



GEOQUÍMICA DE ESTERÓIS DE SEDIMENTOS ABISSAIS DO NOROESTE DO OCEANO ATLÂNTICO

V. Santos^{1,3}, D. Billet², G. Wolff³

¹Instituto de Química - UFBA, Campus Universitário de Ondina, CEP 40170, Salvador, Ba

²Institute of Oceanographic Science - Deacon Laboratory, U.K

³Oceanography Laboratories - University of Liverpool, Liverpool, U.K

Recebido em 07/97; aprovado para publicação em 10/98

ABSTRACT

The free sterols of four undisturbed sediment cores and a "sub-fluff" sample from the Porcupine Abyssal Plain (48° 16'W), in the Atlantic Ocean have been investigated. Ten sterols were detected in the superficial sediments, that decreased rapidly in concentration with the burial depth. The major sterol of almost all superficial samples and of the "sub-fluff" was 4 α -methyl-5 α -(H)-cholestan-3 β -ol. The exact reason of the abundance of this unusual compound in marine sediments is still not clear, however it is suggested to be derived from one species of dinoflagellate still unknown present in the phytoplankton bloom occurred a month before near of the investigated area. In the deeper sections of all of the cores only cholest-5-en-3 β -ol and 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol were detected. The recalcitrance of these compounds in these deeper sections suggests that these constituents may be at least partially terrigenous in origin.

RESUMO

Um estudo da distribuição de esteróis foi realizado em sedimentos de Porcupine, um plano abissal (≈ 4850 m de profundidade), situado no noroeste do oceano Atlântico (48°N 16°W). Nas amostras de sedimentos superficiais, foram detectados dez esteróis predominantemente de origem marinha, os quais decresceram, rapidamente, em concentração com o aumento da profundidade. O composto 4 α -metil-5 α (H)-colestan-3 β -ol foi o mais abundante esterol observado em quase todas as amostras superficiais dos sedimentos e da amostra de "sub-fluff". Sua provável origem foi atribuída a uma espécie ainda não identificada de dinoflagelado, presente no desabrochamento de fitoplânctons, ocorrido em área próxima à estudada, um mês antes da coleta dessas amostras. Nas seções mais profundas de todos os testemunhos investigados, somente os compostos colest-5-en-3 β -ol e 24-etilcolestan-3 β -ol estavam presentes. A persistência desses esteróis sugere que nessas seções mais profundas, estes constituintes podem ser também de origem terrestre.

INTRODUÇÃO

Esteróis estão largamente distribuídos em animais e plantas, tanto marinhas, como terrestres. A falta aparente de compostos esteroidais em bactérias (com poucas exceções) e a alta especificidade de certos esteróis para determinadas plantas ou animais fazem dessa classe de compostos marcadores biológicos potencialmente úteis de processos orgânicos em amostras marinhas, os quais têm sido extensamente usados para investigar processos biogeoquímicos que afetam a matéria orgânica na coluna d'água e em sedimentos superficiais (Gagosian, 1976; Gagosian & Nigrelli, 1979), como também para elucidar a origem marinha ou terrestre da matéria orgânica sedimentar.

O plano abissal Porcupine, localizado no noroeste do oceano Atlântico, tem sido extensivamente estudado por biólogos e é caracterizado por alta produtividade orgânica e uma comunidade bêntica abundante. O presente estudo teve como

propósito investigar, caracterizar e avaliar a distribuição dos esteróis presentes na matéria orgânica sedimentar do plano abissal Porcupine.

METODOLOGIA

Amostragem

As amostras de sedimentos foram coletadas a uma profundidade de aproximadamente 4850 m, em quatro estações do plano abissal Porcupine, durante o cruzeiro Discovery 185, em setembro de 1989. A localização e numeração exata de cada estação são apresentadas na Tabela 1.

Os testemunhos de sedimentos foram obtidos usando *Multicore drops* separados (Barnett *et al.*, 1984) e cada um deles foi imediatamente congelado e estocado a -70°C a bordo do navio, antes de serem transportados para o laboratório. Testemunhos dos sedimentos congelados foram seccionados, do topo a 100 mm, em seções de 5 mm (2), 10 mm (3),

20 mm (3), as quais foram liofilizadas e estocadas a -20°C , até realização das análises.

Análise elementar

Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total dos sedimentos foram determinados usando um analisador CHN (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio) Carlo Erba 1106, após a remoção do carbonato das amostras por tratamento ácido (HCl 1M).

Extração e análise

Devido ao baixo nível de matéria orgânica em sedimentos do fundo do oceano e à necessidade de alta resolução dos testemunhos de sedimentos, foi necessária a utilização de uma metodologia analítica especializada para a extração da fração lipídica (Fig. 1). A reprodutibilidade do método de extração usado foi medida em amostras de sedimentos (estação 11908#26), previamente homogeneizados e divididos em cinco partes. O coeficiente de variação das concentrações médi-

Tabela 1 - Localização e profundidade das estações de amostragem.

Estações	Localização	Profundidade (m)
11908#26	48° 51.2'N 16° 28.0'W	4811
11908#33	48° 49.7'N 16° 27.3'W	4847
11908#37	48° 51.4'N 16° 29.3'W	4847
11908#41	48° 50.4'N 16° 28.8'W	4845
11908#70	48° 49.5'N 16° 30.4'W	4847
11908#11(sub-fluff)	48° 50.3'N 16° 30.0'W	4851

as dos compostos determinados foram menos do que 10%.

