimentary core was retrieved from the entrance of Coari Lake, which was subsequently sliced and stored at 20°C. The samples underwent ultrasound extraction, and the resulting extracts were fractionated via liquid chromatography using a glass column packed with previously activated silica. This process yielded separate fractions of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, and polar compounds. The first two fractions were profiled using Gas Chromatography coupled with a flame ionization detector (GC/FID) and further analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS). The resulting spectra facilitated the identification and quantification of the compounds and allowed for the determination of geochemical parameters useful for inferring the environmental conditions of the studied area. Total aliphatic hydrocarbons concentrations ranged from 759.4 to 4454.1 ng/g while total n-alkanes ranged from 544.3 to 3133.9 ng/g, corresponding to the deep and surface sediment samples, respectively. Within the aromatic hydrocarbon fraction, perylene was the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) identified in the highest quantity across all analyzed samples. Associating these values with other existing results allows us to infer that there is no petroleum contamination in the location, even following the start of oil activities in the 1980s.

KEYWORDS: Coari, GG-MS, PAH, Geochamistry

INTRODUÇÃO

A Bacia Amazônica constitui uma estrutura ecológica de relevância planetária, e seus extensos sistemas fluviais, juntamente com os lagos de várzea adjacentes — a exemplo do Lago Coari — servem como repositórios ambientais essenciais. As sondas de sedimento retiradas destes ambientes lacustres propiciam registros cronologicamente datados tanto dos mecanismos de sedimentação natural quanto dos depósitos históricos provenientes de intervenções humanas nos arquivos sedimentares amazônicos, e.g., importância geoquímica (Rosengard et al., 2025). Por essa razão, a definição de um patamar geoquímico inicial torna-se crucial para distinguir com exatidão as concentrações de elementos em sua forma original daquelas que derivam das atividades antrópicas na metodologia de linha de base, e.g. fundo natural vs. Contaminação (Selvaggi et al., 2025; Silva et al 2023; Gong et al., 2025).

A área da Amazônia Central, notadamente a região circundante ao Lago Coari, tem sido submetida a pressões ambientais consideráveis desde a implementação das operações de prospecção e extração petrolífera, iniciadas na década de 1980 (Wittmann et al., 2016; Gudowicz et al., 2010; Callede et al 2000). Tais empreendimento carregam um risco palpável de poluição por hidrocarbonetos, em particular por compostos das classes alifática e aromática, que são reconhecidos por sua persistência e potencial toxicidade à fauna e flora aquática (Silva et al., 2024; Chaves et al., 2023; Almeida et al., 2025, Almeida, 2008).

Apesar dos perigos ambientais inerentes a décadas de atividade industrial, persiste uma carência informativa significativa no que tange ao impacto direto e prolongado desta exploração petrolífera no perfil de hidrocarbonetos dos sedimentos do Lago Coari. Embora investigações prévias na macro-região amazônica tenham sublinhado problemas de poluição relacionados a metais e outros poluentes em outros estudos de contaminação na Amazônia, e.g., mercúrio/metais, inexiste uma análise geoquímica pormenorizada, centrada em testemunhos, que aborde especificamente a trajetória temporal e a origem dos hidrocarbonetos de fonte petrolífera na área de Coari (Souza et al 2023; Abreu et al., 2023).

Desse modo, o presente trabalho se propôs a identificar e mensurar as frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos presentes em uma sonda sedimentar do Lago Coari e, primordialmente, estabelecer uma correlação entre sua distribuição cronológica e o período de prospecção petrolífera que se iniciou após 1980. Este estudo provê as provas geoquímicas indispensáveis para avaliar as condições do meio ambiente e atestar, de forma conclusiva, se as atividades da indústria petrolífera regional resultaram em níveis de contaminação sedimentar passíveis de detecção.

METODOLOGIA

Amostragem

A coleta dos sedimentos estudados ocorreu no trecho fluvial que conecta Coari a Manaus. Especificamente, o testemunho de sedimento (sonda) foi obtido utilizando um tubo de acrílico.

