

COMPOSTOS ORGÂNICOS EM SEDIMENTOS MARINHOS: UMA VIAGEM AO FUNDO DO OCEANO ATLÂNTICO NORTE

Luiz Augusto dos Santos Madureira

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC

Recebido em 2/8/01; aceito em 31/10/01

ORGANIC COMPOUNDS IN MARINE SEDIMENTS: A JOURNEY TO THE BOTTOM OF THE NORTH ATLANTIC OCEAN. The present study investigates the origin and distribution of several classes of organic compounds present in recently deposited abyssal sediments in the North East Atlantic Ocean. Six cores were sampled (multicorer) along 20°W longitude as part of the UK's Biogeochemical Ocean Flux Study (BOFS). The sediments underlie diverse water columns, ranging from the Iceland Basin, an area of high primary productivity but presumed low aeolian inputs, to an area off West Africa characterized by oligotrophic and upwelling waters and high aeolian input. Concentration of predominantly marine (e.g. sterols and alkenones) and terrestrial (*n*-alkanes) compounds showed remarkable changes along the transect.

Keywords: North Atlantic; biomarkers; abyssal sediments.

INTRODUÇÃO

Em geral, estudos sobre a composição orgânica de sedimentos marinhos têm se concentrado em locais próximos aos continentes^{1,2} e em estuários^{3,4}. Os trabalhos enfocam, por exemplo, a importância que o registro quantitativo dos compostos orgânicos (normalmente denominados de *biomarcadores*) tem para estudos sobre produtividade primária (biomassa de fitoplâncton), fluxo de material terrestre, mudanças climáticas e presença de poluentes⁵⁻⁹. Entretanto, devido ao alto custo dos cruzeiros científicos que são necessários para os trabalhos em oceanos e pela própria dificuldade de se coletar amostras em regiões onde a coluna d'água pode atingir mais de 4000 m de profundidade, poucos trabalhos têm examinado a composição lipídica da matéria orgânica presente em sedimentos abissais, particularmente no Oceano Atlântico¹⁰⁻¹².

O presente trabalho foi desenvolvido como parte do projeto britânico BOFS (do inglês "Biogeochemical Ocean Flux Study", 1990 - 1994), que tinha como objetivo avaliar o ciclo do carbono orgânico no Atlântico Norte, sendo, portanto, uma ótima oportunidade para se identificar alguns dos grupos de compostos orgânicos encontrados em sedimentos oceânicos. Nessa parte do trabalho, serão apresentados e discutidos os resultados quantitativos das análises de seis testemunhos que foram coletados ao leste do Oceano Atlântico Norte, denominados 61N, 59N, 48N, 32N, 24N e 18N (Figura 1). De fato, foram mais de dezoito estações de amostragens abrangendo uma grande área do Atlântico Norte, ao longo da longitude 20° Oeste, estendendo-se desde a bacia da Islândia até próximo à costa oeste africana. Outros resultados mais específicos sobre os compostos orgânicos analisados como, por exemplo, taxa de degradação, implicações paleoclimáticas e correlação com a produtividade primária foram discutidos anteriormente^{13,14}.

Além das diferenças regionais, serão discutidos também os resultados do Índice Preferencial de Carbono (IPC, do inglês "Carbon Preference Index"), que é amplamente utilizado para inferir a presença de material orgânico de origem terrestre em sedimentos^{15,16}. Para isso, dividiram-se os testemunhos em duas camadas, denomi-

nadas de Topo, intervalo de 0,0 a 0,3 cm de profundidade, e Fundo, intervalo de 2,5 a 4,6 cm de profundidade. O objetivo foi determinar possíveis alterações na composição da matéria orgânica devido à presença de poluentes de petróleo. Nesse caso particular de poluentes, apenas um testemunho (estação 24N; Figura 1) apresentou uma série de biomarcadores característicos de combustível fóssil. Os resultados serão discutidos separadamente.

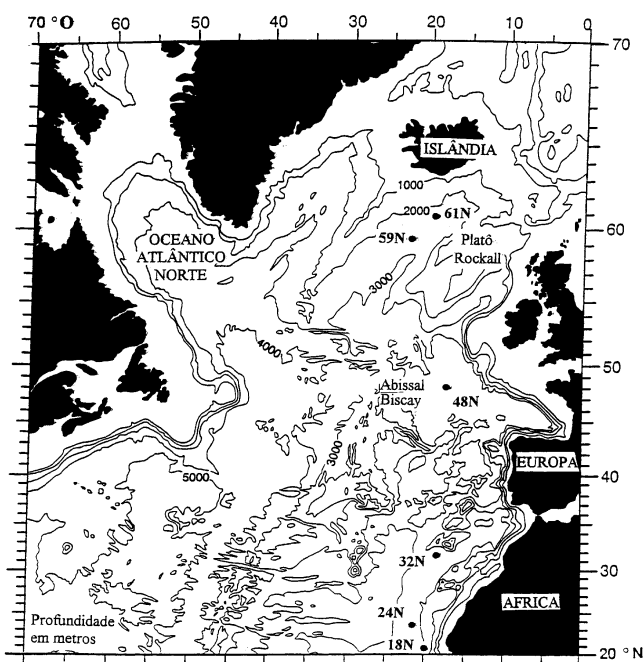


Figura 1. Mapa do Oceano Atlântico Norte com os locais dos testemunhos amostrados antes do período de floração das algas (maio – junho de 1990; cruzeiro Discovery 191: estações 59N e 48N) e logo após o período de floração (julho de 1991; cruzeiro Charles Darwin 61: estação 61N). Na região subtropical, os testemunhos foram coletados durante o cruzeiro Charles Darwin 53: estações 32N, 24N e 18N (setembro de 1990)

*e-mail: madureira@qmc.ufsc.br

Com o presente trabalho, procurou-se respostas para algumas questões sobre a presença de compostos orgânicos nos sedimentos:

- 1) Em termos de composição química e abundância dos biomarcadores nos sedimentos, será que há variações ao longo do Atlântico Norte? Caso existam, será que essas variações refletem as mudanças na composição da biomassa da população aquática que habita aquela região?
- 2) Como as diferenças regionais, caso ocorram, concordam com o nosso atual conhecimento sobre a variabilidade das fontes de matéria orgânica?
- 3) Há níveis detectáveis de poluentes procedentes de combustível fóssil em sedimentos abissais contemporâneos?

CORRELAÇÕES COM A PRODUTIVIDADE PRIMÁRIA E APOORTE TERRESTRE NO OCEANO ATLÂNTICO NORTE

As águas frias e altamente produtivas do Atlântico Norte são um contraste com as condições oligotróficas (baixa produtividade primária) predominantes nas águas mais aquecidas abaixo da latitude 40°N. A abundância e a distribuição relativa dos compostos orgânicos produzidos pelo plâncton sob esses diferentes regimes devem, portanto, variar em resposta a essa diversidade. Além disso, vale ressaltar ainda que a matéria orgânica encontrada em sedimentos marinhos pode ser oriunda também de material terrestre, transportada para o oceano pelos rios, ventos e icebergs^{17,18}. Portanto, a natureza do sedimento oceânico deve, de uma maneira geral, espelhar variações na quantidade de material orgânico originalmente produzido na zona eufótica da coluna aquática, as possíveis transformações bioquímicas que ocorrem durante o afundamento dessa biomassa, bem como variações no fluxo de material procedente do continente. Entretanto, mesmo após a deposição desse material orgânico exógeno no fundo do oceano, ele ainda está sujeito a uma série de processos biogeoquímicos¹⁹, principalmente na região de interface sedimento-água e dentro dos primeiros centímetros do sedimento, antes que seja soterrado a maiores profundidades^{13,20-22}.

Nota-se, portanto, que a avaliação do grau de preservação da matéria orgânica é de grande importância para a reconstrução de ambientes do passado (paleoambientes). Essa reconstrução permite avaliar a produtividade primária e o fluxo de material do continente para o interior do oceano ao longo de um intervalo de tempo. No entanto, para se interpretar as possíveis variações nos fluxos regionais é importante que se examine o quanto que os biomarcadores estão preservados no sedimento. Além disso, é importante conhecer bem as possíveis fontes de insumo.

DISTRIBUIÇÕES CARACTERÍSTICAS DOS BIOMARCADORES PROCEDENTES DE DIFERENTES FONTES DE INSUMO

Os compostos identificados em cada local podem ser procedentes de fontes marinha, terrestre ou ainda da própria atividade microbiana no sedimento. Grupos de compostos orgânicos dessas três grandes fontes foram detectados em todas as amostras analisadas. Outros compostos também foram identificados, porém apenas quantificados em alguns intervalos de profundidade, como no caso dos biomarcadores encontrados na estação 24N.

Fontes de biomarcadores marinhos

Em geral, uma correlação inequívoca entre certos grupos de compostos orgânicos e uma fonte específica pode ser complexa. Para os ácidos insaturados, por exemplo, existem propostas de síntese a partir de ácidos monoinsaturados presentes em bactérias, animais, algas e vegetais superiores²³. Os ácidos graxos poliinsaturados podem ser encon-

trados em animais e plantas²⁴ mas, em geral, não são sintetizados por bactérias. Os ácidos monoinsaturados podem ser usados para inferir aporte de bactéria ou fitoplâncton. Por exemplo, a maior abundância do ácido $C_{18:1}\omega^7$ em relação ao $C_{18:1}\omega^9$ é usada para caracterizar contribuição microbiana ao sedimento²⁵ (a letra grega ω , seguida de um número como potência, é usualmente empregada para indicar a posição da ligação dupla a partir do carbono do grupamento metila terminal da cadeia - ver, por exemplo, o trabalho de Braz-Filho e Vianni²⁴). Além desses, os ácidos ramificados C_{15} e C_{17} e alguns dos saturados com cadeias menores do que C_{20} também são provenientes de microrganismos. A contribuição do fitoplâncton pode ser observada a partir da presença dos monoinsaturados $C_{16:1}\omega^7$ e $C_{18:1}\omega^9$ e dos poliinsaturados $C_{20:5}$ e $C_{22:6}$ ²⁶ (os nomes dos ácidos poliinsaturados encontram-se na Tabela 2). Smith e colaboradores²² trabalhando com sedimentos marinhos da costa do Peru, sugeriram que a presença dos ácidos $C_{20:5}$ e $C_{22:6}$ poderia estar relacionada a diatomáceas e algumas espécies de dinoflagelados. Além dos ácidos graxos insaturados, os esteróis são também importantes indicadores da produtividade primária nos oceanos, sendo muitos deles encontrados em apenas algumas espécies de algas^{27,28}.