Os esteróis foram determinados diretamente da fração lipídica do sedimento, previamente derivatizada com bis-

(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA) e 1% de trimethylchlorosilane (TMCS; 50° C, 1 h), contendo quantidade conhecida de padrão (2,21 dimethyldocosane ou 5α(H)-

cholestane) e usando, para sua análise, a cromatografia de gás, acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

As análises de CG/EM foram realizadas nos extratos,

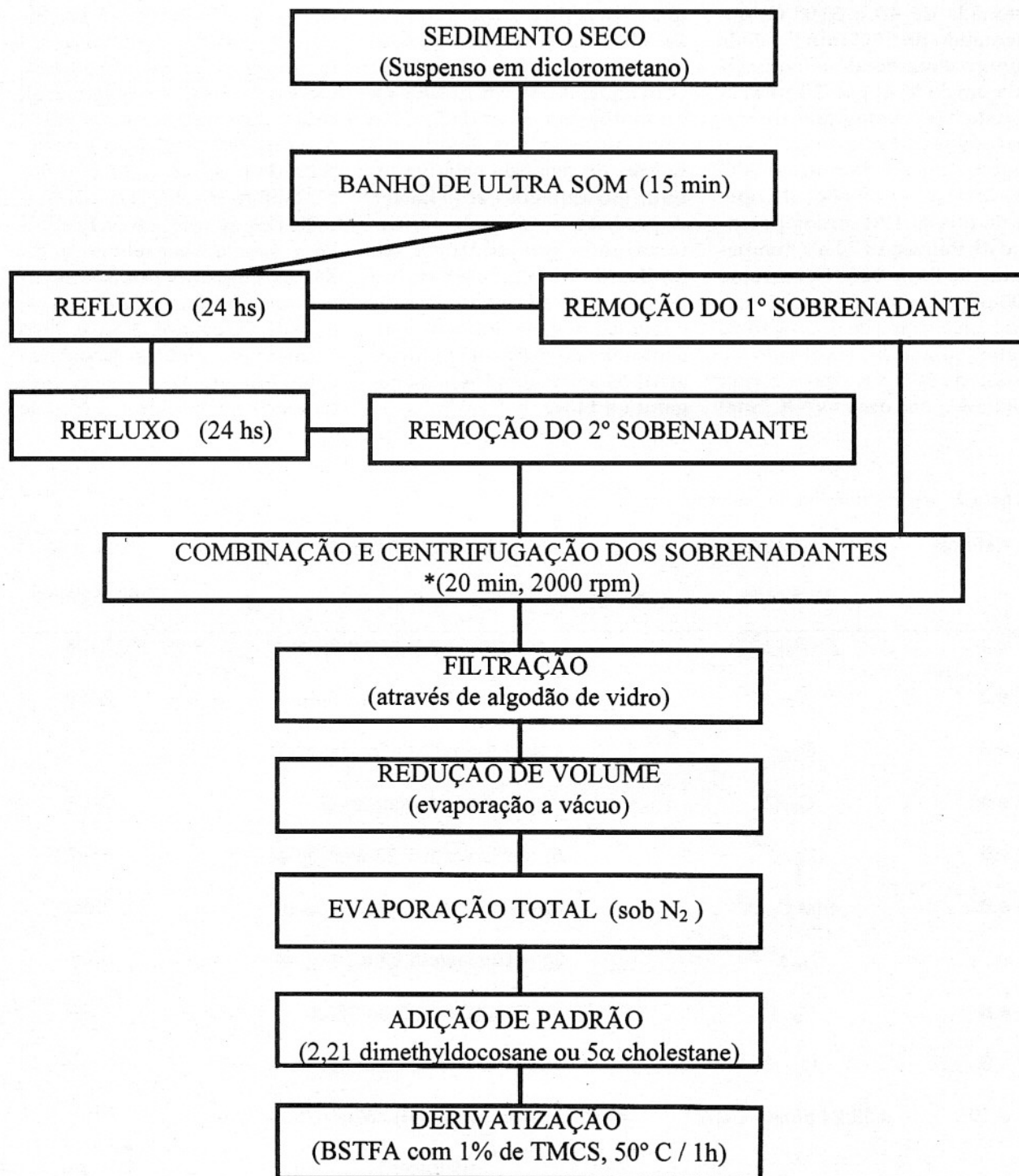


Figura 1 - Sumário da metodologia de extração da fração lipídica do sedimento.

usando um cromatógrafo de gás Hewlett Packard, modelo 5890-A, equipado com uma coluna de sílica fundida (30 x 0,2 mm i.d.; fenil/metil silicone 5%, HP-5), usando hélio como gás de arraste (*ca* de 2 ml min⁻¹). A temperatura do forno foi programada de 40 a 310° C, aumentando de 5° C min⁻¹ a cada minuto e mantendo a temperatura em 310° C por 20 min. A coluna foi alimentada diretamente para a fonte de EI de um espectrômetro de massas VG TS-250. As condições de operação do CG-EM foram: potencial de ionização 70 eV, temperatura da fonte 220° C, corrente 300 µA. O instrumento foi operado em sistema de aquisição de dados com uma resolução de massa de 500. Os dados foram coletados em uma VAX 2000

e processados, usando um programa VG OPUS.

Os compostos foram identificados por comparação de seus espectros de massa e índice de retenção relativos com aqueles disponíveis na literatura e, em alguns casos, com padrões autênticos. A análise quantitativa foi obtida por comparação das áreas do pico do padrão interno com aquelas dos compostos no cromatograma. Os dados são semi quantitativos devido aos fatores de resposta relativa terem sido tomados como iguais. A precisão do método foi determinada por análises em replicatas (x5) de uma amostra de sedimentos (11908# 26). Os coeficientes de variação da concentração da média de todos os analitos determinados não chegaram a 11%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição dos esteróis nas amostras dos sedimentos superficiais (1ª seção dos testemunhos) apresentaram-se complexas (Tabela 2, Quadro 1), tendo o 24-etilcolest-5 en-3β-ol (**e.8**) como esterol dominante em quase todas as estações. Colest-5-en-3β-ol (colesterol, (**e.3**), 24-metilcolesta-5,22-dien-3β-ol (**e.5**), 24-etilcolesta-5,22-dien-3β-ol (**e.7**) colesta-5,22-dien-3β-ol (**e.2**) e colesta-5,22-(Z)-dien-3β-ol (**e.1**), também, estavam presentes em todas as amostras dos sedimentos de superfície (Figs.: 2, 3, 4, 5, 6, 7). Os esteróis **e.8** e **e.7** são comuns em plantas vasculares e, por isso, freqüentemente, eles têm sido atribuídos a fontes de

Tabela 2 - Nomenclatura dos esteróis.

