

## Estudio de los ambientes deposicionales del Delta del Ebro mediante indicadores moleculares

J. GRIMALT y J. ALBAIGÉS

Departamento de Química Ambiental (C.I.D. - C.S.I.C.) Jordi Girona Salgado, 18-26. 08034-Barcelona

### RESUMEN

En el presente trabajo se describe un inventario de indicadores moleculares encontrados en sedimentos del Delta del río Ebro, a partir del cual se determinan los principales aportes de materia orgánica que en el mismo se registran y se caracterizan los correspondientes ambientes deposicionales.

Las distribuciones de ácidos carboxílicos y esteroides definen las zonas de deposición preferente de los aportes continentales, zonas todas ellas euxínicas. La presencia de derivados alcánicos insaturados de origen diagenético identifica algunos ambientes reductores en las lagunas. También se ha identificado una nueva serie de hidrocarburos isoprenoides, probablemente de origen algal.

*Palabras clave:* Ambientes deposicionales. Delta del Ebro. Indicadores moleculares. Lípidos sedimentarios.

### ABSTRACT

We report in the present paper an inventory of molecular markers occurring in sediments from the Ebro Delta, to be used for the recognition of inputs of organic matter in this area and for the characterization of the corresponding depositional environments.

The distributions of carboxylic acids and sterols define the preferential areas of deposition of continental inputs, which are generally euxinic. The occurrence of unsaturated alkane derivatives of diagenetic origin identify certain reductive environments in the lagoons. A new series of isoprenoid hydrocarbons, probably of algal origin, has also been identified.

*Key words:* Depositional environments. The Ebro Delta. Molecular markers. Sedimentary lipids.

### INTRODUCCIÓN

Las zonas costeras y especialmente las deltaicas reciben una gran variedad de materiales orgánicos, tan-

to de origen autóctono como alóctono. Los primeros son generados en el propio medio marino por los organismos vivos (fito y zooplancton, bacterias, etc...) o por acción diagenética, mientras que los segundos corresponden a aquéllos que, siendo ajenos al mismo (respos de plantas superiores, esporas, polen, etc...), se incorporan a él por vía aérea, fluvial u otras.

La caracterización a nivel molecular de dichos materiales en los sedimentos permite identificar los distintos aportes y conocer los caminos a través de los cuales son transportados y depositados en el medio, ello siempre y cuando su estructura química sea suficientemente específica y representativa del material orgánico original y suficientemente estable como que no sufran grandes alteraciones durante la deposición y a lo largo del tiempo.

El objetivo del presente trabajo es el de establecer un primer inventario de compuestos orgánicos de origen natural en sedimentos del Delta del Ebro, con el fin de conocer la naturaleza y distribución de los distintos aportes que se dan en el mismo, así como los ambientes deposicionales que en consecuencia se originan. Para ello se han establecido los puntos de muestreo que se indican en la figura 1a.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un aspecto fundamental para la consecución de los objetivos previstos en el trabajo es el establecimiento de un protocolo analítico adecuado para el análisis cuali y cuantitativo de las muestras. En síntesis, las muestras de sedimentos, una vez liofilizadas, se han some-