Aqui é importante mencionar que os sedimentos da costa do Peru, analisados por Smith e colaboradores²², encontram-se sob uma região sujeita ao fenômeno da ressurgência. Esse fenômeno ocorre quando as águas aquecidas da superfície, localizadas em regiões próximas aos continentes, são deslocadas mais para o interior do oceano através da ação dos ventos (o fenômeno também pode ocorrer em mar aberto). Em substituição a essas águas aquecidas, ocorre um fluxo ascendente de águas profundas e frias para a superfície. Nessas águas frias, acumulam-se os nutrientes, o que acarreta um grande aumento na biomassa marinha local em resposta a esse fluxo de nutrientes. Os sedimentos encontrados nesse tipo de região são, portanto, ricos em compostos orgânicos oriundos de restos de fito e zooplânctons (fitodetrítos).

No caso particular dos sedimentos de regiões abissais, longe das ressurgências, os esteróis podem ser provenientes de três fontes: 1) fitoplâncton, presente na coluna aquática; 2) transformações secundárias de produtos provenientes dos restos dos fitoplânctons; e 3) síntese de novos esteróis pela comunidade bêntica (os bentos são organismos que vivem na interface sedimento - água). Os C_{28} - C_{30} 4H-esteróis e o dinosterol (4-metil-esterol) são predominantemente originários de fitoplânctons. Os esteróis C_{28} e C_{29} do tipo Δ^5 e $\Delta^{5,22}$ (essas representações são usualmente empregadas para indicar as posições das ligações duplas na estrutura da molécula) e os 4-metil-esteróis são os principais componentes de algumas algas e são encontrados em abundância no material particulado suspenso na água do mar²⁷. Os esteróis C_{28} e C_{29} podem ser encontrados também em vegetais superiores. É possível que a presença desses compostos no sedimento seja um indicativo de tal fonte. Os bentos não são considerados capazes de biossintetizar os esteróis C_{28} e C_{29} . Assume-se, portanto, que os esteróis C_{28} e C_{29} encontrados nesses animais sejam assimilados através de uma dieta rica em restos de fitoplâncton^{29,30}.

Em contraste com os esteróis citados acima, os C_{27} não estão restritos a fontes específicas²⁷. Quantidades significativas de 5,(22E)-colestadieno-3 β -ol ($C_{27}\Delta^{5,22}$), 27-nor-24-metil-5,(22E)-colestadieno-3 β -ol (27-nor- $C_{27}\Delta^{5,22}$), 5-colesteno-3 β -ol ($C_{27}\Delta^5$, colesterol), entre outros, podem ser biossintetizados por fitoplânctons. Além da síntese primária, esteróis C_{27} , principalmente o $C_{27}\Delta^5$, são produzidos na própria coluna aquática via bioconversão dos fitoesteróis C_{28} e C_{29} , que são assimilados por zooplânctons^{29,30}. Em sedimentos, a bioconversão de fitoesteróis pelos bentos pode ser também uma importante fonte de $C_{27}\Delta^5$ e outros esteróis C_{27} .

Um outro grupo de esteróis encontrado em material particulado é o dos estanois (esteróis com anéis saturados)^{31,32}. Os que são encontrados em sedimentos podem ser derivados de fontes exógenas

ou produzidos *in situ*. Os estanoís podem ser produzidos, por exemplo, a partir de esteróis por meio de bactérias que estão associadas aos fitodetritos²⁰ através da redução direta da ligação dupla Δ^5 ou via formação de cetonas esteroidais intermediárias³³⁻³⁵. Esse processo faz parte da chamada diagenese, que ocorre com a matéria orgânica recentemente incorporada ao ambiente sedimentar.

Assim como os esteróis, as alquenonas e os alquenoatos de alquila encontrados em sedimentos são também importantes indicadores da produtividade primária e da composição de espécies de algas no oceano³⁶. As alquenonas que são encontradas em sedimentos (C_{37} , C_{38} e C_{39} , metil- e etil-, di e triinsaturadas) apresentam ainda uma peculiaridade com relação à temperatura da superfície da água do mar onde vivem as algas. Valores de temperatura podem ser estimados através de índices baseados na distribuição relativa das alquenonas^{14,37-39}.

Fontes de biomarcadores terrestres

As partes aéreas das plantas vascularizadas são ricas em uma série de compostos orgânicos pertencentes a diversos grupos como, por exemplo, hidrocarbonetos, álcoois e ácidos carboxílicos de cadeias longas ($> C_{20}$)⁴⁰. Esses três grupos em particular podem ser empregados como indicadores da presença de material terrestre no oceano^{14,41-43}. Normalmente, esta avaliação é feita através de índices baseados na distribuição relativa dos componentes dentro de um mesmo grupo^{16,44}.

O IPC, introduzido há quase quarenta anos¹⁶, fornece uma boa estimativa da extensão com que materiais terrestres encontram-se fossilizados em diversos ambientes^{10,42,45-47}. O índice é calculado com base na razão das concentrações dos hidrocarbonetos lineares (*n*-alcanos) ímpares pelos pares. Para os vegetais terrestres, os valores típicos do IPC podem variar de 2 a 40⁴⁷. Valores dessa ordem de grandeza também foram encontrados em amostras de aerossóis coletadas em oceanos^{45,48,49}. Entretanto, o valor do IPC para os hidrocarbonetos fica bem próximo da unidade quando são analisadas amostras de regiões contaminadas por petróleo.

AMOSTRAGEM DOS TESTEMUNHOS

Os testemunhos foram coletados com auxílio de um multi-amostrador. Esse equipamento pode ser lançado ao mar com até doze tubos de acrílico de 30 cm de comprimento e 6 cm de diâmetro cada. Para este trabalho, foram utilizados os testemunhos que não apresentaram qualquer sinal de turbidez na água presente na interface com o sedimento. Uma vez no navio, os sedimentos foram cortados com o auxílio de um extrusor capaz de seccionar em escala milimétrica¹³. Em cada local foram coletados dois testemunhos, sendo que as frações de uma mesma profundidade eram transferidas para o mesmo tubo de ensaio. Foram obtidas amostras entre 0 e 18 mm, em intervalos de 1

mm, e entre 18 e 46 mm, em intervalos de 4 mm. Em seguida, adicionou-se cerca de 1 mL de CH_2Cl_2 (grau de pureza geoquímica) a cada tubo, sendo todas as amostras conservadas em freezer até extração (também foram obtidas amostras mais profundas, mas não serão discutidas neste trabalho)⁵⁰. No laboratório, antes da extração dos lipídios, o solvente foi evaporado e o sedimento liofilizado. Após homogeneização, alíquotas (ca. 1 - 2 g) foram retiradas para análise dos minerais por difração de raios - X, análise de ²¹⁰Pb, carbono orgânico total e nitrogênio. O restante da amostra (ca. 5 g) foi usado para a extração e análise dos compostos orgânicos. As informações referentes a esses procedimentos foram publicadas anteriormente^{13,14,38}.

Parâmetros úteis do ambiente de amostragem

É importante ressaltar que além da interpretação dos dados gerados com a análise da composição orgânica via métodos cromatográficos e espectrometria de massas (CG e CG-EM), foi necessário avaliar também outros parâmetros que complementam os resultados obtidos com os biomarcadores. Informações adicionais sobre o ambiente de amostragem, tais como profundidade da água do mar, teores de carbono orgânico e carbonato, razão isotópica ¹³C/¹²C, composição mineralógica e taxa de sedimentação de cada local, produtividade primária na região, correntes marinhas e coeficientes de difusão com o isótopo ²¹⁰Pb, são imprescindíveis nesse tipo de estudo^{13,14,38,50}. Alguns desses parâmetros são apresentados na Tabela 1 para as seis estações em estudo e serão discutidos juntamente com os resultados quantitativos dos compostos orgânicos. Apenas o carbonato será comentado em separado no parágrafo abaixo.

No Oceano Atlântico Norte, o carbonato de cálcio e os silicatos, ambos produzidos por diferentes espécies de fitoplânctons e zooplânctons, constituem a maior parte do material que chega ao fundo do mar, sob a forma de macroagregados. No entanto, alguns fatores podem causar alterações no teor do carbonato que é incorporado ao sedimento. Entre esses se destacam a profundidade e a temperatura da água do mar, as mudanças na produtividade primária e o transporte de material particulado rico em carbonato de outras áreas. Por exemplo, no caso da estação 61N, observa-se que o teor de carbonato foi bem menor do que nos outros locais (Tabela 1). Tal diferença deve ter ocorrido porque o testemunho dessa estação foi amostrado após o evento da floração dos fitoplânctons (a floração - do inglês "bloom" - das diversas espécies de algas ocorre durante a estação da primavera no mar. É um período de reprodução em massa, que pode durar alguns dias e ocorre, em geral, entre os meses de junho e julho no Atlântico Norte). Durante esse evento há um aumento considerável na produção de silicatos. Portanto, é provável que tenha ocorrido um grande aumento na taxa de deposição dos silicatos levando a uma "diluição" do carbonato presente no sedimento.

Tabela 1. Médias dos teores de carbonato e carbono orgânico em cada estação. A taxa de sedimentação e a produtividade primária anual foram obtidas para as respectivas regiões de amostragem

Estação	Prof. água do mar (m)	CaCO ₃ (%)	Taxa sed. (cm kano ⁻¹) ^a	Corg (%)	Prod. primária (g cm ² ano ⁻¹) ^b
61N	2450	29,7	5,9	0,66	100
59N	3070	55,2	5,9	0,63	90
48N	4105	80,1	3,5	0,45	60
32N	3780	80,0	1,9	0,33	50
24N	4855	60,3	2,7	0,49	90
18N	3295	-	2,8	0,65	100

^a Taxa de sedimentação: centímetros de material depositado por quilo ano (cada quilo ano equivale a mil anos)⁵¹

^b Produtividade primária anual baseada na massa de fitoplâncton³⁶

Outro parâmetro importante, principalmente para a avaliação da taxa de biodegradação da matéria orgânica, é o teor de oxigênio livre no sedimento. Normalmente, dentro dos primeiros centímetros da interface sedimento-água, desde 0 até 5 cm de profundidade, o teor de O₂ dissolvido é reduzido em mais de 90 %. É nessa região que ocorre a maior taxa de biodegradação da matéria orgânica devido à intensa atividade microbiana. No presente trabalho, tanto os testemunhos utilizados para a medição de O₂ dissolvido quanto os que foram amostrados para as análises dos compostos orgânicos, foram coletados durante o mesmo lançamento do multi-amostrador⁵¹.