Esteróis	Nomenclatura abreviada	Nomenclatura sistemática	Índice de ret. Relativo
e.1	Z - C ₂₇ Δ ^{5,22}	colesta-5,22 (Z)-dien-3β-ol	3134
e.2	E - C ₂₇ Δ ^{5,22}	colesta-5,22-(E)-dien-3β-ol	3150
e.3	C ₂₇ Δ ⁵	colest-5-en-3β-ol (colesterol)	
e.4	C ₂₇ Δ ⁰	5α(H)-colestan-3β-ol	3191
e.5	C ₂₈ Δ ^{5,22}	24-metilcolesta-5,22-dien-3β-ol	3199
e.6	4me C ₂₈ Δ ⁰	4α-metil-5α(H)-colestan-3β-ol	3299
e.7	C ₂₉ Δ ^{5,22}	24 -etilcolesta-5,22-dien-3β-ol	3329
e.8	C ₂₉ Δ ⁵	24-etilcolest-5 en-3β-ol	3390
e.9	C ₂₉ Δ ⁰	5α(H)-24-etilcolestan-3β-ol,	
e.10	4,23,24 trime - C ₃₀ Δ ²²	4α,23,24 -trimetil-5α (H)-colest-22-en-3β-ol (dinosterol)	

origem terrestre (Volkman, 1986). Sua ocorrência majoritária e a ocorrência de alcanos, ácidos graxos e álcoois derivados de plantas de grande porte, nesses sedimentos (Santos *et al.*, em preparação), pode refor-

çar tal origem para e.8 e e.7, nessas amostras. Por outro lado, tem sido bem documentado que esses compostos também podem ser de origem marinha, principalmente de algas primnesiofitas (Volkman, 1986;

Volkman *et al.*, 1990). Entretanto, a concentração relativamente alta desses esteróis nesses sedimentos, quando comparados aos resultados obtidos para alcanos e álcoois derivados de plantas de grande porte (Santos

DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS DA ESTAÇÃO # 33

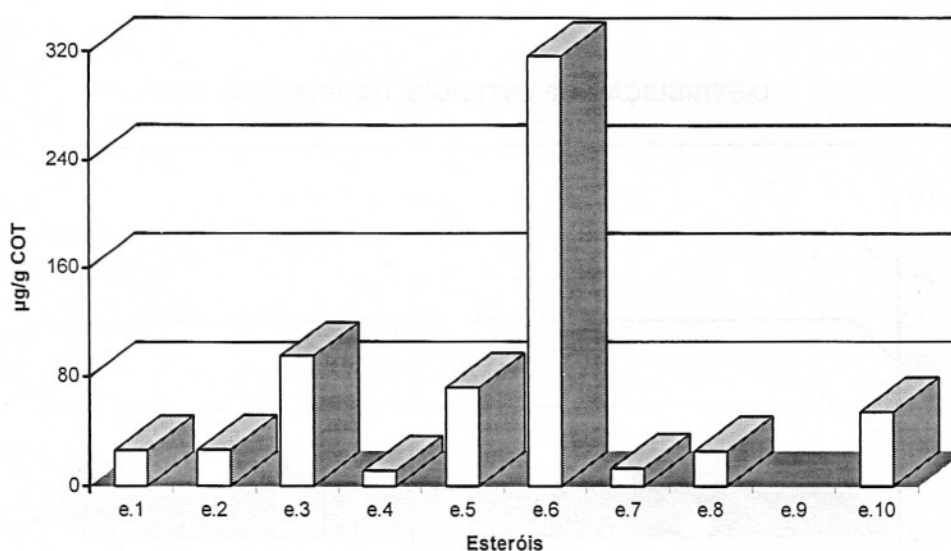


Figura 2 - Histograma mostrando a distribuição de esteróis dos sedimentos superficiais da estação 11908 # 33 do plano abissal Porcupine.

DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS DA ESTAÇÃO # 37

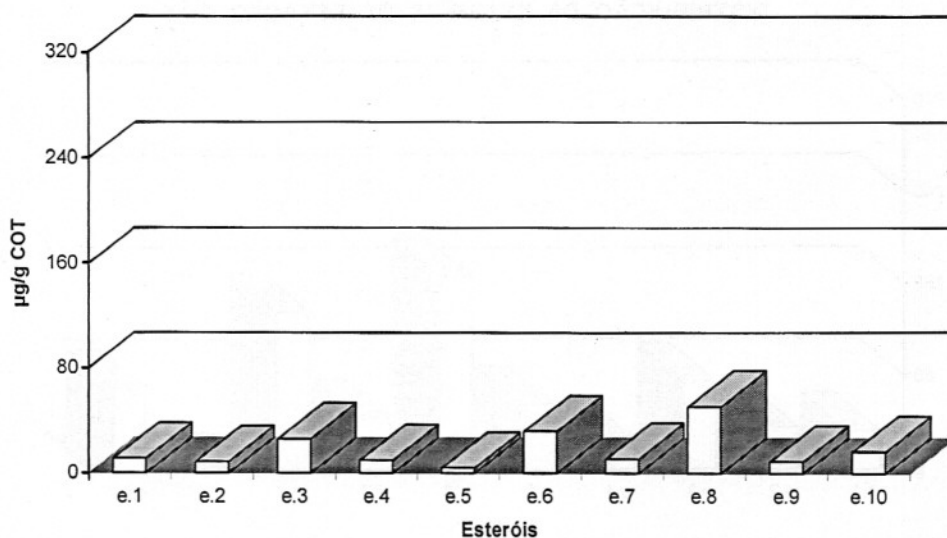


Figura 3 - Histograma mostrando a distribuição de esteróis dos sedimentos superficiais da estação 11908 # 37 do plano abissal Porcupine.

et al., em preparação), contrasta com a quantidade negligenciável de esteróis vs. os componentes de cera de origem terrestre de amostras de aerossol marinho (Pelzer & Gagosian, 1989). A presença, nesses sedimentos, de compostos, derivados de algas, como alcenonas (Santos *et al.*; em preparação), que são derivadas de primne-

siofitas, sugerem fortemente que e.8 e e.7 têm suas origens de fontes marinhas, mais precisamente de algas.