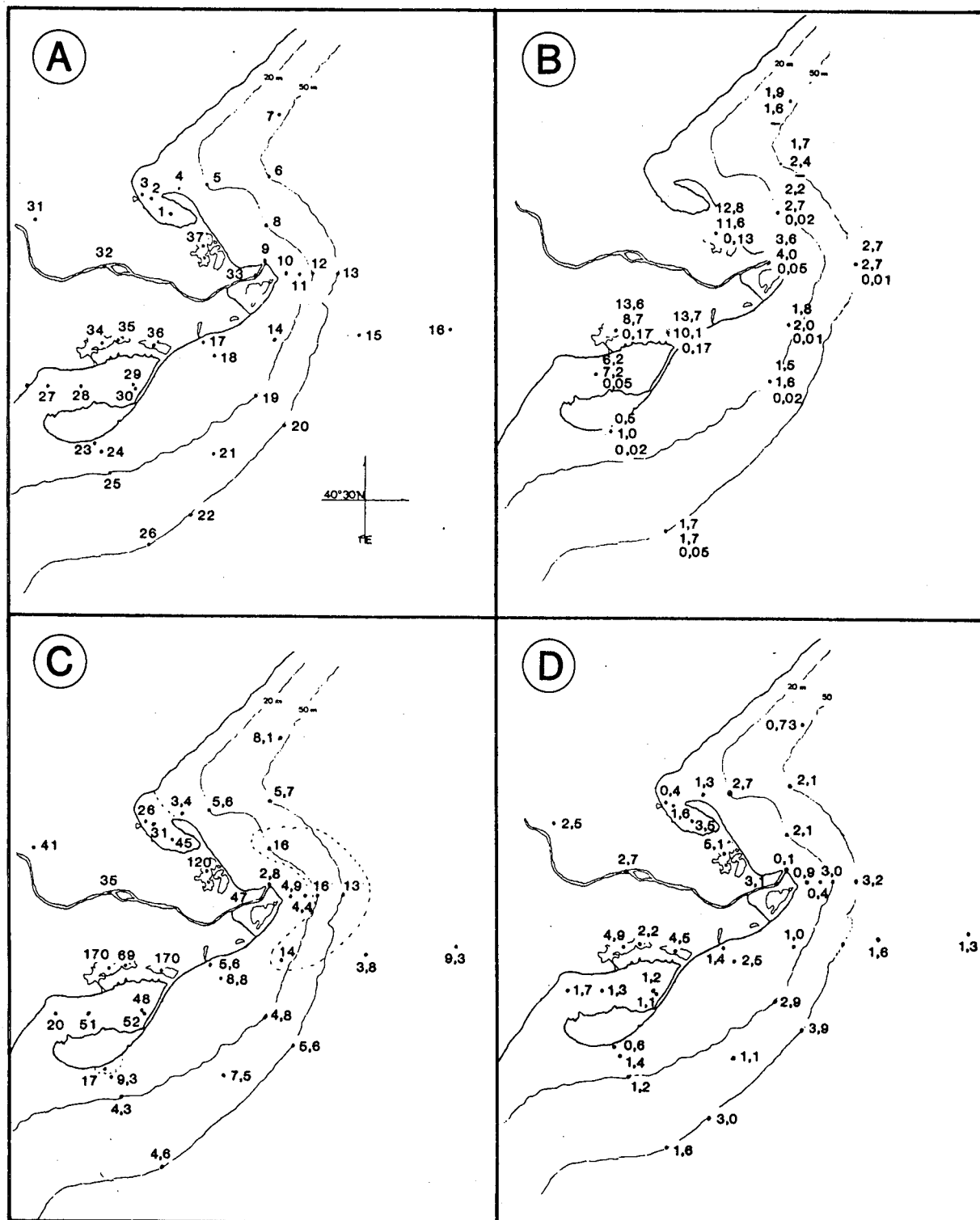


Figura 1.- Representación geográfica de: a) las estaciones de muestreo; b) las concentraciones totales (en mgr/gr) de carbohidratos (arriba); aminoácidos (en medio) y lípidos (abajo); c) ácidos carboxílicos totales (en  $\mu\text{gr/gr}$ ) y d) hidrocarburos alifáticos totales (en  $\mu\text{gr/gr}$ ).

Figure 1.- Maps showing the distribution of: a) the sampling sites; b) global concentrations (in mgr/gr) of carbohydrates (up), aminoacids (middle) and lipids (down); c) total carboxylic acids (in  $\mu\text{gr/gr}$ ) and d) total aliphatic hydrocarbons (in  $\mu\text{gr/gr}$ ).

TABLA I.- Características generales de algunos sedimentos del Delta del Ebro.

TABLE I.- Bulk parameters for some sediments from the Ebro Delta.

Muestras	%		%C	
	Arenas	Limos	Org.	Inorg.
3	73,2	26,8	1,1	4,5
6	34,1	65,9	5,1	4,0
7	38,1	61,9	6,5	3,4
8	47,2	52,8	3,3	3,6
10	99,4	0,7	0,9	3,2
13	28,6	71,4	4,0	4,3
14	50,2	49,9	2,2	4,3
17	90,7	9,4	1,1	4,0
19	31,2	69,8	4,4	3,4
23	94,1	6,0	1,3	3,5
26	26,2	73,7	4,0	3,5
28	53,4	46,6	7,3	3,6
33	69,3	30,9	3,1	4,0
34	44,9	55,2	7,8	4,1
36	56,0	44,1	7,5	5,4
37	44,8	55,2	7,6	5,4

tido a una caracterización general tanto desde el punto de vista de su morfología como de su composición orgánica. Posteriormente, se ha separado la materia orgánica extraíble con la ayuda de ultrasonidos (Grimalt *et al.*, 1984) y el extracto, una vez desulfurado y saponificado, se ha resuelto en una fracción de componentes ácidos y otra de neutros. Ésta última se ha sometido a un fraccionamiento por familias de compuestos de polaridad creciente, tales como hidrocarburos saturados y olefínicos, aromáticos, ésteres céticos, cetonas y alcoholes (Albaigés *et al.*, 1984). Las técnicas utilizadas para el análisis de estas fracciones han sido fundamentalmente la cromatografía líquida de alta resolución (Grimalt y Albaigés, 1982), la cromatografía de gases con columnas capilares (Bayona y Albaigés, 1982; Bayona *et al.*, 1983) y la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas, (Albaigés y Albrecht, 1979; Cuberes *et al.*, 1983).

### Características generales de los sedimentos

En la tabla I se presentan algunos datos sobre la composición de muestras de sedimento que pueden considerarse representativas de las distintas zonas del Delta. Así, las estaciones más próximas a la costa

(3,10,17,23) están constituidas fundamentalmente por arenas (> 90%), mientras que las más alejadas (7,19,26) lo están por limos y arcillas (> 60%), ocupando las lagunas (34, 36, 37) y bahías (28) posiciones intermedias. Los contenidos de carbono inorgánico (porcentajes expresados en equivalentes de carbonato cálcico) son muy uniformes, representando del 29 al 37% en todos los sedimentos. Tan sólo en las lagunas los valores son algo superiores y ello se debe al carácter más reductor de los sedimentos y a la mejor preservación de la materia orgánica.

Los contenidos de carbono orgánico dependen de la importancia de los aportes orgánicos, pero también de la naturaleza del sedimento y de las características del medio deposicional. En efecto, si bien en las proximidades de la boca del río (33, 13, 14) se dan valores relativamente elevados, la zona comprendida entre la línea de costa y los 10 m de profundidad presenta contenidos inferiores al 1%, de acuerdo con la naturaleza arenosa del sedimento (> 90%). En la zona de mar abierto existe una correlación inversa entre el %  $C_{org}$  y el contenido de arenas (coef. de regresión de 0,8812). Destacan finalmente los elevados valores encontrados en las lagunas (> 7%), que se explican por su mayor productividad. Al mismo tiempo, el elevado porcentaje de  $C_{org}$  que presentan los sedimentos de la zona central de la bahía de los Alfaques, (est. 28) puede estar relacionado con aportes procedentes de la laguna Encanyissada.