Higienização de Materiais

Todo o material de vidro empregado foi inicialmente lavado com água e detergente padrão. Em seguida, para a completa remoção de resíduos orgânicos, foi submerso por 24 horas em uma solução de 10% de Detertec-13 (Vetec). O material foi então submetido a um enxágue exaustivo com água corrente, finalizando com

água destilada. A secagem ocorreu em estufa a uma temperatura próxima de 105°C, com a exceção dos vidros volumétricos, que foram secos em temperatura ambiente e posteriormente acondicionados.

Preparação de Reagentes

A análise de compostos orgânicos em sedimentos é uma análise de traçoe, por isso, exige o uso de solventes de alta pureza. Desta forma, todos os solventes empregados (diclorometano, metanol e hexano) possuíam grau pesticida. Adicionalmente, os materiais utilizados na etapa de fracionamento em coluna (algodão e sílica) foram previamente purificados. O algodão foi tratado por extração Soxhlet com diclorometano por um período de 72 horas. Antes do uso, a sílica (sílica gel 60; 0.063–0.200 mm; Merck) foi ativada em estufa a 120 °C durante 12 horas. Após o resfriamento, a sílica foi armazenada em dessecador.

Processamento das Amostras

Extração por Ultrassom

A etapa de extração envolveu a pesagem precisa de, aproximadamente, 30 g de cada amostra de sedimento seco. Cada alíquota foi então submetida à extração utilizando 50 mL de uma solução de diclorometano:metanol (proporção 9:1 v/v) em banho ultrassônico, por 20 minutos à temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido mais três vezes. Os extratos obtidos foram posteriormente concentrados através de um evaporador rotativo sob pressão reduzida. As condições empregadas para a extração foram definidas e avaliadas em estudos prévios (Da Silva, 2007).

Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em Coluna)

Os extratos concentrados na etapa anterior foram fracionados por meio de cromatografia líquida em coluna usando sílica como fase estacionaria (previamente ativada por 24 horas a 120°C) em 10 mL de *n*-hexano foi inserida na coluna de vidro. Foram coletadas três frações distintas: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares. O eluente para a fração saturada foi 10 mL de *n*-hexano; a fração aromática foi eluída com 10 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2 v/v); e a fração polar foi obtida com 10 mL de diclorometano:metanol (9:1 v/v). Todas as frações foram concentradas em evaporador rotativo sob pressão reduzida para análise posterior por GC/FID e GC/MS.

Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama (GC/FID)

As frações isoladas por cromatografia em coluna foram analisadas utilizando um cromatógrafo a gás Agilent Technologies modelo 7890A, equipado com um detetor de ionização de chama de hidrogênio (GC-FID). O sistema utilizou uma coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS (Agilent Technologies, EUA; J & W, 60 m, 0.25 mm d.i., df = 0.25. A rampa de temperatura adotada foi: 40 °C a 150 °C a 15 °C/min, 150 °C a 325 °C a 3.0 °C/min. A temperatura do injetor foi definida em 320 °C e a do detetor em 340 °C. Foi empregado hidrogênio como gás de arraste, e 1 µL de amostra foi injetado no modo *splitless*.

Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS)

As mesmas frações obtidas foram igualmente submetidas à análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), utilizando um cromatógrafo a gás Agilent Technologies modelo 6890. O sistema empregou uma coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS (Varian, EUA; J & W, 30 m, 0.25 mm d.i., df = 0.25 µm). O programa de temperatura foi idêntico ao do GC/FID: 40 °C a 150 °C a 15 °C/min, e então 150 °C a 325 °C a 3.0 °C/min. As temperaturas do injetor e do detetor foram fixadas em 320 °C e 340 °C, respectivamente. Utilizou-se Hélio como gás de arraste, injetando-se 1 µL da amostra no modo *splitless*. A análise de massas foi realizada em modo varredura total (SCAN) com ionização por impacto de elétrons (EI) a 70 eV. Adicionalmente, as amostras foram analisadas por Monitoramento Seletivo de Íons (SIM).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Hidrocarbonetos Alifáticos