A ocorrência de 24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol (e.5) pode ser atribuída a fitoplânctons (Volkman, 1986; Wakeham, 1987), sendo este, também, um esteroide comum de diatomáceas (Gagosian &

Nigrelli, 1979; Volkman, 1986; Albaigés *et al.*, 1984) e primnesiofitas (Volkman *et al.*, 1981; Goad *et al.*, 1983). O colest-5-en-3 β -ol (e.3) e suas contrapartes desidros e.4 e e.9 podem ser derivados de carcaças e fezes de zooplânctons (Wakeham, 1987) e/ou da fauna benthica abundante, já que esses esteróis são dominantes em

DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS DA ESTAÇÃO # 41

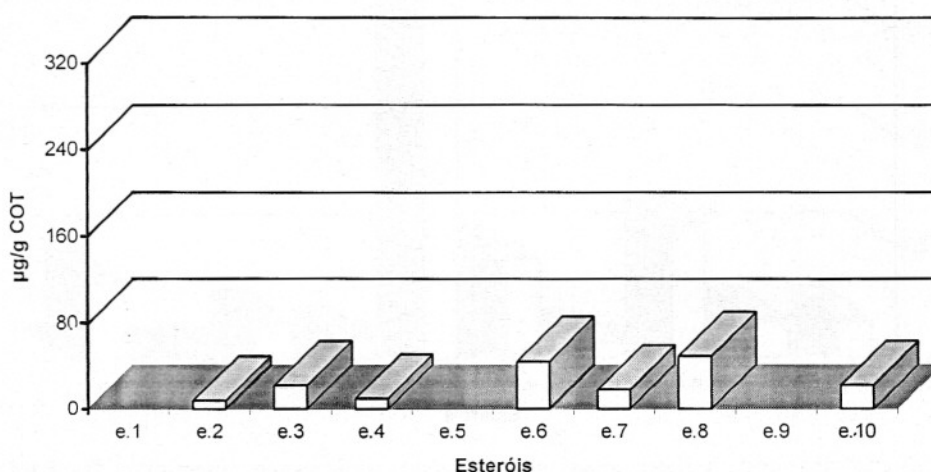


Figura 4 - Histograma mostrando a distribuição de esteróis dos sedimentos superficiais da estação 11908 # 41 do plano abissal Porcupine.

DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS DA ESTAÇÃO # 70

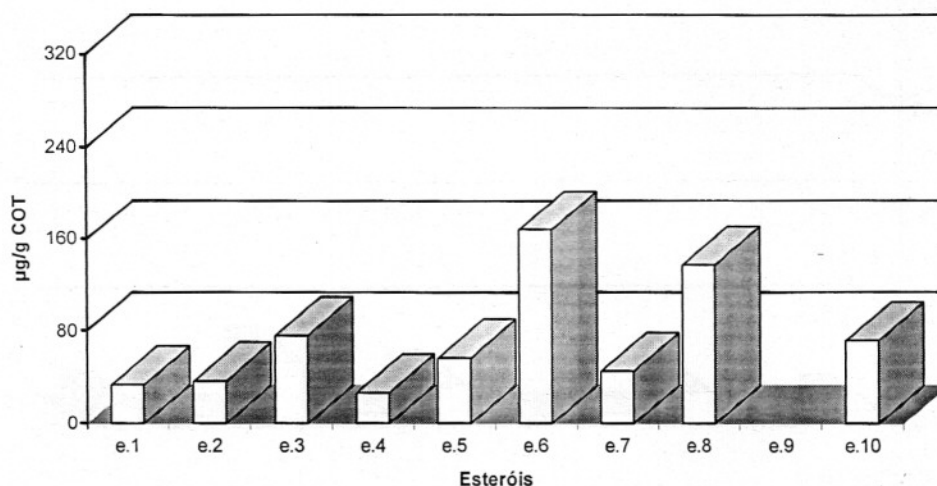


Figura 5 - Histograma mostrando a distribuição de esteróis dos sedimentos superficiais da estação 11908 # 70 do plano abissal Porcupine.

muitos animais marinhos (Morris & Culkin, 1977; Goad, 1978).

O esteroil $4\alpha,23,24$ -trimetil- 5α -(H)-colest-22-en- 3β -ol (dinosterol, e.10) foi encontrado, relativamente em pequena quantidade, na maioria das amostras de superfície (Figs. de 2 a 6). Este esteroil tem sido, somente, observado em espécies de dinoflagelados, por isso é considerado um marcador para essa espécie de algas (Smith *et al.*, 1982; Robinson *et al.*, 1984; Brault & Simoneit, 1988; Wakeham, 1987). Os estanois 5α (H)-colest- 3β -ol e 5α (H)-24-etilcolest- 3β -ol estavam presentes como componentes menores. A baixa razão estanol/esteroil sugere uma baixa taxa de conversão de esteróis para estanois nos sedimentos oxigenados (Gagosian *et al.*, 1980; Wakeham & Beir, 1991) e/ou um menor insumo original do último (Robinson *et al.*, 1984; Volkman *et al.*, 1990). A grande exceção foi a presença abundante de e.6 (identificado por comparação do espectro e confirmado por co-injeção com

padrão autêntico) na maioria das amostras de sedimentos de superfície, sendo, inclusive, o esteroil dominante em duas amostras (11908 # 33 e 11900 # 70; Figs. 2, 5 e 6).