VARIAÇÃO QUANTITATIVA AO LONGO DA RADIAL 20° OESTE

A análise quantitativa dos biomarcadores em todas as regiões estudadas (exceto a estação 24N) foi feita ao longo de todo o perfil analisado (0,0 – 4,6 cm) por meio da soma das concentrações dos compostos pertencentes a um mesmo grupo. A integração, em $\mu\text{g cm}^{-2}$, foi estimada com base na seguinte equação¹⁴:

$$I = \sum_{n=0}^{4,6 \text{ cm}} (C \cdot \rho_s \cdot (1 - \phi) \cdot X) \quad (1)$$

Na qual, C é a concentração do composto orgânico, pertencente a um certo grupo, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (micrograma por grama de sedimento seco); ρ_s é a densidade média do sedimento; ϕ é a porosidade (cm^3 de água por cm^3 do volume total do sedimento); e X é a espessura da amostra expressa em cm. A densidade média do sedimento sólido (ρ_s) foi estimada como sendo $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ para todos os locais, assumindo-se ser constante com a profundidade. Esse resultado foi obtido a partir de valores da literatura para as densidades médias do carbonato e dos principais minerais presentes, ilita e caolinita, identificados nos sedimentos⁵⁰. O valor foi calculado usando-se as médias ponderadas das densidades de carbonato e da fração não carbonato, isto é, $\Sigma\%$ mineral x densidade. Embora as densidades calculadas tenham diferenciado ligeiramente, devido à variação na porcentagem de CaCO₃, o mesmo

valor foi empregado para todos os locais por causa da incerteza na composição mineral da fração não carbonato.

A porosidade, para cada intervalo de profundidade, foi estimada a partir da porosidade média determinada em outros testemunhos coletados próximo a cada estação⁵¹. Usando essas aproximações, a densidade média total estimada do sedimento seco, foi consistente com as determinações feitas por Thomson e colaboradores em outras regiões do Atlântico Norte⁵².

Os valores integrados foram estimados para dez grupos de compostos orgânicos (Tabela 2). Para a maioria dos grupos, os valores foram maiores na estação 61N do que em qualquer outro local. Entretanto, foram observadas variações significativas nessa soma ao longo da radial. Da estação 61N ($52,8 \mu\text{g cm}^{-2}$) para a 59N ($19,7 \mu\text{g cm}^{-2}$), houve um decréscimo de quase um terço no total dos compostos analisados, e de quase um quinto para a estação 48N ($11,2 \mu\text{g cm}^{-2}$). Essa diferença também foi significativa entre 61N e 32N ($15,8 \mu\text{g cm}^{-2}$) e menos pronunciada para 18N ($29,2 \text{ mg cm}^{-2}$), provavelmente devido à proximidade de uma região de ressurgência. A distribuição relativa dos compostos em cada grupo foi bastante semelhante nos locais 61N e 59N, diferindo do 48N. Essas semelhanças foram também observadas entre 32N e 18N.

Na mesma tabela, nota-se ainda que as alquenonas + alquenoatos de alquila, esteróis e ácidos carboxílicos de cadeias longas predominaram nas estações 61N e 59N. Os esteróis e os ácidos também foram abundantes nas outras três estações, enquanto que as alquenonas + alquenoatos foram substituídas pelos hidrocarbonetos de cadeias longas. A redução nas quantidades das alquenonas + alquenoatos ocorre principalmente na região onde estão localizadas as estações 48N e 32N, região oligotrófica, e está de acordo com o decréscimo da biomassa de cocolitóforídios (principais espécies de algas responsáveis pela biossíntese desses compostos) na região. Além dos esteróis e das alquenonas, outro grupo produzido por fitoplâncton que mostrou variação significativa ao longo da radial foi o dos poliinsaturados. Os outros dois grupos de origem marinha - hidrocarbonetos e álcoois de cadeias médias - apresentaram poucas variações.

Tabela 2. Valores integrados ($\mu\text{g cm}^{-2}$) do total e de cada grupo de compostos orgânicos nos 4,6 cm de profundidade em cada estação de amostragem ao longo da radial 20° Oeste no Oceano Atlântico Norte. Médias do IPC nas camadas do topo (0,0 – 0,3 cm) e do fundo (2,5 – 4,6 cm)

Valores do total e de cada grupo	61N	59N	48N	32N	24N	18N
Total	52,8	19,7	11,2	15,8	-	29,2
Esteróis ^a	10,4	3,4	1,9	2,6	-	6,4
Alquenonas e Alquenoatos ^b	11,1	3,8	1,1	1,8	-	3,4
Ácidos graxos poliinsaturados ^c	2,1	0,4	0,2	0,2	-	0,6
Álcoois (C ₁₆ , C ₁₈ e C ₂₀)	1,6	1,4	0,9	0,9	-	1,1
n-alcanos (C ₁₈ – C ₂₀)	0,5	0,3	0,2	0,3	-	0,3
Ácidos graxos saturados (C ₂₂ – C ₃₀)	11,1	3,1	1,7	2,7	-	4,7
Álcoois (C ₂₂ – C ₂₈)	3,2	1,5	0,6	1,2	-	2,2
n-alcanos (C ₂₅ – C ₃₃)	3,1	1,7	1,2	2,8	-	5,2
Hopanoídes ^d	1,5	0,5	0,2	0,3	-	0,2
Ácidos graxos saturados (C ₁₅ e C ₁₇) ^e	6,0	2,2	2,0	2,1	-	2,1
IPC ^f Topo (0,0 – 0,3 cm) Fundo (2,5 – 4,6 cm)	2,2 3,9	1,5 2,8	1,4 2,1	1,3 4,0	3,1 5,8	1,4 5,4

^a Ver identificação na Figura 3

^b Alquenonas C₃₇ e C₃₈ mono, di e triinsaturadas. Alquenoatos de metila, C₃₆, di e triinsaturados

^c Ácidos C_{20:2}, C_{20:5}, C_{21:6} e C_{22:6} (número de átomos de carbono : número de ligações duplas). As posições das ligações duplas no ácido diinsaturado (C_{20:2}) não foram determinadas. Os ácidos representados por C_{20:5}, C_{21:6} e C_{22:6} são 5(Z),8(Z),11(Z),14(Z),17(Z)-eicosapentaenóico, 4(Z),7(Z),10(Z),13(Z),16(Z),19(Z)-eneicosaxaenóico, 4(Z),7(Z),10(Z),13(Z),16(Z),19(Z)-docosaenóico, respectivamente

^d C₃₂, ácido hopanoico e hopanol

^e Lineares e ramificados (do tipo *iso* e *anteiso*, ver texto)

^f IPC (Índice Preferencial de Carbono) calculado com base na razão ímpar/par dos n-alcanos na faixa de C₂₂ até C₃₂. Os valores foram estimados a partir das áreas calculadas com base no fragmentograma m/z 85, característico dos hidrocarbonetos lineares

Os principais grupos de compostos orgânicos apresentados na Tabela 2 foram separados com base nas suas principais fontes naturais e colocados em um gráfico *versus* a latitude (Figura 2). Os valores integrados revelaram que os compostos de origem marinha (alquenonas + alquenoatos e esteróis) predominaram na estação 61N, que foi amostrada no início de setembro, após a floração das algas na primavera, sendo as concentrações cerca de três vezes superiores às da estação 59N, que foi amostrada antes do período da floração, no mês de maio (Figura 2a). Essas diferenças na abundância são um reflexo das flutuações sazonais que ocorrem com a produtividade primária e, por conseguinte, com as concentrações dos lipídios na coluna d'água, associada a uma variação sazonal da taxa de sedimentação e ciclos de degradação. Os ácidos carboxílicos de cadeias longas, considerados de origem terrestre, também apresentaram o mesmo comportamento dos esteróis e das alquenonas + alquenoatos, o que sugere uma possível fonte marinha para eles (Figura 2b). O aumento das concentrações dos esteróis e alquenonas + alquenoatos na estação 18N, comparado aos valores na 48N e 32N, indica a influência de ressurgência na produtividade das águas superficiais daquela região, mais próxima do continente africano.

Ao contrário dos biomarcadores marinhos, os terrestres exibiram uma tendência mais significativa de aumento a partir da estação 48N no sentido da 18N (Figura 2b). Uma variação que está de acordo com o esperado aumento no fluxo de material terrestre para o oceano proveniente do continente africano, graças principalmente à ação dos fortes ventos do Saara⁵³. Na Figura 2c foram incluídos os compostos considerados de origem microbiana: hopanóides e ácidos graxos saturados (C_{15} e C_{17}) lineares e ramificados (do tipo *iso* e *anteiso*, ou seja, com um grupamento metila ligado ao penúltimo e antepenúltimo átomo de carbono da cadeia principal, respectivamente)²⁵. Tanto os hopanóides quanto os ácidos graxos não mostraram variações significativas ao longo da radial. O ligeiro aumento observado na estação 61N pode ser devido a um incremento na atividade microbiana em resposta ao aumento dos fitodetrítos depositados naquela região após a floração das algas.

Em resumo, os resultados apresentados na Figura 2 indicam que nos testemunhos localizados mais ao norte, portanto em regiões de alta produtividade primária, os compostos marinhos apareceram predominantemente, enquanto que nos testemunhos mais próximos à

costa africana, particularmente na estação 18N, predominaram os compostos terrestres.

A distribuição mais interessante encontrada ao longo da radial foi a dos esteróis (Figura 3). A partir do valor integrado (I) para cada esteroil (ver equação 1), foram avaliadas as mudanças quantitativas em toda a região. O colesterol (**D**) predominou em todos os locais, sendo que a sua abundância relativa estendeu-se de 22% em 61N a 38% em 48N e 32N, com valores integrados que variaram de 2,36 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (61N) a 0,69 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (48N). Valores intermediários foram encontrados nos outros testemunhos. O composto $C_{29} \Delta^5$ (**K**) foi o segundo esteroil mais abundante em todos os locais, 15 - 24%, com valores integrados entre 1,54 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (61N) e 0,36 mg cm^{-2} (18N). Os outros esteróis também abundantes, $C_{28} \Delta^{5,22}$ e $C_{29} \Delta^{5,22}$ (**F** e **J**), são derivados principalmente de diatomáceas e primnesiofitas²⁷. Em contraste com outros 4H-esteróis, o $C_{29} \Delta^{5,22}$ foi o único a mostrar um aumento na porcentagem relativa e na concentração desde a estação 61N até a 18N. Um outro esteroil também proveniente de diatomáceas ($C_{27} \Delta^{5,22}$, **B**) foi detectado em maior abundância na 61N. O composto estanol C_{27} (**E**), atribuído à redução microbiana do $C_{27} \Delta^5$, foi encontrado com baixas porcentagens na maioria dos testemunhos analisados (< 10%), com exceção da estação 59N (> 10%). O único 4-metil esteroil identificado, dinosterol (**M**), apresentou uma baixa porcentagem relativa (< 10%) em todos os locais. Em termos quantitativos, houve uma redução de um quinto na quantidade desse composto entre 61N (0,39 $\mu\text{g cm}^{-2}$) e 48N (0,08 $\mu\text{g cm}^{-2}$). Entretanto, o maior valor foi observado na estação 18N (0,43 $\mu\text{g cm}^{-2}$). Pequenas alterações nas concentrações e porcentagens relativas foram também observadas para os outros esteróis identificados.