O resultado analítico evidenciou a ocorrência de uma sequência homóloga de *n*-alcanos, o que possibilitou o cálculo de indicadores geoquímicos fundamentais para o reconhecimento da origem desses compostos orgânicos. Tais indicadores compreendem o Índice de Preferência de Carbono (CPI - *Carbon Preference Index*), a Razão de Material Terrígeno para Aquático (TAR - *Ratio of Terrigenous to Aquatic Material*) e o Composto de Maior Concentração (Cmax - *Maximum Abundance Compound*). Uma amostra típica do Cromatograma de Íons Totais (TIC) da porção de hidrocarbonetos alifáticos, gerado por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), exibe o perfil de eluição da fração. O fragmentograma de massa em *m/z* 85, que é um marcador da série homóloga de *n*-alcanos, também foi ilustrado na documentação na Figura 1. Nos materiais sedimentares examinados, os *n*-alcanos englobam a faixa de nC15 a nC37, com o

C_{max} em C₂₉, indicando fontes de natureza biogênica. O Cromatograma de Íons Totais (TIC), é visível um sinal de alta intensidade correspondente ao Composto 10 (*n*-Tetracosano) que é desproporcional àquele do fragmentograma m/z 85. Essa disparidade sugere um fenômeno de eluição conjunta. O estudo via GC-MS permitiu determinar que o Composto 10 apresentou coeluição com um componente ainda não identificado (Tabela 1).

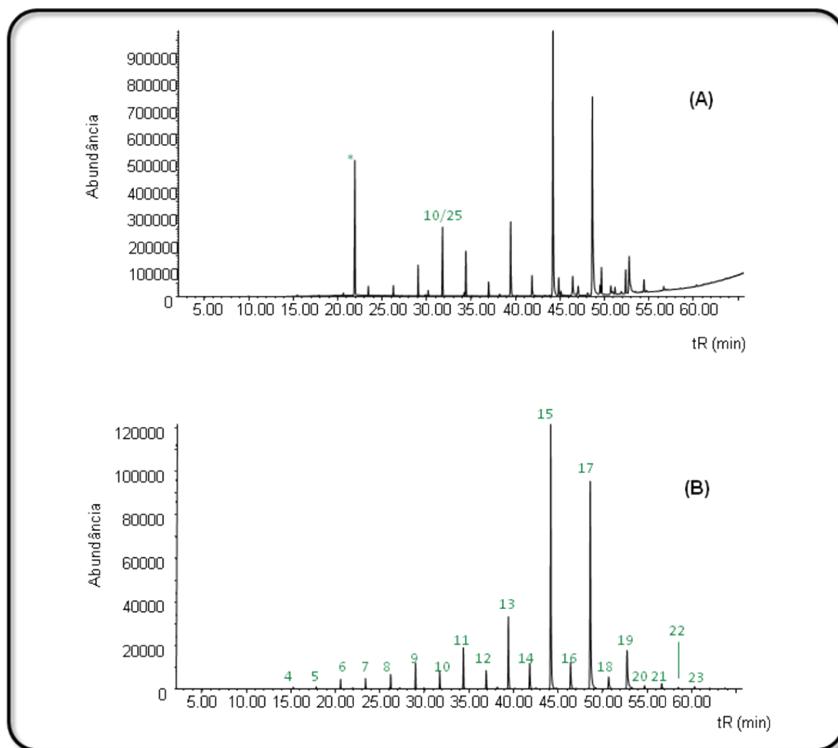


Figura 1: (A) Cromatograma de Íons Totais (TIC) da fração de hidrocarbonetos alifáticos da Amostra A2; (B) Fragmentograma m/z 85 da fração de hidrocarbonetos alifáticos da Amostra A2. O asterisco (*) indica a presença de enxofre.