O esteroil 4α -metil- 5α (H)-colest- 3β -ol tem sido, raramente, reportado como um dos maiores componentes da matéria orgânica sedimentar marinha. Em geral, 4-metil-esteróis são atribuídos a dinoflagelados (Wakeham & Beier, 1991), embora Volkman *et al.* (1990) tenha mostrado que 4-metil-esteróis são também biossintetizados por Primnesiofita *Pavlova*. Os Primnesiofita e dinoflagelados constituíram uma importante parte da biomassa dos fitoplânctons a 48°N 20°W , durante os meses que antecederam a coleta dessas amostras (Weeks *et al.*, 1993); assim, e.6 poderia ter sido derivado de tal fonte. O e.6 foi, também, o esteroil dominante da matéria orgânica fecal coletada dos intestinos de vários espécimens de *Oneirophanta mutabilis* da espécie de Holoturias, presentes neste lo-

cal (Santos *et al.*, em preparação). Esta dominância pode ser proveniente da inabilidade desse invertebrado em metabolizar 4-metil-esteróis saturados de sua dieta (cf. copepods., Harvey *et al.*, 1987). Holoturias alimentam-se da matéria orgânica dos sedimentos superficiais e são invertebrados dominantes da biomassa da megafauna nesse plano abissal. Uma possível explicação para essa alta concentração de e.6 em certas amostras investigadas (Figs. 2, 5 e 6) pode ser um reflexo da contribuição do material fecal das holoturias para os sedimentos.

Nos perfis de sedimentos das diferentes estações, as concentrações totais dos esteróis diminuíram rapidamente com a profundidade (Fig. 7), embora tenha havido considerável variabilidade em suas composições, particularmente do topo à 40 mm do perfil (zona superficial de bioturbulência). Perfis similares foram observados, por Madureira *et al.* (1991), em locais próximos a essa área estudada.

O plano abissal Porcupine é

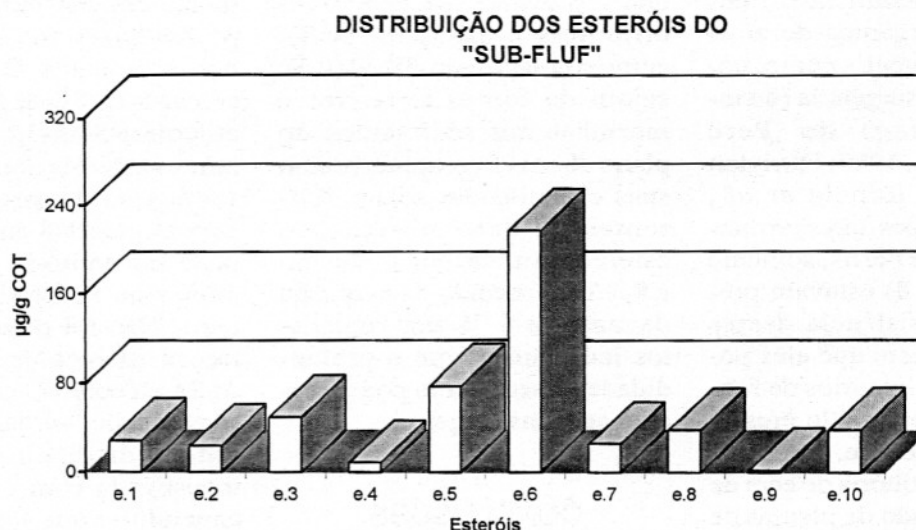


Figura 6 - Histograma mostrando a distribuição de esteróis dos sedimentos superficiais do *sub-fluff* da estação 19908 # 11 do plano abissal Porcupine.

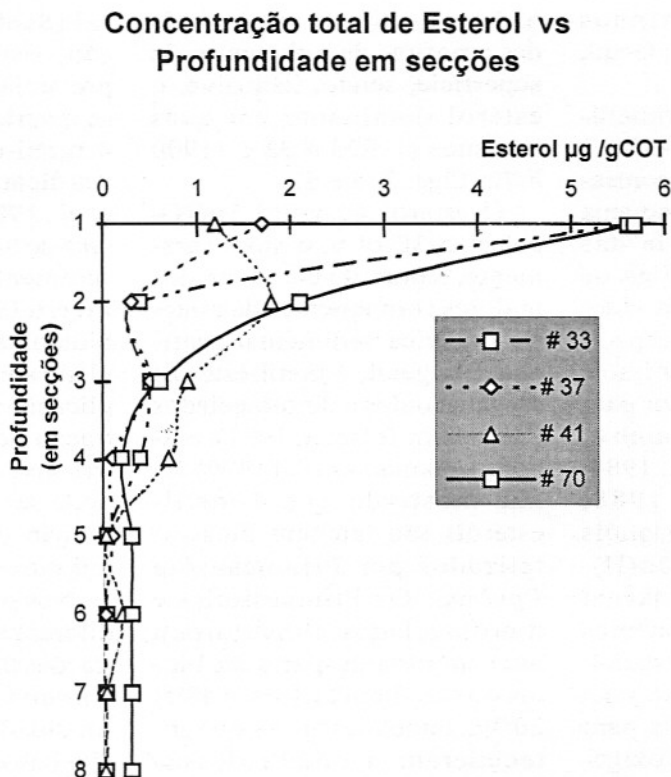


Figura 7 - Perfil da concentração total de esteróis presente nas estações investigadas vs profundidade em secções da superfície do sedimento para baixo. 1= 0 - 5 mm; 2= 5 - 10 mm; 3= 10 - 20 mm; 4= 20 - 30 mm; 5= 30 - 40 mm; 6= 40 - 60 mm; 7= 60 - 80 mm; 8= 80 - 100 mm.