Un conocimiento más preciso de estos ambientes deposicionales puede alcanzarse mediante un estudio detallado de la composición de la materia orgánica. En la figura 1b se indican las distribuciones globales de aminoácidos, carbohidratos y lípidos para algunas de las muestras estudiadas.

En general, los valores absolutos siguen paralelos a los ya indicados para el  $C_{org}$ , pero la composición relativa presenta ligeras diferencias fruto de la naturaleza de los aportes y del medio deposicional. Así, en las zonas más confinadas (est. 28, 34, 36, 37) no sólo existen concentraciones más elevadas de todos ellos sino también un aumento relativo de los carbohidratos, que son los componentes más lábiles. Además, queda delimitada la zona de influencia de los aportes fluviales (est. 38, 8, 13, 14), disminuyendo los contenidos de aminoácidos, carbohidratos y lípidos con la distancia de la boca del río. Degens (1970) sugiere que la profundidad de la columna de agua juega también un papel decisivo en la alteración de la materia orgánica, por lo que éste es otro factor que puede explicar las bajas concentraciones observadas en las estaciones más profundas.

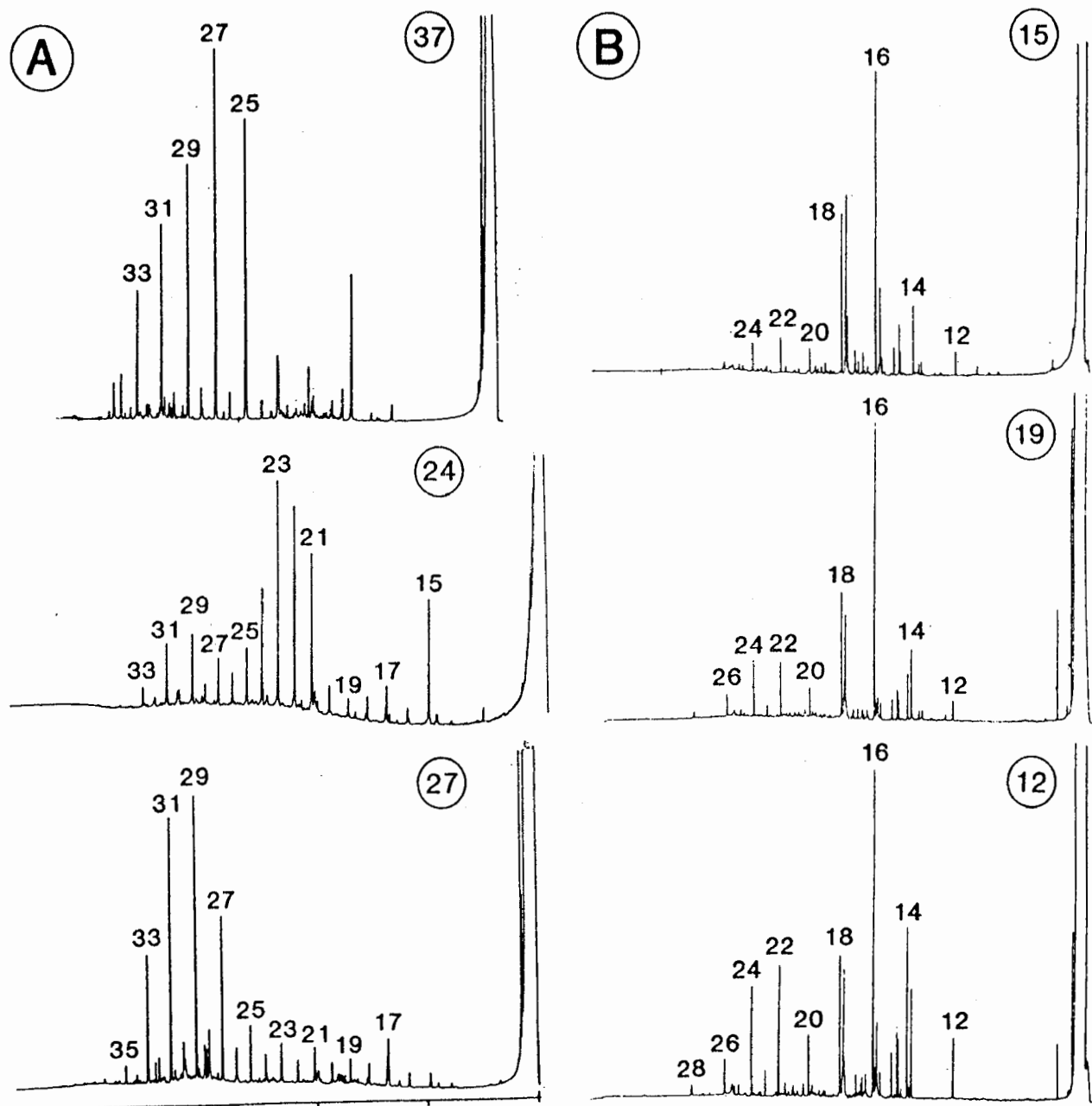


Figura 2.- Cromatogramas de gases característicos de a) la fracción de hidrocarburos alifáticos, y b) y la fracción de ácidos carboxílicos (como ésteres metílicos).

Figure 2.- Characteristic gas chromatograms of a) the aliphatic hydrocarbon fraction, and b) the carboxylic acid fraction (as methyl esters) of sedimentary samples collected in the Ebro Delta.