Número	Compostos identificados
01	<i>n</i> -Pentadecano
02	<i>n</i> -Hexadecano
03	<i>n</i> -Heptadecano
04	<i>n</i> -Octadecano
05	<i>n</i> -Nonadecano
06	<i>n</i> -Eicosano
07	<i>n</i> -Heneicosano
08	<i>n</i> -Docosano
09	<i>n</i> -Tricosano
10	<i>n</i> -Tetracosano
11	<i>n</i> -Pentacosano
12	<i>n</i> -Hexacosano
13	<i>n</i> -Heptacosano
14	<i>n</i> -Octacosano
15	<i>n</i> -Nonacosano
16	<i>n</i> -Triacontano
17	<i>n</i> -Hentriacontano
18	<i>n</i> -Dotriacontano
19	<i>n</i> -Tritriacontano
20	<i>n</i> -Tetraacontano
21	<i>n</i> -Pentraacontano
22	<i>n</i> -Hexacontano
23	<i>n</i> -Heptacontano
24 e 25	Não identificados

Tabela1: Compostos identificados no cromatograma da Figura 1

Indicadores Geoquímicos e Ausência de Contaminação Fóssil

A interpretação da presença de hidrocarbonetos alifáticos deve considerar o contexto de contaminação. Alguns autores sugerem que valores elevados de CPI em sedimentos (superiores a 5) atestam a ausência de hidrocarbonetos alifáticos de origem antropogênica (Jaffé et al., 1996). Contudo, outros pesquisadores (Bierger et al., 1997; Zegougah et al., 1998) citam estudos em que valores de CPI entre 1.4 e 2.7 são atribuídos a amostras não poluídas, desde que inexista outra evidência de aporte antropogênico, como a Mistura Complexa Não Resolvida (UCM - *Unresolved Complex Mixture*) ou a presença de hopanos e/ou esteranos (Abas et al., 1995).

Nesta investigação, os n-alcanos variaram de C_{18} a C_{35} , exibindo Cmax em 29, com valores de CPI situados entre 2.4 e 4.4. Tais resultados de Cmax e CPI são compatíveis com os valores reportados para aerossóis na região Amazônica (Abas et al., 1995), indicando que os n-alcanos provenientes da queima de biomassa são indistinguíveis daqueles derivados de plantas vasculares (Simoneit et al., 1990). Especificamente, n-alcanos com número de carbono superior a C_{23} sinalizam contribuições de plantas vasculares, enquanto aqueles com número de carbono inferior a C_{22} representam o aporte de componentes microbianos (Simoneit, 1978; Abas et al., 1995).

É importante notar que todas as amostras do Lago Coari exibiram um perfil de distribuição unimodal de n-alcanos. Além disso, pristano e fitano não foram detectados, o que é um forte indício da ausência de contaminação por combustíveis fósseis. A não identificação de biomarcadores de petróleo, como hopanos e esteranos, reforça a conclusão de que não houve contaminação por óleo fóssil no local durante o período temporal analisado (1905 a 2008) (Simoneit et al., 1990). O Índice de Razão de Material Terrígeno para Aquático (TAR), que também foi calculado, apresentou consistentemente valores superiores a 1, indicando que a contribuição de material orgânico no local é predominantemente terrestre (da Silva, 2007).

Concentrações de *n*-Alcanos

As concentrações totais de \$n\$-alcanos oscilaram entre 544.3 ng/g (sedimento profundo) e 3133.9 ng/g (sedimento superficial). Estes resultados são considerados típicos para amostras de sedimento superficial não contaminado, cujos valores são geralmente inferiores a 50.000 ng/g de sedimento seco (Zenouagh et al., 1998). Paralelamente, as concentrações totais de hidrocarbonetos variaram entre 759.4 ng/g (sedimento profundo) e 4454.1 ng/g (sedimento superficial).