coberto por águas com bastante oxigênio; portanto, processos diagenéticos, ocorrendo nessa, área não podem ser comparados com aqueles sedimentos ricos em matéria orgânica de zona mínima de oxigênio, como, por exemplo, a ressurgência (do inglês *upwelling*) do Peru (Volkman *et al.*, 1987; Farrington *et al.*, 1988; Repeta *et al.*, 1992). Nas seções mais profundas de todos os perfis, somente e.3 e e.8 (Fig. 8) estavam presentes. A persistência desses compostos sugere que eles podem ter sido originários de fontes terrestres, e ter sido preservados da diagênese, devido à membrana envoltória de cera de material derivado de plantas de grande porte (Prah *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1983; McCaffrey *et al.*, 1991). Por outro

lado, a abundância relativamente alta desses compostos nas amostras superficiais sugere que eles possuam origem marinha. É provável que, tanto o 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (e.8), como o colest-5-en-3 β -ol (e.3), sejam de fontes terrestres e marinhas nos sedimentos do plano abissal Porcupine, porém suas estabilidades sejam diferentes. A determinação da estereoquímica em C-24 em e.8, e/ou a medida da evolução da razão de $\delta^{13}\text{C}$ dos compostos individuais com a profundidade do sedimento poderá esclarecer suas origens.

CONCLUSÕES

Os esteróis detectados nas amostras de sedimentos super-

ficiais do plano abissal de Porcupine foram predominantemente de origem de fitoplânctons e decresceram rapidamente em concentração com a profundidade (de 0 a 10 mm), nos sedimentos. Os compostos colest-5-en-3 β -ol (e.3) e o 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (e.8) foram os esteróis dominantes nas seções mais profundas. O esterol colest-5-en-3 β -ol (e.3) pode ser derivado de zooplâncton e/ou invertebrados bênticos. Não foi possível estabelecer a estereoquímica em C-24 do 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (e.8) nesses sedimentos, porém, devido à distância dessa área investigada com o continente, concluiu-se que esse composto deve ter sua origem a partir de fitoplânctons (Volkman, 1986). Por outro lado, sua predominân-

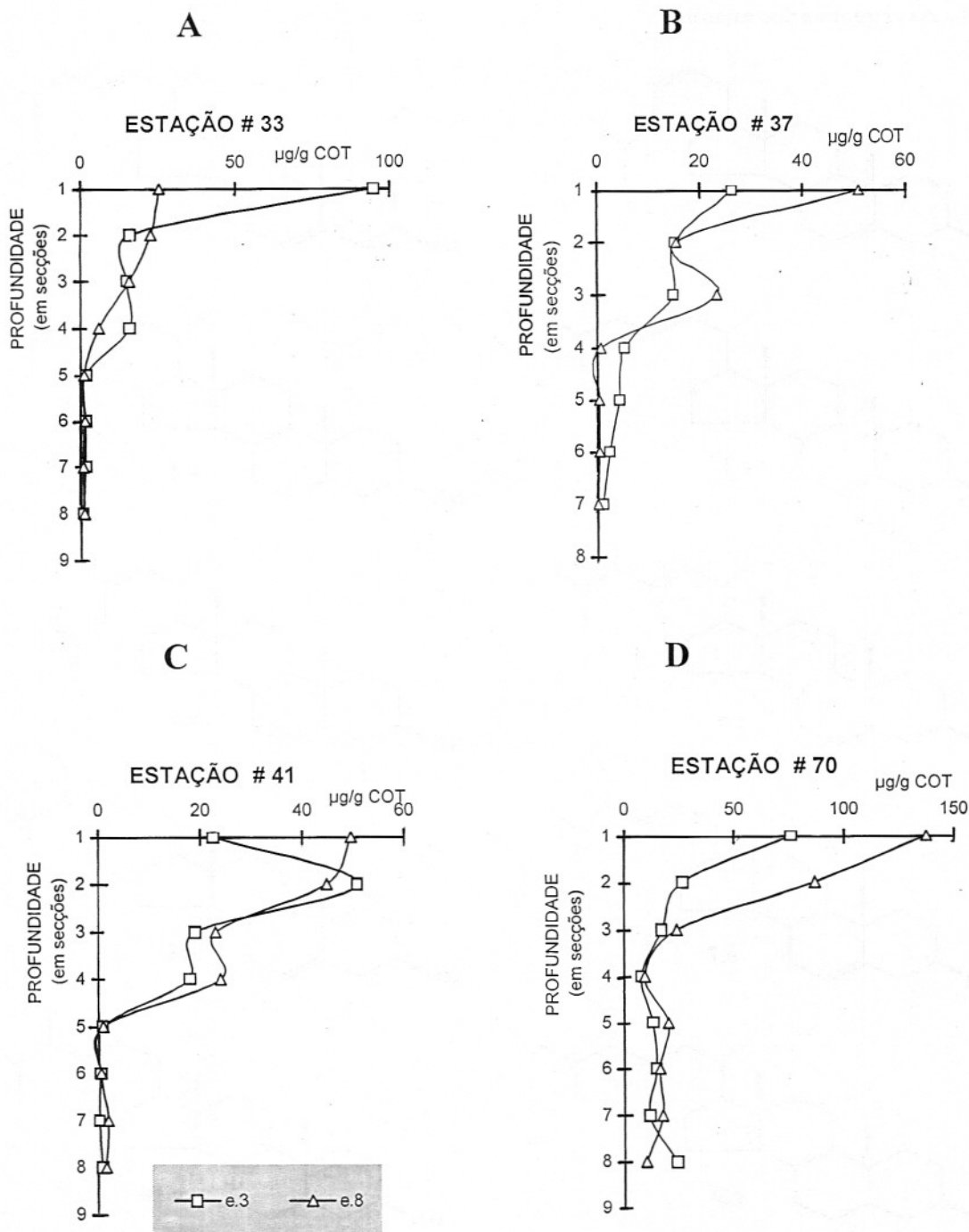


Figura 8 - Perfil da concentração de esteróis selecionados vs profundidade em secções (do topo do sedimento para baixo em mm: 1= 0 - 5; 2= 5 - 10; 3= 10 - 20; 4= 20 - 30; 5= 30 - 40; 6= 40 - 60; 7= 60 - 80; 8= 80 - 100) nas estações investigadas: A - 11908 # 33; B - 11908 #37; C - 11908 # 41; D - 11908 # 70.