ÍNDICE BASEADO NA DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS TERRESTRES

O IPC dos *n*-alcanos de todos os testemunhos foi estimado a partir das áreas dos picos gerados com o fragmentograma de massas *m/z* 85, característico dos hidrocarbonetos lineares (Tabela 2). Na estação 61N, esse índice variou de 2,2 (Topo) para 3,9 (Fundo). Na 59N também foi observado um acréscimo, de 1,5 (Topo) para 2,8 (Fundo). Para a estação 48N foram registrados valores bem mais baixos, com pouca variação (1,4 e 2,1 para o Topo e Fundo, respectivamente). Em contraste

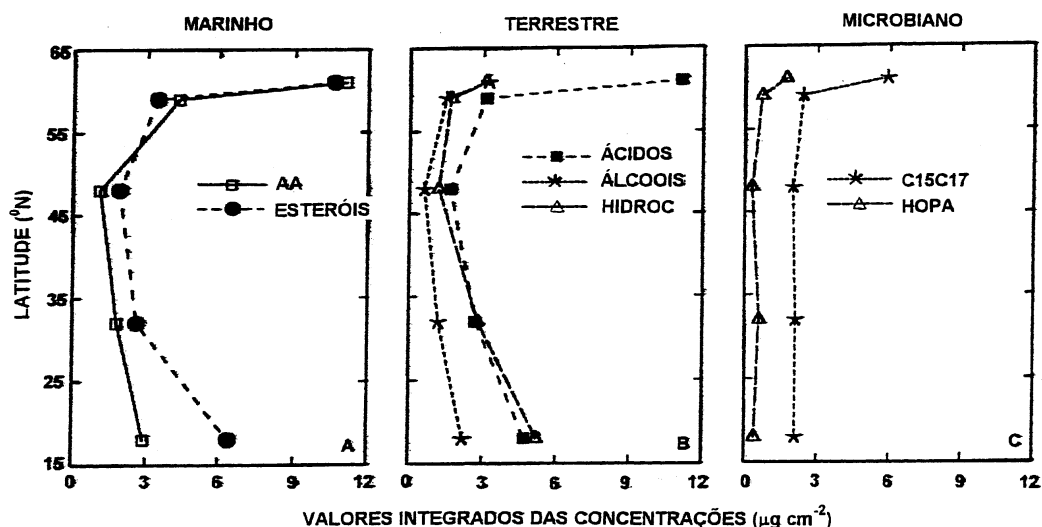


Figura 2. Valores integrados (ao longo dos 4,6 cm) para os principais grupos de compostos orgânicos de origem predominantemente marinha (A), terrestre (B) e microbiana (C) nas diferentes latitudes ao longo da radial 20° Oeste. As abreviaturas representam os seguintes grupos: AA (alquenonas + alquenoatos de alquila; ver Tabela 2); ESTERÓIS (todos os esteróis apresentados na Figura 3); ÁCIDOS (ácidos carboxílicos, $C_{22} - C_{32}$); ÁLCOOIS (álcoois, $C_{22} - C_{28}$); HIDROC (*n*-alcanos, $C_{25} - C_{33}$); C15C17 (ácidos carboxílicos lineares e ramificados; ver texto); HOPA (C_{32} ácido hopanóico e hopanol)

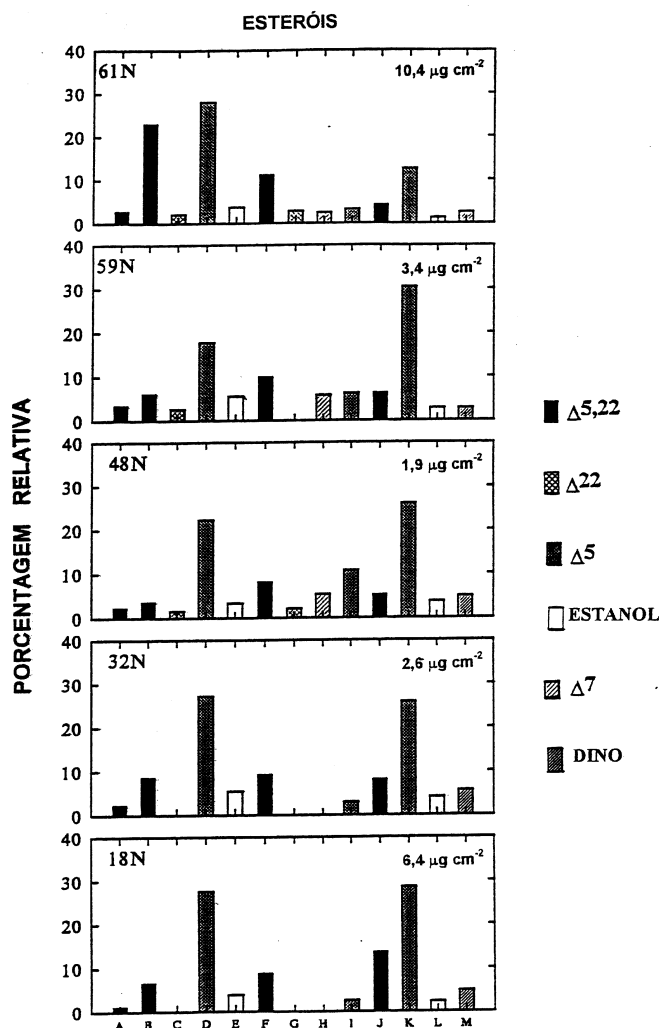


Figura 3. Histogramas com as porcentagens relativas dos principais esteróis. As porcentagens foram calculadas a partir dos valores integrados nos 4,6 cm de profundidade em cada local de amostragem ao longo da radial 20° Oeste. Identificação das letras: A: 27-Nor-24-metil-5,(22E)-colestadieno-3 β -ol; B: 5,(22E)-Colestadieno-3 β -ol (C_{27} , $\Delta^{5,22}$); C: 5 α -Colest-(22E)-en-3 β -ol (C_{27} , Δ^{22}); D: 5-Colesteno-3 β -ol (C_{27} , Δ^5 , colesterol); E: 5 α -Colestano-3 β -ol (estanol C_{27}); F: 24-Metil-5,(22E)-colestadieno-3 β -ol (C_{28} , $\Delta^{5,22}$); G: 24-Metil-5 α -colest-(22E)-en-3 β -ol (C_{28} , Δ^{22}); H: 7-Colesteno-3 β -ol (C_{27} , Δ^7); I: 24-Metil-5-colesteno-3 β -ol (C_{28} , Δ^5); J: 24-Etil-5,(22E)-colestadieno-3 β -ol (C_{29} , $\Delta^{5,22}$); K: 24-Etil-5-colesteno-3 β -ol (C_{29} , Δ^5); L: 24-Etil-5 α -colestano-3 β -ol (estanol C_{29}); M: 4 α ,23,24-Trimetil-5 α -colest-22-en-3 β -ol (dinosterol)

com esses locais, os dois testemunhos mais próximos da África apresentaram as maiores diferenças entre as duas profundidades. Na estação 32N, o IPC aumentou de 1,3 (Topo) para 4,0 (Fundo); enquanto que na 18N os valores encontrados foram 1,4 (Topo) e 5,4 (Fundo). O *n*-alcano C_{31} predominou em todos os locais. Nos sedimentos da estação 24N, onde foram encontrados poluentes de petróleo, os valores do IPC também variaram consideravelmente entre o Topo e o Fundo (3,1 e 5,8, respectivamente). Esse aumento sistemático do IPC observado a partir da superfície para todos os testemunhos, sugere que os hidrocarbonetos lineares podem ser provenientes de mais de uma fonte. De acordo com Gagosian e Peltzer¹⁸, é possível que a variação na distribuição relativa dentro de um certo grupo, com a profundidade, seja devido às diferentes origens dos componentes de um mesmo gru-

po, ocorrendo uma degradação preferencial quando são incorporados ao ambiente sedimentar. De fato, com base na mudança do IPC a partir da análise de sedimentos da costa do Peru, Volkman e colaboradores⁵⁴ sugeriram a existência de uma outra fonte de hidrocarbonetos lineares (C_{20} - C_{35}), possivelmente algas, além dos vegetais superiores. Portanto, a mudança no IPC com a profundidade pode ser um indicativo de que os hidrocarbonetos provenientes de vegetais superiores são mais preservados do que os mesmos compostos provenientes de outras fontes. Isso deve acontecer por causa da ligação com a matriz mineral, que proporciona maior resistência à biodegradação¹⁸.

Os outros dois grupos de compostos terrestres também apresentaram uma relação entre os componentes pares e ímpares típica de vegetais superiores. Para os ácidos carboxílicos, a predominância dos pares sobre os ímpares foi eminente em todos os locais, sendo que os ácidos lineares C_{24} e C_{26} destacam-se com as maiores porcentagens (aproximadamente 20 e 30%, respectivamente, do total). A predominância dos pares sobre os ímpares foi também observada para os álcoois lineares, com destaque para C_{26} e C_{28} (aproximadamente 20 e 30%, respectivamente, do total). Na estação 18N, o álcool C_{28} representou cerca de 40% do total dos álcoois detectados. Esses resultados estão de acordo com o esperado para a distribuição dos biomarcadores de origem terrestre em sedimentos marinhos.

OUTROS COMPOSTOS ORGÂNICOS IDENTIFICADOS

1-O-monoalquil-gliceróis

Compostos do tipo 1-O-monoalquil-gliceróis foram identificados em todas as estações (exceto 24N), mas em maior abundância na 61N (Tabela 3). Esses compostos têm como pico base o fragmento *m/z* 205 e quatro deles foram identificados empregando-se esse fragmentograma de massas, característico para o grupo (Figura 4)⁵⁵. Na Figura 5a encontra-se o espectro de massas do 1-O-monoheptadecil-glicerol.