Hidrocarbonetos Aromáticos

As frações de hidrocarbonetos aromáticos em estudo no Lago Coari foram analisadas utilizando a mesma metodologia aplicada à fração alifática. Todos os Cromatogramas de Íons Totais (TIC) da fração de hidrocarbonetos aromáticos do testemunho analisado foram caracterizados por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS). Em todas as amostras analisadas, o perileno foi o composto de destaque, sendo detectado na mais alta quantidade. O perileno é um Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA) pentacíclico associado a diversas fontes. O precursor exato e a origem do perileno permanecem indefinidos na literatura; alguns estudos o ligam a fontes biogênicas, enquanto outros o associam a fontes pirogênicas (Silliman et al., 1998; Jiang et al., 2000; Silliman et al., 2001). Não obstante, este HPA é amplamente utilizado na literatura como um biomarcador para apporte

biogênico ao meio ambiente (de Oliveira, 2007). Uma predominância similar de perileno (70%) foi também encontrada por Budzinsk et al. (1997) em uma amostra de sedimento do norte da Amazônia. Esses autores atribuem o aporte de perileno a grandes contribuições continentais e à potencial preservação de seus precursores, provavelmente presentes em material vegetal em decomposição. A razão de perileno em relação à soma dos HPAs em m/z 252 demonstrou valores acima de 70% em todas as amostras, indicando de forma inequívoca uma origem biogênica.

Outros compostos biogênicos detectados na maioria das amostras incluem o lupano monoaromático (anel A), o 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetraidrociseno e o 3,4,7,12 α -tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12 α -octaidrociseno. Portanto, ao longo dos anos analisados pelo testemunho coletado (2008 a 1905), uma contribuição significativa de fontes biogênicas foi verificada. O lupano é geralmente considerado um produto diagenético de triterpenoides terrestres, resultando especialmente da atividade microbiana (Trendel et al., 1989; Mille et al., 2006; Jacob et al., 2007; Huang et al., 2008). Em três amostras (A1, A8 e A10), foram detectados os compostos urs-12-eno monoaromático (anel A), olean-12-eno monoaromático (anel A) e lupeno monoaromático (anel A). Metil- e dimetil-fenantrenos também foram detectados em níveis de traço nas amostras estudadas. As amostras de sedimento do Lago Coari evidenciam uma intensa contribuição de compostos aromáticos originados de precursores triterpenoides pentacíclicos naturais (α -amirina, β -amirina e lupeol).

Os marcadores geoquímicos identificados neste trabalho são formados durante as fases de degradação de seus precursores, o que pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos, tais como processos de oxidação, que resultam na formação do tetrametilpiceno pentaaromático, ou processos de aquecimento e oxidação que envolvem a clivagem do anel A, podendo gerar até o trimetilcriseno tetraaromático — mecanismo este frequentemente facilitado pela ação microbiana (Bouloubassi & Saliot, 1993; Abas et al., 1995; Wolf, 1989; Budzinsk et al., 1997; Simoneit, 2005). A identificação destes compostos permite verificar uma intensa contribuição da floresta para o sedimento de fundo dos corpos d'água no Lago Coari. Contudo, a presença desses compostos nas amostras de sedimento pode também ter origem, em certa medida, em processos de queima de biomassa em larga escala na Amazônia. Por exemplo, Abas et al. (1995) identificaram os mesmos marcadores moleculares, derivados do precursor amirina, na fumaça da queima de biomassa amazônica.

CONCLUSÕES

Os resultados e as principais avaliações realizadas no presente estudo convergiram para as seguintes conclusões:

Em todas as amostras examinadas, foi verificada uma predominância ímpar/pair nos n-alcanos, o que consistentemente indica uma origem biogênica para o material orgânico. Essa contribuição de origem biogênica é ainda mais reforçada pela abundância máxima em C29 em todas as amostras ao longo do testemunho sedimentar, característica esta que aponta para um aporte significativo de n-alcanos provenientes de plantas superiores. Adicionalmente, a ausência de Mistura Complexa Não Resolvida (UCM) em qualquer um dos espécimes analisados sugere a inexistência de contribuição petrogênica no local.