Diferencias más significativas se han encontrado, sin embargo, en el estudio de los componentes individuales de cada una de estas fracciones. En un trabajo anterior (González *et al.*, 1983) se describió la composición molecular de la fracción de aminoácidos. En el presente, la atención se centra sobre la de los lípidos.

A pesar de que esta fracción es minoritaria en los sedimentos, la gran diversidad de sus componentes y su particular estabilidad geoquímica la hacen especialmente adecuada para los objetivos del trabajo. Su estudio se centra en las fracciones ácida (ácidos carboxílicos) y neutra (lípidos polares y apolares).

## Ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos presentan perfiles cromatográficos tales como el que se muestra en la figura 2a. En él se distingue una distribución bimodal formada por ácidos lineales saturados de 12 a 18 y de 22 a 32 átomos de carbono, respectivamente. Los primeros, con el palmítico ( $C_{16}$ ) como mayoritario, son considerados indicadores de la materia orgánica autóctona, de origen algal y planctónico (Cranwell, 1974), mientras que los segundos provienen de las ceras cuticulares de las plantas superiores (Kolattukudy, 1970). Además de esta serie se han identificado también ácidos ramificados de 14 a 18 átomos de carbono, que se presentan en forma de dobletes y corresponden a los isómeros iso-(I) y anteiso-(II), que son aportados por los microorganismos del propio medio marino (Johns *et al.*, 1977).

La identificación, en las fracciones estudiadas, de ácidos derivados exclusivamente de lípidos bacterianos hace suponer que los procesos microbiológicos juegan un papel importante en el medio. Entre estos ácidos cabe destacar los de la serie hopánica (III), que otros autores han encontrado también en sedimentos recientes (Dastillung, 1976) y que parecen ser productos de degradación diagenética de los polihidroxibacteriohopanos (IV) (Ourisson *et al.*, 1979). Por otra parte, Boon *et al.*, (1977) identificaron en *Desulfovibrio desulfuricans* una serie de ácidos iso y anteiso monoinsaturados (en particular el 15-metilhexadec-9-enoico), que consideran de importancia taxonómica bacteriana. Estos ácidos se han encontrado también en las muestras del Delta, así como el octadec-7-enoico que, según Erwin (1973), sustituye al ácido oleico en los organismos procariotas.

Muy probablemente la mayor parte de estos ácidos provienen de la hidrólisis de ésteres (glicéridos o céridos) y de la reducción de sus homólogos insaturados ya que éstos constituyen, en general, la mayoría de los lípidos biogénicos.

Las concentraciones globales de los ácidos identificados se muestran en la figura 1c. En ella, y según la importancia de los aportes, pueden establecerse cuatro áreas bien diferenciadas: la de más alto contenido de ácidos ( $> 55 \mu\text{gr/gr}$  de sedimento seco), correspondiente a las lagunas deltaicas, las bahías ( $20-55 \mu\text{gr/gr}$ ), las estaciones situadas frente a la boca ( $10-20 \mu\text{gr/gr}$ ) y las de mar abierto ( $< 10 \mu\text{gr/gr}$ ). Del mismo modo que con el  $\% C_{\text{org}}$ , puede apreciarse también aquí la influencia de drenaje de la laguna Encanyissada sobre la composición orgánica de la zona central de la bahía de los Alfaques. Por otra parte, la influencia del río sólo se observa en una zona bastante reducida frente

a la boca y hacia el sur (est. 12-14, 19-20), donde los ácidos de origen continental ( $C_{20}-C_{32}$ ) representan más del 50% del total. De todas formas estas distribuciones parecen condicionadas por la naturaleza del sedimento, como veremos más adelante.

Los bajos valores observados en las estaciones de mar abierto son consecuencia de los escasos aportes tanto autóctonos como alóctonos, así como de las condiciones óxicas del medio, suficientes como para que dichos aportes puedan sufrir una notable degradación. De hecho en las estaciones marinas la proporción de ácidos saturados es superior al 70%, mientras que no alcanza el 50-60% en las lagunas y bahías. Por otra parte, Cranwell (1974) encontró que la proporción de ramificados es superior en los ambientes productivos que en los oligotróficos y, en este sentido, existe una clara correspondencia en el Delta, con mayores concentraciones en las lagunas.

## Lípidos neutros polares (cetonas, aldehidos, alcoholes)

En este apartado se reúnen una serie de compuestos lipídicos de polaridad creciente, la mayoría de los cuales están relacionados estructuralmente entre sí y con precursores comunes, permitiendo de esta forma, seguir los procesos de transformación de la materia orgánica sedimentaria. Estructuralmente pueden clasificarse en dos grandes grupos: lineales y policíclicos.

### Compuestos lineales

Entre ellos se han identificado series de metilcetonas, aldehidos y alcoholes. La serie de las *metilcetonas* (alcan-2-onas) (V) forma una distribución centrada en torno a la  $C_{23}$ , con un fuerte predominio de las de  $n^\circ$  impar de átomos de carbono. Estas cetonas no se han encontrado en fuentes biológicas, aunque la semejanza de sus distribuciones con las de n-alcanos indica que, probablemente, se han formado por oxidación microbiológica de los mismos o bien por  $\beta$ -oxidación de los ácidos grasos en los primeros estadios de la deposición. En cualquier caso pueden considerarse como indicadores geoquímicos de la transformación microbiológica de la materia orgánica de origen continental. En las lagunas se ha identificado también la 6, 10, 14-trimetilpentadecan-2-ona (VI) que, de la misma forma, puede considerarse relacionada con el fitol y, por tanto, con el nivel de productividad del medio.