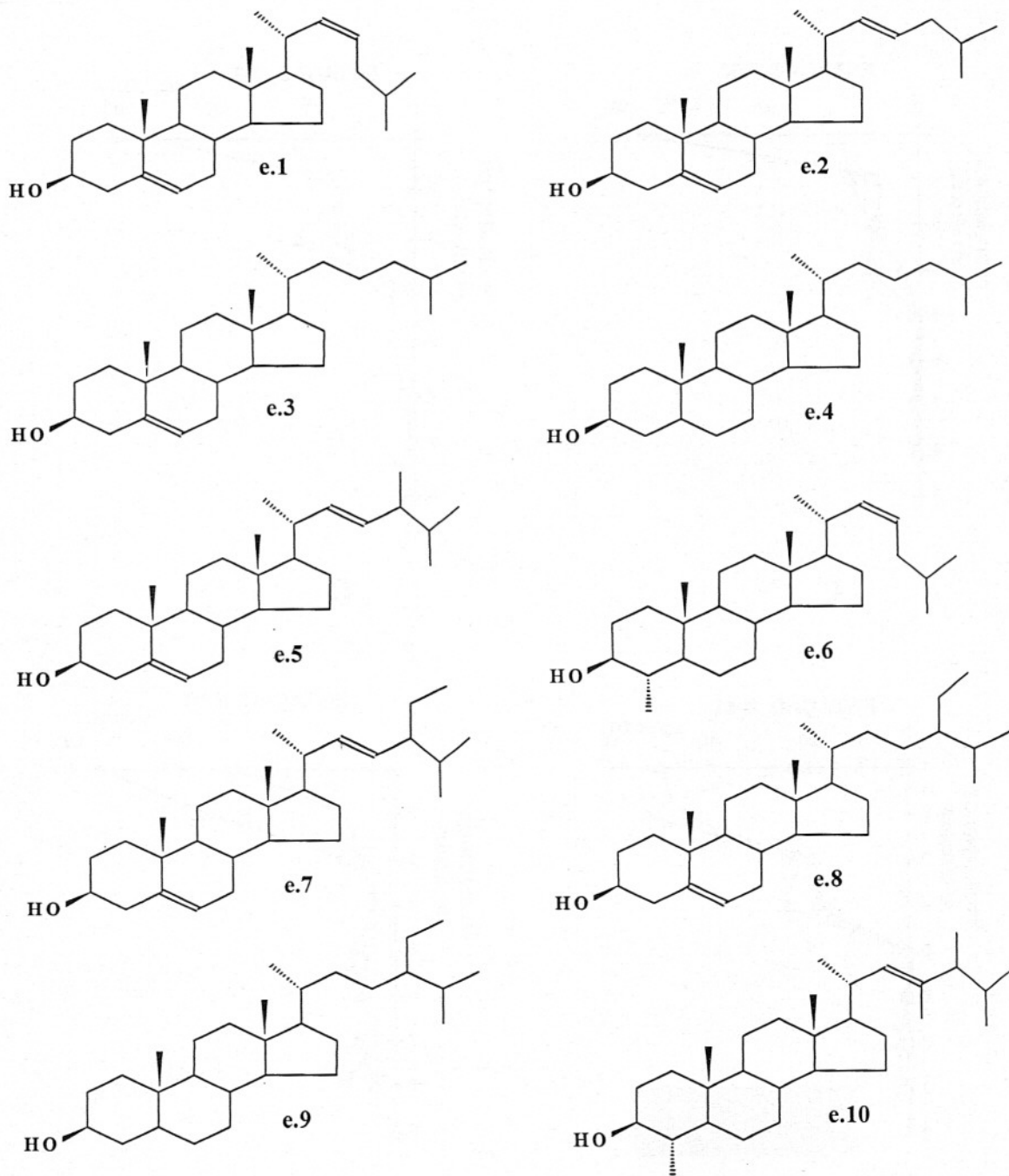
cia em algumas das estações e a presença de outros biomarcadores terrestres nesses sedimentos (*n*-alcanos e *n*-álcoois com n° de C>22; Santos *et al.*, em preparação) não descarta a

possibilidade de que alguns dos 24-etilcolest-5-en-3 β -óis (e.8) sejam de origem terrestre.

O esteroide 4 α -metil-5 α (H)-colestan-3 β -ol mostrou-se abundante em todas as amostras

superficiais de sedimentos e foi o composto predominante na amostra do "sub-fluff". A explicação sugerida para a presença de altas concentrações foi a contribuição de uma espécie ainda

Quadro 1 - As estruturas dos esteróis.



não indentificada de dinoflagelados ou outra alga presente no período de desabrochamento (do inglês *bloom*) de fitoplânctons, o qual ocorreu um mês antes da coleta de amostras para esse trabalho (Weeks *et al.*, 1993). Também não pode ser descartada, a possível contribuição de materi-

ais fecais de invertebrados bênticos à alta concentração deste último esterol, particularmente pela magnificação deste composto em *Oneirophanta mutabilis* da espécie de Holoturias (Santos *et al.*, em preparação) para os sedimentos superficiais dessa área.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, pela bolsa de estudo de Vera L.C.S. Santos, e ao CEC, pelo apoio financeiro, através do contrato MAST-0037-C (EEB). Agradecemos também à Dra. Anu Thompson, pela aju-