No que tange aos hidrocarbonetos aromáticos, o perileno se destacou como o Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA) encontrado na maior concentração (variando entre 36.2 e 78.0 ng/g) em todas as amostras, um indicativo claro do forte aporte de material de origem terrestre.

As concentrações totais de n-alcanos oscilaram entre 544.3 e 3133.9 ng/g, sendo que tais valores permanecem abaixo dos limites descritos na literatura para ambientes considerados contaminados. A avaliação da ausência de contaminação fóssil é robustamente apoiada pela não detecção de hopanos de origem petrogênica (série homóloga de hopanos saturados) nos sedimentos analisados. Desta forma, apesar da proximidade com o Terminal Solimões (Tesol), uma instalação industrial no município de Coari (Amazonas), o Lago Coari não apresentou sinais de poluição por óleo.

Por fim, os marcadores biogênicos aromáticos encontrados no sedimento são derivados de triterpenoides pentacílicos como a α-amirina, β-amirina e o lupeol. Estes são reconhecidos na literatura como indicadores da queima de biomassa na Amazônia, pois podem ser emitidos diretamente na fumaça (resultante de combustão incompleta ou sem alteração térmica) e transportados para áreas remotas. Entretanto, como esses compostos também são gerados por processos de diagênese local, a diferenciação da sua origem exata no sedimento estudado representa um desafio interpretativo.

REFERENCES

Wittmann, H.; Schneider, P. E.; Mendes, S. A.; Weber, K. D.; Silva, T. L. A. P. E. O.; Souza-Filho, E. V.; Reis, A. B. M. Sediment archives in Amazonian Várzea lakes: tools for paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 72, p. 1-13, 2016

Gudowiccz, S.; Kessels, D.; Klose, T.; Schonholzer, V.; Kopelowitz, S.; Schulz, B. H.; Siegel, K. The geochemical record of human impact in Amazonian floodplains. In: Mudoch, L. Q.; Ebert, S. J.; O'Dell, B. A. *Proceedings of the International Symposium on Contaminants in the Hydrologic Cycle*. Springer, 2010.

Callede, J.; Dupre, B.; Rielux, J.; Lartiges, B. Hydrogeochemistry of the Amazon Basin. In: Meadows, M. E.; Meadows, D. L. *The Amazon: Geochemistry, Geophysics, and Environmental Perspectives*. Elsevier Science, 2000.

Silva, J. P.; Mendes, C. L.; Souza, P. R.; Fernandes, A. B. Ecotoxicity and environmental persistence of petroleum hydrocarbons in tropical aquatic ecosystems. *Environ. Pollut. Sci.* 2024, 15(2), 112–125.

Chaves, R. A.; Oliveira, T. K. Source apportionment and risk assessment of PAHs and aliphatic hydrocarbons in riverine sediments affected by oil industry activities. *Sci. Total Environ.* 2023, 900, 165800.

Almeida, L. F.; Costa, S. M.; Freitas, E. K. Chronic toxicity of crude oil components on Amazonian fish species and macroinvertebrates: Insights into long-term environmental consequences. *Aquat. Toxicol.* 2025, 268, 106750.

Rosengard, S. Z.; Moura, M. S.; Spencer, R. G. M.; Johnson, C.; McNichol, A.; Boehman, B.; Galy, V. The Thermal Reactivity and Molecular Diversity of Particulate Organic Carbon in the Amazon River Mainstem. *J. Geophys. Res.: Biogeosciences* 2025, 130 (e2024JG008660)

Selvaggi, R.; Damianić, B.; and five coauthors. Evaluation of geochemical baselines and metal enrichment factor values through high ecological quality reference points: a novel methodological approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023, 30, 111105–111120.