En la figura 3 se presenta el estudio por fragmentografía de masas de la *fracción de alcoholes* de la muestra 34 (laguna Encanyissada), en la que puede verse una

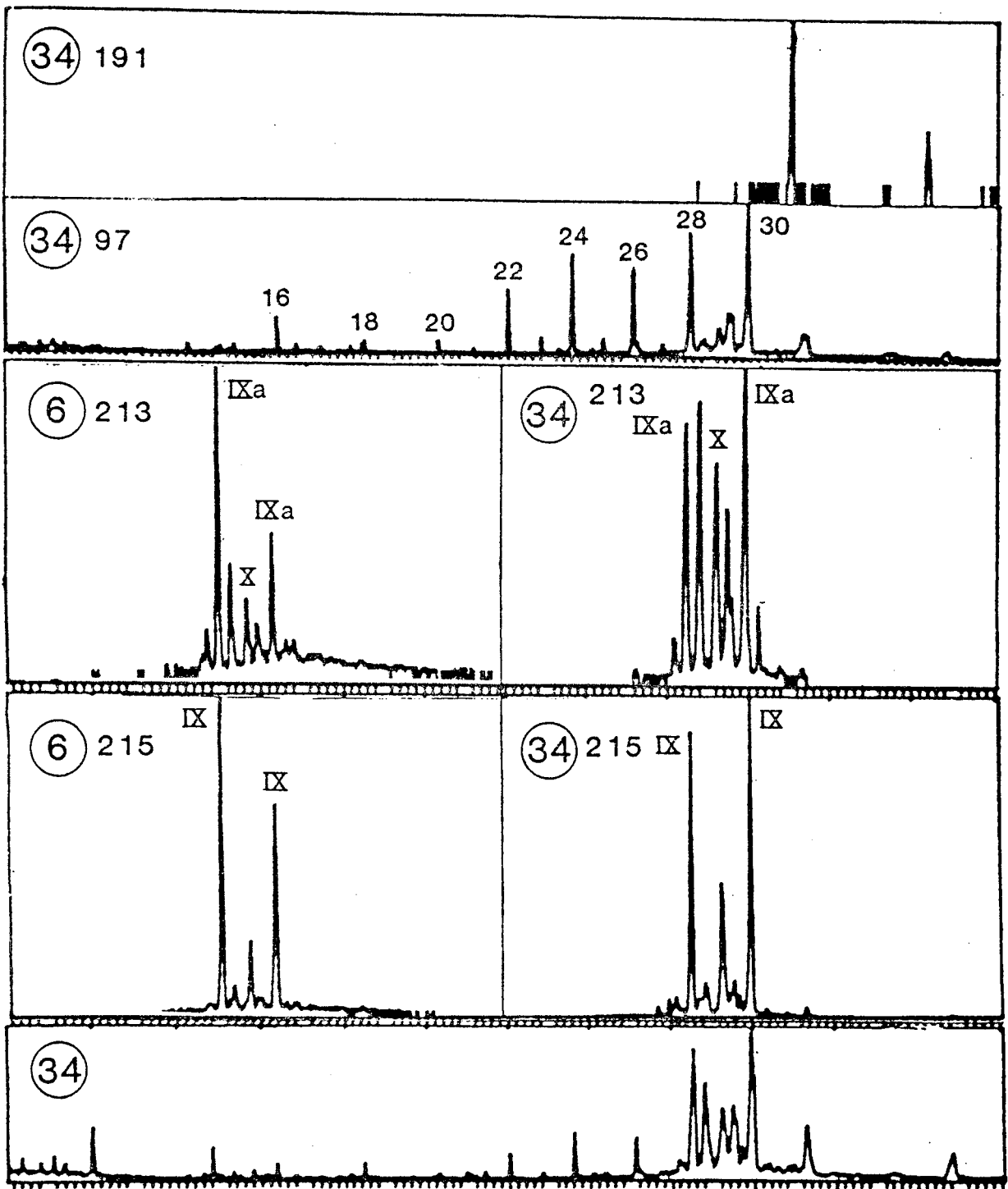


Figura 3.- Fragmentogramas de masas de la fracción alcohol (acetilada) aislada del sedimento de la estación 34.

Figure 3.- Mass fragmentograms of the alcohol fraction (acetylated) from the sediment of site 34.

distribución del *alcoholes lineales* (VII) (m/e 97). Estas distribuciones son frecuentes en sedimentos con aportes continentales (Ikan *et al.*, 1975) ya que dichos alcoholes forman parte de los ésteres céticos de las plantas superiores (Eglinton y Hamilton, 1967). Aunque en menor proporción, también se observa la familia de alcoholes de 14, 16 y 18 átomos de carbono, que corresponde a los productos de hidrólisis de las ceras de origen acuático.

### Compuestos policíclicos

Juntamente con los alcoholes lineales, en la figura 3 se pone de manifiesto la presencia de *alcoholes esterooidales* (VIII-X) y *hopánicos* (XI).

Los primeros constituyen una mezcla compleja de compuestos de 26 a 29 átomos de carbono, que refleja fundamentalmente el origen de los aportes orgánicos. En las estaciones próximas a la costa y en las lagunas se observa un predominio de los de 29 átomos de carbono y, en particular, del  $\beta$ -sitosterol (IXa), que es el más representativo de la materia orgánica de origen terrestre. Ambos aparecen también en su forma totalmente reducida (colestanol y estigmastanol), lo cual podría explicarse, como en el caso de los ácidos carboxílicos, sea por degradación preferente de los esteroides o bien por reducción de los mismos, según el carácter oxidoreductor del medio deposicional. En este sentido merece resaltarse el hecho de que en las lagunas la proporción de estanoles alcanza el 25% del total. Sin embargo, recientemente, Volkman *et al.* (1981) han indicado que no es posible descartar un aporte de estanoles autóctonos, principalmente de invertebrados bentónicos.