Tabela 3. 1-O-monoalquil-gliceróis e hidróxi-ácidos identificados em todas as estações. As letras ao lado dos 1-O-monoalquil-gliceróis correspondem aos picos assinalados na Figura 4

Composto	Pico base		
	M^+	(<i>m/z</i>)	
1-O-MONOALQUIL-GLICERÓIS^a			
($C_{15}H_{31}$) 1-O-pentadecilglicerol	446	205	A
($C_{16}H_{31}$) 1-O-hexadecenilglicerol ^b	458	205	B
($C_{16}H_{33}$) 1-O-hexadecilglicerol	460	205	C
($C_{17}H_{35}$) 1-O-heptadecilglicerol	474	205	D
HIDRÓXI-ÁCIDOS^a			
Ácido 9-hidróxi-pentadecanóico	344	259	
Ácido 3-hidróxi-nonadecanóico	400	175	
Ácido 12-hidróxi-hexacosanóico	498	301	
Ácido 12-hidróxi-octacosanóico	526	301	
Ácido 17-hidróxi-tritriacontanóico	596	327	
Ácido 23-hidróxi-tetraicosanóico	470	117	
Ácido 25-hidróxi-hexacosanóico	498	117	
Ácido 24-hidróxi-tetraicosanóico	470	[M - 43] ⁺	
Ácido 26-hidróxi-hexacosanóico	498	[M - 43] ⁺	
Ácido 9,10-di-hidróxi-octadecanóico	484	259	

^a Os hidróxi-ácidos foram convertidos a ésteres metílicos. Tanto os hidróxi-ácidos quanto os 1-O-monoalquil-gliceróis foram silanizados antes da análise por CG-EM

^b A posição da ligação dupla não foi determinada

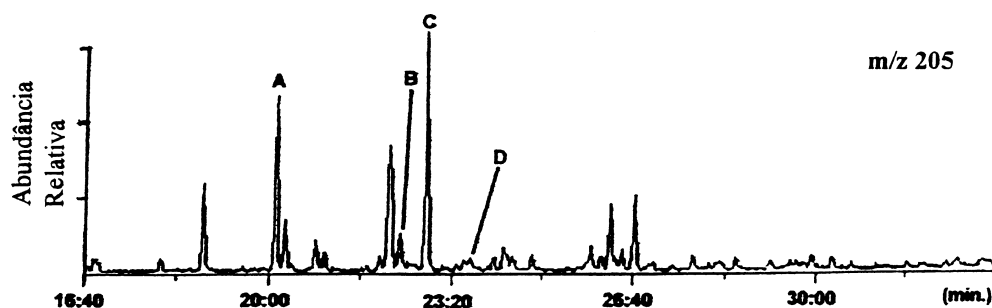


Figura 4. Fragmentograma de massas m/z 205, característico dos 1-*O*-monoalquil-gliceróis⁵⁵. Amostra extraída do intervalo 1,0 – 1,2 cm, estação 61N. A identificação dos picos encontra-se na Tabela 3

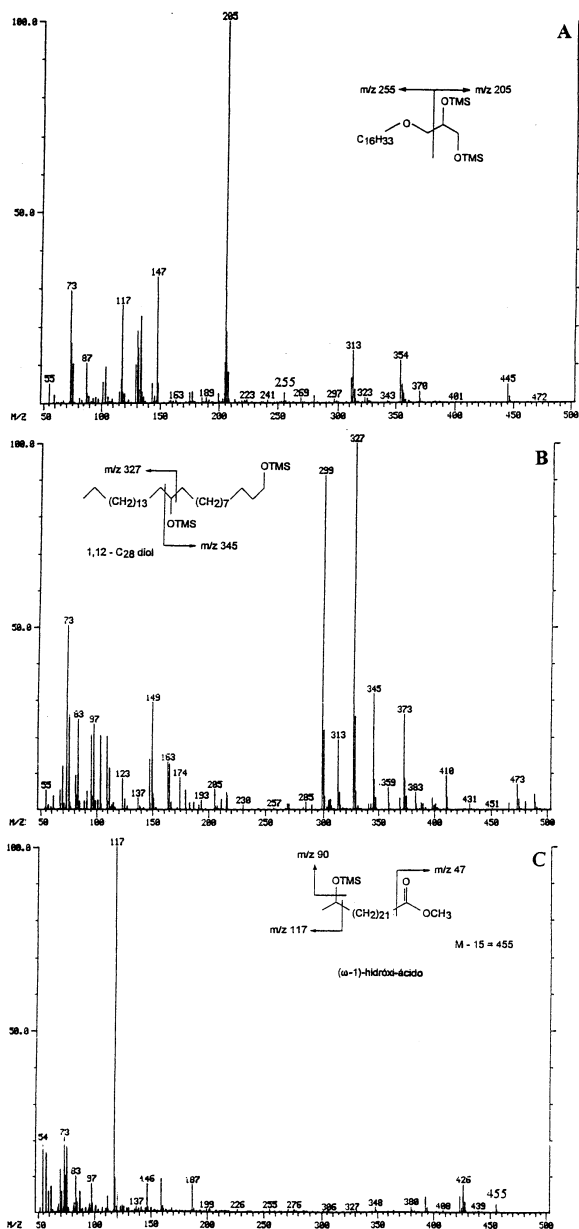


Figura 5. Espectros de massas dos compostos identificados por comparação com os espectros de massas encontrados na literatura⁵⁵: 1-*O*-monohexadecilglicerol (A); 1,12-Octacosanodiol (B); e ácido 23-hidróxi-tetraicosanóico (C). Após esterificação do ácido e silanização das hidroxilas

Até o presente, os 1-*O*-monoalquil-gliceróis têm sido relatados como produtos da metanólise de glicolípídios e fosfolípídios. Presume-se que esses lipídios existam sob a forma de alquil-acil-gliceróis e ocorram em bactérias fermentativas⁵⁵. É bastante provável que além dessas fontes, outras também sejam responsáveis pela presença desses compostos em sedimentos marinhos. Recentemente, Pancost e colaboradores⁵⁶ identificaram três novas séries de dialquil-gliceróis em águas profundas e intersticiais no mar Mediterrâneo, possivelmente procedentes de bactérias termofílicas.

Alcanodióis

Uma série de alcanodióis foi detectada nos sedimentos das cinco estações. Esses compostos foram tentativamente identificados através da comparação com espectros de massas da literatura (ver, por exemplo, o espectro de massas na Figura 5b). Em 1988, Zeng⁵⁵ identificou alcanodióis com hidroxilas ligadas no primeiro e último, ou penúltimo, átomos de carbono da cadeia principal (usualmente, esses compostos são conhecidos como α,ω - e $\alpha,(\omega-1)$ -alcanodióis, respectivamente) após pirólise de amostras de xisto de origem chinesa. Com base nos resultados, e o fato de que α,ω -alcanodióis de cadeias longas são encontrados nas ceras das folhas de certas plantas tropicais e subtropicais, Zeng sugeriu que os $\alpha,(\omega-1)$ -alcanodióis poderiam ser também originários de plantas terrestres. Inclusive, essa pode ser a origem do C_{28} $\alpha,(\omega-1)$ -alcanodiol (1,27-Octacosanodiol), o único composto do tipo $\alpha,(\omega-1)$ que foi identificado em todas as estações.

Um outro diol identificado foi o composto 1,15-triacontanodiol. Nas estações 32N e 18N foram encontradas as maiores quantidades desse composto (0,48 e 0,30 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente) dentro dos primeiros 10 mm de profundidade. Esse resultado está de acordo com a sua procedência: cianobactérias. De acordo com Dias⁵⁷, essas bactérias são encontradas em maior quantidade naquela região do Atlântico, onde estão localizadas as duas estações, em comparação com outras regiões mais ao norte e ao sul da radial.

Hidróxi-ácidos

Os hidróxi-ácidos foram identificados nas cinco estações, porém em maior abundância na estação 61N (Tabela 3). Esses compostos foram caracterizados por comparação com os espectros de massas encontrados na literatura (ver, por exemplo, o espectro de massas na Figura 5c). Os compostos 9-, 12- e 17-hidróxi-ácidos foram tentativamente identificados com base nas suas fragmentações e nos mecanismos de fragmentação propostos por Hunneman e Eglinton⁵⁸ para outros mono- e di-hidróxi-ácidos. Uma estimativa semi-quantitativa desses compostos na estação 61N foi feita utilizando-se os picos bases dos espectros de massas. O ácido 12-hidróxi-

octacosanóico foi o mais abundante ($0,537 \mu\text{g g}^{-1}$) dentro dos primeiros 10 mm de sedimento.

O ácido 25-hidróxi-hexacosanóico (usualmente conhecido como pertencente ao grupo dos (ω -1)-hidróxi-ácidos) foi o componente dominante entre os (ω -1)-hidróxi-ácidos identificados em sedimentos de fundo de lagoas e lagos da Antártica por Matsumoto e colaboradores⁵⁹. Esses compostos foram posteriormente isolados de bactérias metanogênicas⁶⁰. Outra possível origem seria por meio de microrganismos aeróbicos através da oxidação de ácidos graxos de cadeias longas⁶¹. Com relação à origem dos ω -hidróxi-ácidos, Hunneman e Eglinton⁵⁸ sugeriram que eles poderiam ser provenientes das ceras de folhas, devido ao longo comprimento da cadeia carbônica ($> C_{24}$).

Somente um 2-hidróxi-ácido foi identificado na estação 61N, e pode ter origem em microalgas e cianobactérias⁶². Os outros hidróxi-ácidos (9-, 12- e 17-) não parecem ter sido relatados ainda na literatura. O único di-hidróxi identificado, o ácido 9,10-di-hidróxi-octadecanóico, também não parece ter sido reportado anteriormente em sedimentos.

DISCUSSÃO: FLUTUAÇÕES SAZONAIS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

Os ácidos carboxílicos poliinsaturados foram os indicadores mais sensíveis às flutuações sazonais no fluxo de fitodetritos para o fundo do oceano. Houve uma diferença na concentração desses compostos maior do que 85 % entre a estação 61N e as estações 59N e 48N, o que representou a maior variação para um grupo de biomarcadores analisado antes e depois da floração das algas. Isso significa que esses compostos são extremamente lábeis e facilmente assimilados pela comunidade microbiana e organismos bênticos presentes no fundo do oceano. Os ácidos graxos poliinsaturados já foram, inclusive, usados como indicadores da presença de material orgânico ainda não degradado em sedimentos marinhos na interface sedimento-água⁶³.

No caso dos esteróis, comparando-se a distribuição dos principais compostos encontrados nos sedimentos, antes e depois da floração das algas, e que são produzidos por diatomáceas, primnesiofitas e dinoflagelados, observou-se que a quantidade desses esteróis na estação 59N foi de apenas um terço da encontrada na 61N. Assim como no caso dos ácidos graxos poliinsaturados, os esteróis foram também rapidamente assimilados pelos organismos bênticos. No entanto, a distribuição relativa dos esteróis foi bastante semelhante nos dois locais (Figura 3). Isso significa que, apesar das flutuações sazonais dos fitodetritos que alcançam o fundo do oceano, é provável que tenha ocorrido pouca variação na distribuição relativa dos principais esteróis ao longo do ano. A única exceção foi o esterol $C_{27}\Delta^{5,22}$, cuja concentração foi reduzida drasticamente nas estações 59N e 48N. É difícil interpretar um decréscimo na abundância de apenas um composto, uma vez que os outros esteróis do tipo $\Delta^{5,22}$ não mostraram o mesmo tipo de comportamento.