Silva, J. A.; Costa, F. B.; and two coauthors. Defining reliable geochemical baselines in riverine sediments: A statistical approach for distinguishing natural variability from anthropogenic influence. *Sci. Total Environ.* 2023, 889, 164205.

Gong, Q.; Shi, Z. New Advances, Challenges, and Illustrations in Applied Geochemistry. *Appl. Sci.* 2025, 15(6), 3407.

Silva, R. A.; Rodrigues, P. L.; Farias, M. J.; Santos, H. K.; Lima, E. G.; Oliveira, C. F. Heavy Metal Contamination in Surface Sediments of the Madeira River Basin: Ecological Risk Assessment and Source Identification. *Environ. Sci. Technol.* 2024, 58(12), 4801–4815.

Souza, P. C.; Mello, S. P. Mercury pollution in Amazonian aquatic systems: A continuing environmental and public health crisis. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2023, 265, 115500

Abreu, E. C.; Reis, A. B. M.; Wittmann, H. What do paleoecological data tell us about the Amazon Anthropocene? *Estud. Avancados* 2023, 37(107), e20230040.

L. F.; Costa, S. M Almeida,; Freitas, E. K. Geochemical characterization and environmental risk assessment of hydrocarbons in sediment cores from previously unstudied Amazonian tributaries. *Org. Geochem.* **2025**, *190*, 104689.

Abas, M.R.B., Simoneit, B.R.T., 1997. Gas chromatographic and gas chromatographic-mass spectrometric characterization of biogenic and petrogenic organic matter in the atmosphere. *Malaysian Journal of Analytical Science* **3** (10), 9–23.

Abas, M.R.B.; Simoneit, B.R.T., Elias, V.; Cabral, J.A.; Cardoso, J.N.; 1995. *Chemosphere*, **30**, 995-1015.

Almeida, W.S.; Souza, N.M.; 2008. Coari: petróleo e sustentabilidade – um exemplo amazônico. *Desenvolvimento e Meio Ambiente* **17**, 69-92.

Bierger, T.; Abrajano, T.A.; Hellou, J.; 1997. Generation of biogenic hydrocarbons during a spring Bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters. *Organic Geochemistry*, **26**, 207-218.

Bouloubassi, I., 1990. Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sediments du milieu

Commendatore, M.G., Esteves, J.L., 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin* **48**, 910-918.

Da Silva, L.S.V., 2007. Aplicação do uso de biomarcadores em estudo paleoambiental do Lago Mar Chiquita, Argentina. Tese de Doutorado, UFRJ, Brasil, pp 122.

Huang, X.; Xie, S.; Zhang, C.L.; Jiao, D.; Huang, J.; Yu, J.; Jin, F.; Gu, Y.; 2008. Distribution of aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajiuju peat deposit, southern China. *Organic Geochemistry*, **39**, 1765-1771.

Jaffé, R.; Elismé, T.; Cabrera, A.C.; 1996. Organic geochemistry of seasonally flooded rain forest soils: molecular composition and early diagenesis of lipid compounds. *Organic Geochemistry*, **25**, 9-17.

Jiang, C.; Alexander, R.; Kagi, R.I.; Murray, A.P.; 2000. Origen of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic geochemistry*, **31**, 1554-1559.

Silliman, J.E.; Meyers, P.A.; Eadie, B.J.; 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials?. *Organic Geochemistry*, **5**, 1737-1744

Silliman, J.E.; Meyers, P.A.; Eadie, B.J.; Klamp, J.V.; 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediment of Green Bay, Wisconsin. *Organic Geochemistry*, 17, 309-322.

Simoneit, B.R.T.; 1978. The organic chemistry of marine sediments. *Chemical Oceanography*, 2nd Edition, J.P.Riley and R. Chester, Editors (Academic Press, New York) Vol. 7, 233-311

Simoneit, B.R.T.; Cardoso, J.N.; Robinson, N.; 1990. An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. *Chemosphere*, 21, 1285-1301.