De los esteroides de 28 átomos de carbono, los más significativos son el campesterol (IXa), que es de origen algal, y el brasicaserol (X), que ha sido considerado como indicador de diatomeas en el medio marino. El 24-metilcolesterol (X) y los 23, 24-dimetil derivados son también característicos de distintas especies marinas (Volkman *et al.*, 1981). Su escasa presencia en las muestras de mar abierto está sin duda relacionada con la baja productividad de la zona.

### La serie de hopanoles (XI)

Forma parte de una familia más amplia de ácidos, aldehidos e hidrocarburos, extensamente difundidos en los sedimentos como consecuencia de la degradación diagenética de los polihidroxibacteriohopanos (IV), que se encuentran sustituyendo a los esteroides en los lípidos de las membranas de diversos microorganismos

(Rohmer y Ourisson, 1976). Aunque se han identificado los miembros de la serie en  $C_{32}$ ,  $C_{33}$  y  $C_{34}$ , el más abundante fue el 17  $\beta$  (H), 21  $\beta$  (H)-29-(2-hidroxiethyl)-hopano (XI), estructuralmente relacionado con el ácido (III) antes descrito y con el aldehido (XII) que también se ha identificado.

La especificidad estructural de estos compuestos, que son indicadores bacterianos, permite rehacer toda la secuencia oxidativa de los alcoholes hopánicos en los sedimentos (figura 4), pudiendo estar más o menos des-

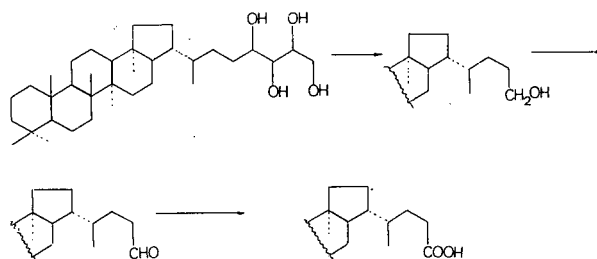


Figura 4.- Esquema de degradación de los polihidroxihopanoles en medios sedimentarios.

Figure 4.- Proposed degradation pathway of polyhydroxyhopanols in sedimentary systems.

plazada hacia la forma ácida, según el ambiente deposicional. Este aspecto precisará un estudio más detallado.

### Lípidos apolares (hidrocarburos)

En la figura 2a se muestran los perfiles cromatográficos de la fracción de hidrocarburos alifáticos de algunos sedimentos representativos del Delta del Ebro. En dichos perfiles se reconoce la serie de las n-parafinas, donde pueden distinguirse diversos aportes naturales. En efecto, las de 25 a 35 átomos de carbono, con fuerte predominio impar, provienen de las ceras cuticulares de las plantas superiores (Eglinton y Hamilton, 1967), de manera que permiten caracterizar los aportes de origen continental. Por otra parte, las comprendidas entre 15 y 23 átomos de carbono, con un fuerte predominio de los de 15 y 17 átomos de carbono, son características de las algas y zooplancton (Blumer *et al.*, 1971). De este modo, la relación entre unos y otros, reflejará la influencia de los aportes continentales y marinos en los sedimentos.

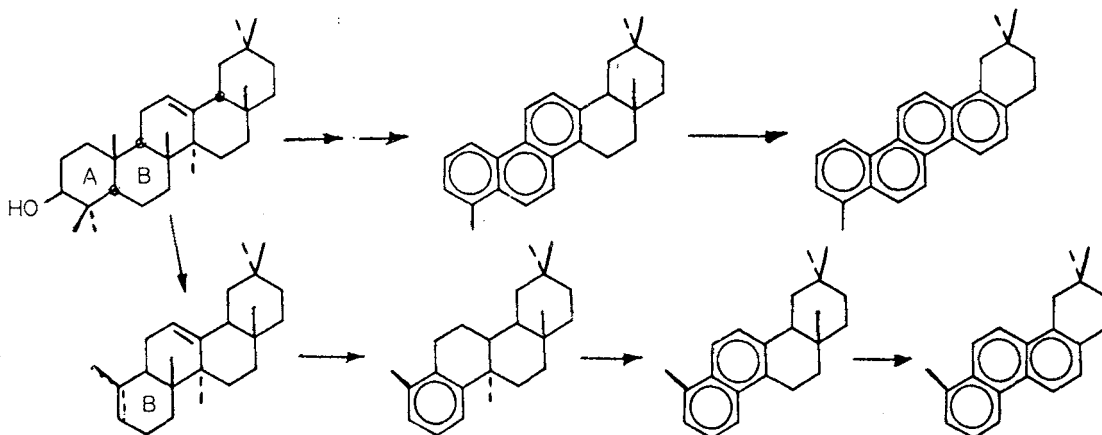


Figura 5.- Reacciones de aromatización de los alcoholes y cetonas triterpenoides en medios sedimentarios.

Figure 5.- Aromatization reactions of triterpenoid alcohol and ketones in sedimentary systems.

En la fracción de *hidrocarburos saturados* de las muestras de las bahías (est. 1 y 29) y de las lagunas (est. 34) se ha aislado e identificado una nueva familia de hidrocarburos isoprenoides (XIV, XV). Probablemente sus precursores estructurales sean hidrocarburos insaturados, como ocurre en las bacterias metanógenas con el escualano y los derivados hidroescualénicos (Torbabe *et al.*, 1979) ya que, junto con los hidrocarburos saturados se han identificado una amplia variedad de insaturados (Barrick *et al.*, 1980; Bayona *et al.*, 1983). Estos abundan sobre todo en las lagunas, probablemente por las condiciones deposicionales más preservadoras del medio.