As concentrações dos biomarcadores do outro grupo marinho, alquenonas + alquenoatos de alquila, variaram menos entre essas estações ao norte, o que sugere uma maior resistência à biodegradação se comparados aos outros dois grupos marinhos estudados.

As concentrações dos compostos derivados de microrganismos mantiveram-se constantes ao longo da radial. Somente na estação 61N foi que se observaram aumentos nas concentrações dos ácidos carboxílicos lineares e ramificados, C_{15} e C_{17} , e dos hopanóides. Estima-se que uma parte dos ácidos C_{15} e C_{17} seja produzida por bactérias na própria coluna aquática^{64,65}. Entretanto, Pfannkuche e colaboradores⁷ verificaram que as águas da região norte do Atlântico são responsáveis pela formação de cerca de 25% da biomassa de bactérias, enquanto que os outros 75% dessa biomassa seriam encontra-

dos nos primeiros centímetros de sedimento. Com relação aos hopanóides identificados, são prováveis produtos de transformação de hopanos poli-hidroxilados encontrados em algas procarióticas^{66,67}, mas também podem ser biossintetizados por bactérias⁶⁸ e plantas⁶⁹. A presença desses compostos em sedimentos marinhos e lacustres é comumente atribuída a bactérias^{70,71}. Dessa forma, pode-se concluir que tanto os componentes ácidos, C_{15} e C_{17} , quanto os hopanóides foram produzidos essencialmente nos sedimentos.

A variação na abundância desses biomarcadores microbianos foi consistente com mudanças sazonais na biomassa de bactérias registradas ao longo dos primeiros 10 cm de profundidade em outros testemunhos coletados no Atlântico Norte⁷. Naqueles testemunhos, a concentração de bactérias medida nos sedimentos que continham os fitodetritos foi duas vezes superior à quantidade estimada nos sedimentos coletados antes da deposição dos fitodetritos.

Em contraste com os biomarcadores provenientes dos fitoplânctons e microrganismos, a abundância dos hidrocarbonetos e álcoois ($>C_{24}$) pouco variou com a floração. Essa pequena resposta à deposição sazonal indicou claramente uma origem não marinha para esses dois grupos. Entretanto, é possível que algumas espécies de algas também tenham contribuído com uma parte dos hidrocarbonetos encontrados nas regiões mais ao norte, conforme relatado por Salot⁷². Mas, caso isso ocorra, tal influência na quantidade de hidrocarbonetos deve ser mínima, tendo em vista a pouca variação na abundância desses compostos com as flutuações sazonais. Com relação ao aumento já mencionado na quantidade de hidrocarbonetos lineares no sentido norte - sul, observou-se que também houve um nítido incremento dos componentes ímpares (principalmente $C_{27} - C_{33}$) em relação aos pares ($C_{28} - C_{32}$) no mesmo sentido da radial, o que reforça a hipótese da maior contribuição terrestre para os sedimentos mais próximos à costa africana. Comparado aos hidrocarbonetos, o aumento na intensidade dos álcoois lineares no sentido norte - sul foi em menor proporção. Uma explicação para esta aparente discrepância seria, se considerarmos que ambos são oriundos de uma mesma fonte, a degradação preferencial dos álcoois em relação aos hidrocarbonetos ao longo da coluna d'água^{73,74}.

Ao contrário dos hidrocarbonetos e álcoois lineares, os ácidos carboxílicos de cadeias longas mostraram uma nítida diferença entre as amostras coletadas antes e depois da floração. Isso indica haver uma forte relação entre a quantidade desses ácidos que é transportada para o fundo do oceano e a flutuação sazonal na produtividade primária. Ácidos carboxílicos ($<C_{24}$) já foram identificados em espécies de diatomáceas, primnesiofitas e algas verdes²⁶. Esses mesmos autores também mostraram que diatomáceas podem contribuir com grandes quantidades de ácidos carboxílicos até C_{28} , com uma alta predominância dos pares sobre os ímpares. Portanto, fitoplânctons, em particular diatomáceas, devem ser os maiores fornecedores de ácidos graxos de cadeias longas para os sedimentos dessa região do Atlântico. No entanto, vale ressaltar que outros ácidos acima de C_{28} também foram encontrados nos sedimentos, indicando haver também a possibilidade de procedência terrestre.

A distribuição e a abundância dos esteróis nas estações mais ao norte da radial correlacionaram-se muito bem com as fontes de insumo para esses fitocompostos naquela região. Os principais 4H-esteróis presentes em 61N, 59N e 48N foram também encontrados no material particulado, em duas outras estações na mesma região (20°O , 60°N e 20°O , 47°N)³⁶. As quantidades e os tipos de esteróis identificados por esses autores dentro dos primeiros 50 m da coluna aquática apresentaram uma boa concordância com a distribuição dos organismos presentes nessa região do Atlântico, onde as diatomáceas, cocolitofóridos e dinoflagelados aparecem predominantemente.

A semelhança entre a distribuição dos esteróis na estação 32N e na coluna aquática foi menos evidente. Por se tratar de uma zona

oligotrófica, pode-se dizer que a quantidade de esteróis encontrada (possivelmente de diatomáceas e primnesiofitas) foi consideravelmente alta, se comparada com a dos outros locais. Entretanto, aumento semelhante foi relatado para a concentração de material particulado coletado nessa mesma região⁵⁷. Dias sugeriu que o aumento da biomassa seria devido ao fluxo de água proveniente do Mar Mediterrâneo, que estaria então carreando grandes quantidades de diatomáceas para essa região⁵⁷.

Na estação 18N verificou-se um aumento considerável na quantidade de dinosterol, provavelmente devido à proximidade desta estação de uma região de ressurgência. Comparando-se com os testemunhos mais ao norte (exceto 61N), observou-se também um aumento na quantidade de outros esteróis, tais como $C_{27}\Delta^{5,22}$, $C_{28}\Delta^{5,22}$ e $C_{29}\Delta^{5,22}$. Esse aumento na quantidade de fitoesteróis está de acordo com as espécies predominantes que habitam aquele ambiente: diatomáceas, primnesiofitas e dinoflagelados.

Além dos esteróis, as alquenonas e os alquenoatos de alquila também se encontram bem documentados no Atlântico Norte^{38,75}. Há um predomínio das espécies que produzem tais compostos na região mais ao norte, acima da latitude 40°N, e a concentração dessas algas pode aumentar cerca de dez vezes durante a floração³⁶. Essa observação explica a grande quantidade de alquenonas e alquenoatos de alquila encontrada na estação 61N. Por outro lado, a menor quantidade desses biomarcadores nos testemunhos das estações 59N e 48N foi consistente com a redução da biomassa de coccolitofóridios na coluna d'água, fato este observado por Weeks e colaboradores³⁶ nesta mesma região antes da floração das algas. Com base na maior quantidade de alquenonas, alquenoatos de alquila e esteróis presentes nesses sedimentos mais ao norte da radial, pode-se inferir que as diatomáceas e os coccolitofóridios foram as espécies que mais contribuíram para a formação do material orgânico presente no sedimento daquela região.

Observando novamente a Tabela 1, percebe-se que a produtividade primária é maior na região onde estão localizadas as estações 61N e 59N, diminui no sentido das estações 48N e 32N, e volta a aumentar novamente na região próxima ao continente africano, onde estão localizadas as estações 24N e 18N. O teor de carbono orgânico (Corg) também acompanha essa mesma tendência. Portanto, baseado no que foi discutido sobre as possíveis fontes e a abundância dos compostos orgânicos nos sedimentos, pode-se concluir que as diatomáceas aparecem predominantemente ao longo de toda a radial e, juntamente com as primnesiofitas e os dinoflagelados, são as que mais contribuem para a produtividade primária na região próxima à costa oeste da África; enquanto que os coccolitofóridios aparecem em maior quantidade nas águas mais frias ao norte. O grande aumento na taxa de sedimentação mais ao norte é devido às intensas florações na região.

A PRESENÇA DE POLUENTES FÓSSEIS NA ESTAÇÃO 24N

O uso de hidrocarbonetos não aromáticos como traçadores de poluentes já está bem estabelecido⁷⁶⁻⁷⁸. Alguns critérios são utilizados na tentativa de diferenciar aportes naturais e antrópico pela simples avaliação dos biomarcadores não aromáticos. Tais critérios podem ser limitados, mas fornecem uma rápida indicação de contaminação: a) predominância de hidrocarbonetos lineares ímpares/pares, empregando-se o índice IPC discutido anteriormente; b) razão hidrocarbonetos não aromáticos sobre o conteúdo de carbono orgânico no sedimento; e c) conteúdo de misturas complexas presentes em cromatogramas⁷⁷. Em conjunto com esses parâmetros apresentados, outros indicadores de poluentes fósseis, como os hidrocarbonetos cíclicos, em particular hopanos e esteranos, podem ser também empregados^{76,78}.

Devido à iminente presença de contaminantes em sedimentos marinhos contemporâneos, é possível que o índice utilizado neste trabalho para avaliar aporte terrestre (IPC) tenha sido afetado diretamente por tal evento. Vale lembrar que em todos os locais foi observado um aumento considerável do IPC com a profundidade.

Para avaliar essa possível contribuição antrópica, foram analisadas amostras sedimentares de todos os locais estudados. Os resultados apresentados aqui foram obtidos a partir da estação 24N (Figura 1), único local onde foi detectada uma quantidade considerável de compostos cíclicos, principalmente com esqueletos do tipo hopanóide, nos primeiros milímetros da interface sedimento-água. As análises por CG-EM revelaram que somente traços desses biomarcadores estavam presentes nas camadas mais profundas deste testemunho. Os seguintes grupos de biomarcadores foram pesquisados através de seus fragmentogramas de massas característicos: hopanos (m/z 191), esteranos (m/z 217 e m/z 218), esterenos (m/z 215), diasteranos (m/z 259), diasterenos (m/z 257), 4-metil-esteranos (m/z 231), 4-metil-esterenos (m/z 229), 4-metil-diasteranos (m/z 273) e 4-metil-diasterenos (m/z 271).

Esqueletos hopanóides, com configurações do tipo $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$, foram identificados nas camadas superiores da estação 24N através do fragmentograma de massas m/z 191 (Figura 6). O composto $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopano apareceu predominantemente (pico 9), com cerca de 25% (ca. $0,20 \mu\text{g g}^{-1}$) do total dos hopanóides. Uma série homóloga de epímeros 22S e 22R foi detectada a partir do C_{31} até o C_{35} . Alguns hopenos também foram detectados nesse testemunho, sendo o composto 22,29,30-trinor-17(21)-hopeno o biomarcador predominante.