da nas análises por CG-EM; ao comandante, aos oficiais e à tripulação do R.R.S. Discovery, pela ajuda na coleta das amostras. Os autores também agradecem aos dois relatores anônimos, por seus valiosos comentários nos manuscritos originais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBAIGÉS, J.; ALGABA, J.; GRIMALT, J. (1984) Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, **6**:223-236.
- BARNETT, P.R.; WATSON, J.; CORNELL, D. (1984) A multiple corer for taking virtually undisturbed samples from shelf, bathyal and abyssal sediments. *Oceanologica Acta*, **7**:401-408.
- BRAULT, M. & SIMONEIT, B.R.T. (1988) Steroid and triterpenoid distribution in Bransfield Strait sediments: hydrothermally - enhanced diagenetic transformation. *Organic Geochemistry* **13**:697-705.
- FARRINGTON, J.W.; DAVIS, A.C.; SULANORVSKI, J.; MC CAFFREY, M.A.; CLIFFORD C.H.; DICKINSON, P.; VOLKMAN, J.R. (1988) Biogeochemistry of lipids in surface sediments of the Peru upwelling area at 15°S. *Organic Geochemistry*, **13**:607-617.
- GAGOSIAN, R.B. (1976) A detailed vertical profile of sterols in Sargasso sea. *Limnology and Oceanography*, **21**:702-710.
- GAGOSIAN, R.B. & NIGRELLI, G.E. (1979) The transport and budget of sterols in the western north Atlantic ocean. *Limnology and Oceanography*, **28**:838-849.
- GAGOSIAN, R.B.; SMITH, S.O.; LEE, C.; FARRINGTON, J.W.; FREW N. M. (1980) Steroid Transformations in recent marine sediments. *In*: A.G. Douglas & J.R. Maxwell (Eds.) *Advances in organic geochemistry*. Pergamon, Oxford, p.407-419.
- GOAD, L.J. (1978) The sterols of marine invertebrates: composition, biosynthesis and metabolites. *In*: P.J. Scheuer (Ed.) *Marine natural products, chemical and biological perspectives*. Academic Press, New York, **2**:213-318.
- GOAD, L.J.; HOLTZ, G.G.; BEACH, D.H. (1983) Identification of 24 (S)-24-methylcholesta- 5,22-dien-3b-ol as the major sterol of a marine cryptophyte and a marine prymnesiophyte. *Phytochemistry*, **22**:475-476.
- HARVEY, H.R.; EGLINTON, G.; O'HARA, S.C.M.; CORNER, E.D.S. (1987) Biotransformation and assimilation of dietary lipids by *Calanus* feeding on a dinoflagellate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**:3031-3041.
- MADUREIRA, L.A.S.; EGLINTON, G.; CONTE, M.N. (1991) Early diagenesis of organic compounds in deep-sea sediments. *In*: D.A.C. Manning (Ed.) *Organic geochemistry - advances and applications in the natural environment*. Manchester University Press, Manchester, U.K., p.243-247.
- MC CAFFREY, M.A.; FARRINGTON, J.W.; REPETA, D.J. (1991) The organic geochemistry of Peru margin surface sediments II. Palaeoenvironmental implication of hydrocarbon and alcohol profile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**:483-498.
- MORRIS, R.J. & CULKIN, F. (1977) Marine lipids: sterols *Oceanography and Marine Biology Annual Review* **15**:73-102.
- PELZER, E.T. & GAGOSIAN, R.B. (1989) Organic Geochemistry of aerosol over the Pacific ocean. *In*: J.P. Ripley; R. Chester; R.A. Duce (Eds.) *Chemical oceanography*. Academic Press, London, **10**:282-338.
- PRAHL, F.G.; BENNETT, J.T.; CARPENTER, R. (1980) The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**:1967-1976.
- REPETA, D.J.; MC CAFFREY, M.A.; FARRINGTON, J.W. (1992) Organic geochemistry as a tool to study upwelling systems. Recent results from the Peru and Namibian shelves. *In*: C.P. Summerhaves; W.L. Prell; K.C. Emeis (Eds.) *Upwelling systems: evolution since the early Miocene*. Geological Society Special Publication, Blackwell, London, **63**:257-271.
- ROBINSON, N.; CRANWELL, P.A.; FINLAY, B.J.; EGLINTON, G. (1984) Lipids of aquatic

- organisms as a potential contributors to lacustrine sediment. *Organic Geochemistry*, **6**:143-152.
- SMITH, D.J.; EGLINTON, G.; MORRIS, R.J.; PONTANEM, E.L. (1982) Aspects of the steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from Namibian shelf. *Oceanologica Acta*, **5**:365-378.
- VOLKMAN, J.K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, **9**:83-99.
- VOLKMAN, J.K.; SMITH, D.J.; EGLINTON, G.; FORSBERG, T.E.V.; CORNER, E.D.S. (1981) Sterol and fatty acid composition of four marine Haptophyceae algae. *Journal of the Marine Biological Association (U.K.)*, **61**:509-527.
- VOLKMAN, J.K.; FARRINGTON, J.W.; GAGOSIAN, R.B.; WAKEHAM, S.G. (1983) Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region. *In*: M. BjorÆy (Ed.) *Advances in organic geochemistry*. Wiley, Chichester, p.228-240.
- VOLKMAN, J.K.; FARRINGTON, J.W.; GAGOSIAN, R.B. (1987) Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling regions at 15°S: Sterols and triterpene alcohols. *Organic Geochemistry*, **11**:463-477.
- VOLKMAN, J.K.; KEARNEY, P.; JEFFREY, S.W. (1990) A new source of 4-methyl sterols and 5a(H) - stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. *Organic Geochemistry*, **15**:489-497.
- WAKEHAM, S.G. (1987) Steroid geochemistry in oxygen minimum zone of the eastern north Pacific ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**:3051-3069.
- WAKEHAM, S.G. & BEIR, J.A. (1991) Fatty acid and sterol biomarkers as indicator of particulate matter source and alteration processes in the Black sea. *Deep sea Research*, **38S**:943-968.
- WEEKS, A.R.; FASHAM, M.J.R.; AIKEN, J.; READ, D.S.; BELLAN, I. (1993) The spatial and temporal development of the spring bloom during the JGOFS north Atlantic bloom experiment, 1989. *Journal of the Marine Biological Association, U.K.*, **73**:253-282.