Mención especial merecen los derivados esteroidales y triterpenoides. En el estudio por espectrometría de masas de la fracción aislada de la laguna Encanyisada, se identificaron tres series de esterenos: los  $\Delta^2$ -esterenos (XVI), los  $\Delta^{3,5}$ -esteradienos (XVII) y los  $\Delta^{x,22}$ -esteradienos (XVIII). Es obvio que estos esterenos son productos de deshidratación de los esteroides (Gagosian y Farrington, 1978; Dastillung y Albrecht, 1977) y que su presencia en las lagunas está de acuerdo con la naturaleza relativamente anóxica del sedimento, porque en las estaciones de mar abierto tan solo se han encontrado los derivados monoinsaturados y nunca en los sedimentos de tipo arena.

Finalmente, la investigación cuidadosa de los perfiles cromatográficos de las fracciones de *hidrocarburos aromáticos* por fragmentografía de masas reveló la presencia, no solo de multitud de hidrocarburos antropogénicos sino también de otros naturales (XX-XXII). En efecto, diversos autores (Wakeham *et al.*, 1980); La-

Flame y Hites, 1979; Corbet *et al.*, 1980) pusieron de manifiesto que la diagénesis temprana de cetonas triterpenoides pentacíclicas como la friedelina (XIII),  $\beta$ -amirina (XIX), etc..., todas ellas de origen continental, conducía a la formación de derivados hidrocrisénicos e hidropicénicos, por pérdida o no del anillo A de la molécula (fig. 5). En nuestro caso, el hecho de tratarse de un sistema deltaico proporciona unos aportes y unas condiciones deposicionales especialmente propicias para su formación.

## CONCLUSIONES

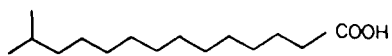
1) El estudio de la materia orgánica sedimentaria ha permitido distinguir en el delta tres áreas deposicionales diferenciadas: las lagunas, las bahías y la zona de mar abierto. La identificación de indicadores específicos ha aportado información sobre la naturaleza e importancia relativa de los aportes, los procesos de transporte y la evolución geoquímica de la materia orgánica.

2) Las distribuciones de ácidos carboxílicos permiten caracterizar aportes alóctonos (restos de plantas superiores) y autóctonos (algales y bacterianos). Los aportes alóctonos, a través del río, se concentran en una zona relativamente restringida frente a la boca.

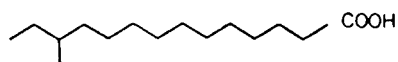
Los ácidos de origen continental se encuentran fundamentalmente en forma libre y en las fracciones de limos y arcillas. Su degradación en el medio conlleva la desaparición de los insaturados una vez producida la hidrólisis. En las lagunas, sin embargo, éstos se encuentran preservados.



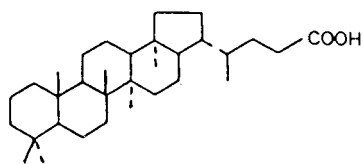
ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS CITADOS EN EL TEXTO



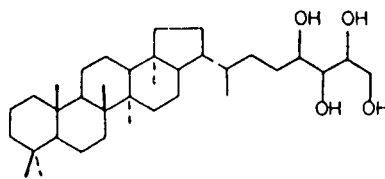
(I)



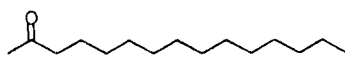
(II)



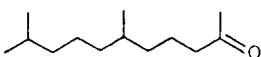
(III)



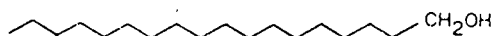
(IV)



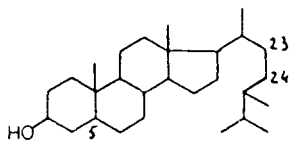
(V)



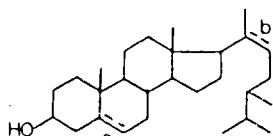
(VI)



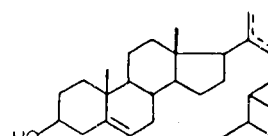
(VII)



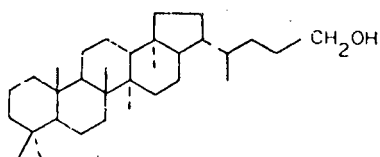
(VIII)



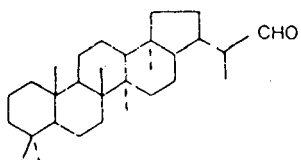
(IX)



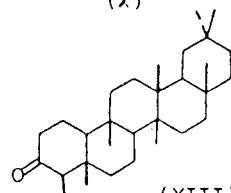
(X)



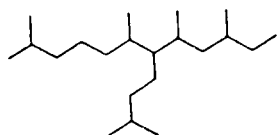
(XI)



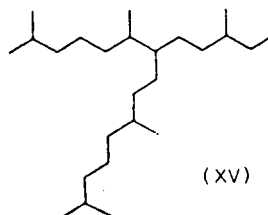
(XII)



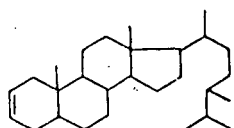
(XIII)



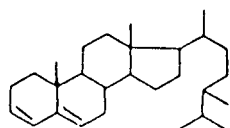
(XIV)



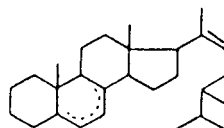
(XV)