A presença dos hopanos com estruturas termodinamicamente mais estáveis (do tipo $\alpha\beta$) e dos epímeros 22S/22R são um forte indicativo da contaminação por petróleo. Um grande número de autores já ressaltou que a razão 22S/(22S + 22R) pode ser um indicativo de "maturação", com valores aumentando de 0 a 0,6, conforme o estágio de maturação⁷⁹⁻⁸¹. Portanto, essa razão pode ser também utilizada como um indicador de poluição⁷⁶. Para o local 24N, foram encontrados os seguintes valores da razão 22S/(22S + 22R) para cada par de hopanos: $C_{31} = 0,51$; $C_{32} = 0,59$; $C_{33} = 0,48$; $C_{34} = 0,38$ e $C_{35} = 0,60$. Apesar desses resultados, o IPC da estação 24N ficou bem acima de um, que seria o valor esperado, ou aproximado, para um ambiente impactado por petróleo. Vale lembrar que o valor do IPC calculado inclui também os hidrocarbonetos de origem terrestre, que devem predominar no local e "mascarar" o valor esperado próximo de um.

Os esteróides monoaromáticos, homólogos C_{27} e C_{29} , com anéis aromáticos A e B, também foram identificados nos primeiros milímetros da estação 24N. O monoaromático C_{27} , anel B, predominante, foi encontrado também nos outros locais. Esses biomarcadores foram identificados através do pico base característico para este grupo, m/z 211, resultante da fragmentação do anel D (Figura 6). A presença desses monoaromáticos, chamados de antraesteróides, em sedimentos recentes parece estar relacionada a uma rápida alteração diagenética de seus precursores, os esteróides biogênicos, através da desidrogenação dos $\Delta^{3,5}$ -esteradienos^{82,83}. Esteróides monoaromáticos, anel B, já foram reportados, por exemplo, em xistos, sedimentos recentes da costa do Peru e Bacia da Angola^{42,84,85}. A configuração na posição C-14 não foi determinada no presente estudo. Entretanto, é provável que esses compostos sejam os produtos esperados a partir da transformação da "junção biológica" *trans* dos anéis C/D, uma vez que seus espectros de massas foram comparados com os espectros de massas de autênticos padrões encontrados na literatura⁸⁴. Os esteróides monoaromáticos, anel A, ocorrem em sedimentos com um certo grau de maturação, já próximo do estágio de formação do petróleo⁸³.

Os resultados e a procedência dos biomarcadores apresentados acima fornecem subsídios para se afirmar que o sedimento na região

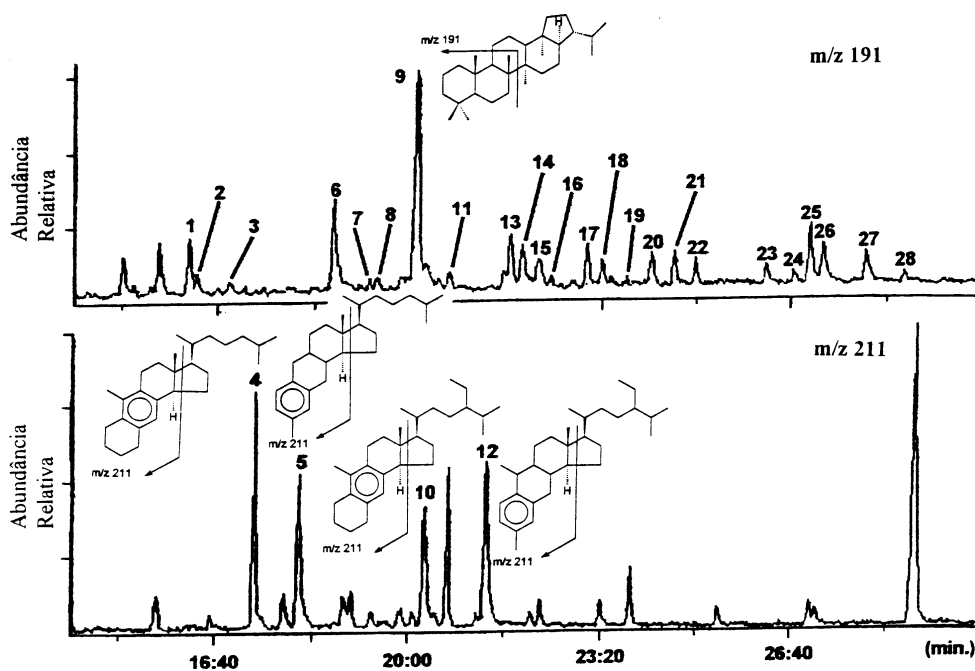


Figura 6. Fragmentogramas de massas m/z 191, característico dos esqueletos hopanóides, e m/z 211, característico dos esteróides monoaromáticos (anéis A ou B). Amostra de sedimento da estação 24N. Identificação dos picos: 1: 22,29,30-Trinor-17(21)-hopeno; 2: 22,29,30-Trinor-18 α (H)-neohopano; 3: 22,29,30-Trinor-17 α (H)-hopano; 4: 1(10-6)-Abeo-14 α -colesta-5,7,9(10)-trieno; 5: 19-Nor-4-metil-1,3,5(10)-colestatrieno; 6: 30-Nor-17 α (H),21 β (H)-hopano; 7: 17(21)-Hopeno; 8: 30-Nor-17 β (H),21 α (H)-moretano; 9: 17 α (H),21 β (H)-Hopano; 10: 1(10-6)-Abeo-etil-14 α -colesta-5,7,9(10)-trieno; 11: 17 β (H),21 α (H)-Moretano; 12: 19-Nor-etil-4-metil-1,3,5(10)-colestatrieno; 13: (22S)-17 α (H),21 β (H)-Homohopano; 14: (22R)-17 α (H),21 β (H)-Homohopano; 15: 17 β (H),21 β (H)-Hopano; 16: 17 β (H),21 α (H)-Homomoretano; 17: (22S)-17 α (H),21 β (H)-Bis-homohopano; 18: (22R)-17 α (H),21 β (H)-Bis-homohopano; 19: ?; 20: 17 β (H),21 β (H)-Homohopano; 21: (22S)-17 α (H),21 β (H)-Tris-homohopano; 22: (22R)-17 α (H),21 β (H)-Tris-homohopano; 23: (22S)-17 α (H),21 β (H)-Tetraquis-homohopano; 24: (22R)-17 α (H),21 β (H)-Tetraquis-homohopano; 25: 2,6,10,14,19,23,27,31-Octametil-dotriacontano (licopano); 26: ?; 27: (22S)-17 α (H),21 β (H)-Pentaquis-homohopano; 28: (22R)-17 α (H),21 β (H)-Pentaquis-homohopano

da estação 24N apresenta indício de contaminação por poluentes derivados de petróleo. Esses resultados são compatíveis com a realidade do local, pois naquela região existe um intenso tráfego de petroleiros procedentes da Nigéria com destino à Europa.

CONCLUSÕES

Comparando-se as distribuições dos principais grupos de compostos orgânicos, observa-se uma grande semelhança entre as duas estações mais ao norte. Esse resultado indica que, apesar da variação sazonal na quantidade de matéria orgânica depositada no fundo do oceano, as distribuições dentro de cada grupo permanecem praticamente inalteradas ao longo de todo o ano. A composição lipídica dos sedimentos dessa região mais ao norte contrasta com os resultados quantitativos obtidos para as estações mais próximas ao continente africano. As variações quantitativas dos grupos de origem marinha foram compatíveis com as mudanças na biomassa marinha presente na coluna aquática. Portanto, para a primeira questão apresentada no início desse artigo, pode-se responder que sim para as duas perguntas.

No caso da questão dois, pode-se afirmar que a distribuição e a abundância dos principais esteróis, alquenonas e alquenoatos de alquila, encontrados em cada estação, foram compatíveis com as fontes primárias de insumo desses biomarcadores presentes na coluna aquática. As diferenças regionais encontradas nos sedimentos concordam com os estudos realizados previamente, ou em paralelo a este trabalho, sobre a produtividade primária em toda a região leste do Oceano Atlântico Norte. Entretanto, no caso do aporte de materi-

al terrestre para o oceano, os trabalhos têm se limitado às regiões mais próximas ao continente africano, sendo necessários ainda mais estudos capazes de fornecer informações sobre a possível origem dos compostos orgânicos, considerados de origem terrestre, que foram encontrados nas estações mais ao norte (61N e 59N).

Infelizmente, para a questão três, os resultados obtidos junto à estação 24N apontam para um quadro de contaminação por combustível fóssil. Para essa estação, o emprego do IPC foi bastante limitado, pois parece haver mais de uma fonte de hidrocarbonetos atuando simultaneamente, o que dificulta a interpretação dos resultados obtidos com esse índice. No entanto, a presença dos outros biomarcadores, que foram encontrados apenas nessa estação, atesta o grau de contaminação daquela região.

AGRADECIMENTOS

Aos grupos que participaram das viagens no *Charles Darwin 53* e *Discovery 191* pela inestimável ajuda nas coletas. Ao Prof. G. Eglinton, à Dra. M.H. Conte e a todo o grupo da OGU, Universidade de Bristol. Ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- Suthhof, A.; Jennerjahn, T. C.; Schäfer, P.; Ittekkot, V.; *Deep Sea Res. Part II* **2000**, *47*, 329.
- Schlünz, B.; Schneider, R. R.; Müller, P. J.; Showers, W. J.; Wefer, G.; *Chem. Geology* **1999**, *1-4*, 263.
- Fernandes, M. B.; Sicre, M. -A.; Cardoso, J. N.; Macêdo, S. J.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *231*, 1.

4. Hernandez, M. E.; Mead, R.; Peralba, M. C.; Jaffé, R.; *Org. Geochem.* **2001**, *32*, 21.
5. Stephens, M. P.; Kadko, D. C.; Smith, C. R.; Latasa, M.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 4605.
6. Sonzogni, C.; Bard, E.; Rostek, F.; *Quat. Science Rev.* **1998**, *17*, 1185.
7. Pfannkuche, O.; Boetius, A.; Lochte, K.; Lundgreen, U.; Thiel, H.; *Deep Sea Res. Part I*, **1999**, *46*, 573.
8. Weaver, P. P. E.; Chapman, M.R.; Eglinton, G.; Zhao, M.; Rutledge, D.; Read, G.; *Paleoceanography* **1999**, 336.
9. Madureira, L. A. S.; Piccinini, A.; *Rev. Bras. Oceanogr.* **1999**, *47*, 115.
10. Santos, V.; Billet, D. S. M.; Rice, A. L.; Wolff, G. A.; *Deep Sea Res.* **1994**, *41*, 878.
11. Madureira, L. A. S.; van Kreveland, S. A.; Eglinton, G.; Conte, M. H.; Ganssen, G.; van Hinte, J. E.; Ottens, J.; *Paleoceanography* **1997**, *12*, 255.
12. Sauter, E. J.; Schlüter, M.; Suess, E.; *Deep Sea Res. Part I* **2001**, *48*, 529.
13. Conte, M. H.; Madureira, L. A. S.; Eglinton, G.; Keen, D.; Rendall, C.; *Org. Geochem.* **1994**, *22*, 979.
14. Madureira, L. A. S.; Conte, M. H.; Eglinton, G.; *Paleoceanography* **1995**, *10*, 627.
15. Sicre, M. –A.; Tian, R. C.; Broyelle, I.; Saliot, A.; *Mar. Chem.* **1993**, *42*, 11.
16. Kevenvolden, K. A.; *Nature* **1966**, *209*, 573.
17. Simoneit, B. R. T. Em *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*; Talwani, M., ed.; Government Printing Office: USA, 1976, p. 805.
18. Gagosian, R. B.; Peltzer, E. T.; *Org. Geochem.* **1986**, *10*, 661.
19. Henrichs, S. M.; *Mar. Chem.* **1992**, *39*, 119.
20. Gaskell, S. J.; Eglinton, G.; *Nature* **1975**, *254*, 209.
21. Van Vleet, E. S.; Quinn, J. G.; *Deep Sea Res.* **1979**, *26A*, 1225.
22. Smith, D. J.; Eglinton, G.; Morris, R. J.; *Nature* **1983**, *304*, 259.
23. Erwin, J. A. Em *Lipids and Biomembranes of Eukaryotic Microorganisms*; Erwin, J. A., ed.; Academic Press: Nova Iorque, 1973, p. 41.
24. Vianni, R.; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 400.
25. Pery, G. J.; Volkman, J. K.; Johns, R. B.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1979**, *43*, 1715.
26. Volkman, J. K.; Jeffrey, S. W.; Nichols, P. D.; Rogres, G. I.; Garland, C. D.; *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **1989**, *128*, 219.
27. Volkman, J. K.; *Org. Geochem.* **1986**, *9*, 83.
28. Fleury, B. G.; Pitombo, L. F.; Teixeira, V. L.; Kelecom, A.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 37.
29. Goad, L. J. Em *Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives. II*; Scheuer, P. J., ed.; Academic Press: New York, 1978, p. 75.
30. Ikekawa, N. Em *Sterols and Bile Acids*; Danielsson, H.; Sjovall, J., eds.; Elsevier: London, 1985, p. 275.
31. Wakeham, S. G.; Lee, C.; Farrington, J. W.; Gagosian, R. B.; *Deep Sea Res.* **1984**, *31*, 509.
32. Wakeham, S. G.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *46*, 2239.
33. Mermoud, F.; Wunsche, L.; Clerc, O.; Gulacar, F. O.; Buchs, A.; *Org. Geochem.* **1984**, *6*, 25.
34. Nishimura, M.; Koyama, T.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, *41*, 379.
35. Gagosian, R. B.; Smith, S. O.; Lee, C.; Farrington, J. W.; Frew, N. M. Em *Adv. Org. Geochem.*; 1979, Douglas, A. G.; Maxwell, J. R., eds.; Pergamon Press: London, 1980, p. 407.
36. Weeks, A. R.; Conte, M. H.; Harris, R. P.; Bedo, A.; Bellan, I.; Burkill, P. H.; Morales, C. E.; Pomroy, A. J.; Turley, C. C.; *Deep-Sea Res. II* **1993**, *40*, 347.
37. Sikes, E. L.; Farrington, J. W.; Keigwin, L. D.; *Earth Planet. Sci. Lett.* **1991**, *104*, 36.
38. Conte, M. H.; Eglinton, G.; Madureira, L. A. S.; *Org. Geochem.* **1992**, *19*, 287.
39. Madureira, L. A. S.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 293.
40. Eglinton, G.; Hamilton, R. J.; *Science* **1967**, *156*, 1322.
41. Venkatesan, M. I.; Kaplan, I. R.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 2135.
42. Farrington, J. W.; Davis, A. C.; Sulanowski, J.; McCaffrey, M. A.; McCarthy, M.; Clifford, C. H.; *Org. Geochem.* **1988**, *13*, 607.
43. Jasper, J.; Gagosian, R. B.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 167.
44. Cardoso, J. N.; Gabardo, I. T.; *Quim. Nova* **1981**, *4*, 72.
45. Gagosian, R. B.; Peltzer, E. T.; Merrill, J. T.; *Nature* **1987**, *325*, 800.
46. Venkatesan, M. I.; Kaplan, I. R.; *Mar. Chem.* **1987**, *21*, 347.
47. Rieley, G.; Collier, R. J.; Jones, D. M.; Eglinton, G.; *Org. Geochem.* **1992**, *17*, 901.
48. Simoneit, B. R. T. Em *Chemical Oceanography*; Riley, J. P.; Chester, R., eds.; Academic Press: London, 1978, p. 233.
49. Huang, Y.; Collister, J. W.; Chester, R.; Eglinton, G.; *16th International Meeting on Org. Geochem.*; Kjell, Ø., ed.; Stavanger: Noruega, 1993.
50. Madureira, L. A. S.; *Tese de Doutorado*, University of Bristol, Inglaterra, 1994.
51. Brand T.; Shimmield G. Em *Radionuclides in the Study of Marine Processes*; Kershaw, P. J.; Woodhead, D. F., eds.; Elsevier: Nova Iorque, 1991, p. 222.
52. Thomson J.; Colley, S.; Weaver, P. P. E.; *Earth Planet. Sci. Lett.* **1988**, *90*, 157.
53. Hooghiemstra, H. Em *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*; Leinen, M.; Samthein, M., eds.; Klumer Academic Publishers: Boston, 1989, p. 733.
54. Volkman, J. K.; Farrington, J. W.; Gagosian, R. B.; Wakeham, S. G. Em *Adv. Org. Geochem.*; 1981, Bjroy, M., ed.; Wiley: Chichester, 1983, p. 228.
55. Zeng, Y. B.; *Tese de Doutorado*, University of Bristol, Inglaterra, 1988.
56. Pancost, R. D.; Bouloubassi, I.; Aloisi, G.; Damsté, J. S. S.; *Org. Geochem.* **2001**, *32*, 695.
57. Dias I. A.; *Tese de Doutorado*; University of Bristol, Inglaterra, 1990.
58. Hunneman, D. H.; Eglinton, G. Em *Adv. Org. Geochem.*; 1968, Schenck, P. A.; Havenaar, I., eds.; Pergamon Press: London, 1969, p. 157.
59. Matsumoto, G. I.; Watanuki, K.; Torii, T.; *Org. Geochem.* **1988**, *13*, 785.
60. Skerrat, J. H.; Nichols, P. D.; Bowman, J. P.; Lindsay, I. S.; *Org. Geochem.* **1992**, *2*, 189.
61. Boon, J. J.; de Lange, F.; Schuyf, P. J. W.; de Leeuw, J. W., Shenk P. A. Em *Adv. Org. Geochem.*; 1975, Campos, R.; Goñi, J., eds.; ENADIMSA: Madri, 1977, p. 255.
62. Matsumoto, G. I.; Nagashima, H.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, *48*, 1683.
63. Canuel, E. A.; Martens, C. S.; *Deep Sea Res.* **1993**, *36*, 121.
64. Fredrickson, H. L.; Cappenberg, T. E.; de Leeuw, J. W.; *FEMS Microbiol. Ecol.* **1986**, *38*, 381.
65. Wakeham, S. G.; Ertel, J. R. Em *Adv. Org. Geochem.*; 1987, Mattavell, M.; Novelli, L., eds.; Pergamon Press: Nova Iorque, 1988, p. 815.
66. Rohmer, M.; Bounier-Nave, P.; Ourisson, G.; *J. Gen. Microbiol.* **1984**, *130*, 1137.
67. Ourisson, G.; Rohmer, M.; *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 403.
68. Ourisson, G.; Albrecht, P.; Rohmer, M.; *TIBS* **1982**, *3*, 236.
69. Ourisson, G.; Albrecht, P.; Rohmer, M.; *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 709.
70. Quirk, M. M.; Wardroper, A. M. K.; Wheatley, R. E.; Maxwell, J. R.; *Chem. Geol.* **1984**, *42*, 25.
71. Volkman, J. K.; Farrington, J. W.; Gagosian, R. B.; *Org. Geochem.* **1987**, *11*, 463.
72. Saliot, A. Em *Marine Organic Chemistry*; Duursma, E.; Dawson, R., eds.; Elsevier: Amsterdã, 1981, p. 327.
73. Poynter, J.; Eglinton, G.; *Proc. Ocean Drilling Program* **1990**, *116*, 155.
74. Westerhausen, L.; Poynter, J.; Eglinton, G.; Erlenkeuser, H.; Sarnthein, M.; *Deep Sea Res. I* **1993**, *40*, 1087.
75. Conte, M. H.; Eglinton, G.; *Deep Sea Res. II* **1993**, *40*, 1935.
76. Dastillung, M.; Albrecht, P.; *Mar. Pollut. Bull.* **1976**, *7*, 13.
77. Marchand, M.; Roucache, J.; *Ocean. Acta* **1981**, *4*, 171.
78. Bouloubassi, I.; Saliot, A.; *Ocean. Acta* **1993**, *16*, 145.
79. Seifert, W. K.; Moldowan, J. M. Em *Adv. Org. Geochem.*; 1979, Douglas, A. G.; Maxwell, J. R., eds.; Pergamon: London, 1980, p. 229.
80. Mackenzie, A. S.; Patience, R. L.; Maxwell, J. R.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 1709.
81. Seifert, W. K.; Moldowan, J. M.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1981**, *45*, 783.
82. Mackenzie, A. S.; Brassell, S. C.; Eglinton, G.; Maxwell, J.; *Science* **1982**, *217*, 491.
83. Brassell, S. C.; McEvoy, J.; Hoffman, C. F.; Lamb, N. A.; Peakman, T. M.; Maxwell, J. R.; *Org. Geochem.* **1984**, *6*, 11.
84. Hussler, G.; Albrecht, P.; *Nature* **1983**, *304*, 262.
85. Rullkötter, J.; Welte, D. H. Em *Adv. Org. Geochem.*; 1981, Bjroy, M., ed.; Wiley: Chichester, 1983, p. 438.