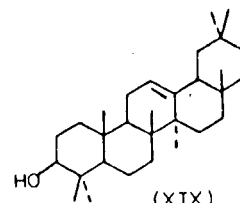
(XVI)



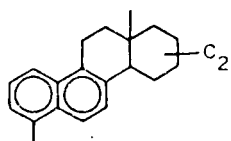
(XVII)



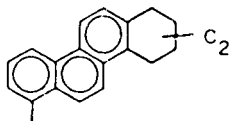
(XVIII)



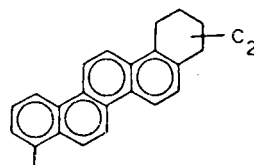
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

3) La fracción de esteroides aporta información, también, sobre la importancia relativa de los aportes autóctonos y alóctonos. Las concentraciones de esteroides típicamente planctónicos están en relación con la moderada productividad primaria de la zona. En todo caso ésta se da mayoritariamente en las lagunas.

4) Una gran diversidad de compuestos, algunos estructuralmente relacionados entre sí, constituyen excelentes indicadores ambientales. Por ejemplo, son indicativos de la actividad bacteriana del medio: la similitud de distribuciones entre n-alcenos y metilcetonas, la secuencia de derivados hopánicos, los ácidos iso y anteiso y la presencia de hidrocarburos aromáticos derivados de compuesto 3-oxitriterpenoides. Por otra parte, la presencia de compuestos de limitada estabilidad en las lagunas (esteradienos, n-alcenos, diplopteno,...) caracteriza sus particulares condiciones deposicionales. Finalmente, la identificación de una nueva serie de hidrocarburos isoprenoides de origen desconocido (algal?) pone de manifiesto la necesidad de profundizar en este tipo de estudios con un enfoque multidisciplinar para reconocer las distintas fuentes de materia orgánica sedimentaria.

#### BIBLIOGRAFÍA

- ALBAIGES, J. y ALBRECHT, P., 1979: Fingerprinting Marine Pollutant Hydrocarbons by Computerized Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Internat. J. Environ. Anal. Chem.*, 6: 171-190.
- ALBAIGES, J., ALGABA, J. y GRIMALT, J., 1984: Extractable and Bound neutral lipids in some lacustrine sediments. *Org. Geochem.*, 6: 223-236.
- BARRICK, R.C., HEDGES, J.L. y PETERSON, M.L., 1980: Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region. I. Acyclic sedimentary hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1349-1362.
- BAYONA, J.M. y ALBAIGES, J., 1982: Evaluation of glass capillary columns for Geochemical Analysis. *Chromatographia*, 16: 271-274.
- BAYONA, J.M., GRIMALT, J., ALBAIGES, J., WALKER II, W., de LAPPE B.W. y RISEBROUGH, R.W., 1983: Recent contributions of high resolution gas chromatography to the analysis of environmental hydrocarbons. *J. High Resol. Chromatogr.*, 6: 605-611.
- BLUMER, M., GUILLARD, R.R.L. y CHASE, T., 1971: Hydrocarbons in marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 8: 183-189.
- BOON, J.J., de LEEUW, J.W., HOEK, G.J.V.d. y VOSJAN, J.H., 1977: Significance and taxonomic value of iso and anteiso monoenoic fatty acids and branched  $\beta$ -hydroxyacids in *Desulfovibrio desulfuricans*. *J. Bacteriol.*, 129: 1183-1191.
- CORBET, B., ALBRECHT, P. y OURISSON, G., 1980: Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. *J. Am. Chem. Soc.*, 102: 1171-1173.
- CRANWELL, P.A., 1974: Monocarboxylic acids in lake sediments. Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chem. Geol.*, 14: 1-14.
- CUBERES, M.R., GRIMALT, J. y ALBAIGES, J., 1983: Hidrocarburos aromáticos policíclicos. III. Análisis de muestras ambientales por cromatografía de gases-espectrometría de masas con ordenador. *Afinidad*, 41: 222-226.
- DASTILLUNG, M., 1976: *Lipides de sédiments récents*. Tesis doctoral, Université Louis Pasteur, Estrasburgo.
- DASTILLUNG, M., y ALBRECHT, P., 1977:  $\Delta^2$ -sterenes as diagenetic intermediates in sediments. *Nature*, 269: 678-679.
- DEGENS, E.T., 1970: Molecular nature of nitrogenous compounds in sea water and recent sediments. In D. N. Hood ed., *Organic matter in natural waters*. pp. 77-106. Univ. of Alaska.
- ENGLINTON, G. y HAMILTON, R.J., 1967: Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322.
- ERWEIN, J., 1973: Comparative biochemistry of fatty acids in eukaryotic microorganisms. In J.A. Erwin ed. *Lipids and Biomembranes of Eukaryotic Microorganisms*. pp. 41-45. Academic Press.
- GAGOSIAN, R.B. y FARRINGTON, J.W., 1978: Sterenes in surface sediments from the southwestern african shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 471-486.
- GONZÁLEZ, J.M., GRIMALT, J. y ALBAIGES, J., 1983: Aminoacid composition of sediments from a deltaic environment *Mar. Chem.* 14: 61-71.
- GRIMALT, J. y ALBAIGES, J., 1982: Fingerprinting of environmental PAH by high speed HPL. *Chromatogr. Newslett.*, 10: 8-11.
- GRIMALT, J., MARFIL, C. y ALBAIGES, J., 1984: Analysis of hydrocarbons in aquatic sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 18: 183-194.
- IKAN, R., BAEDECKER, M.J. y KAPLAN, I.R., 1975: Thermal alteration experiments on organic matter in Recent marine sediment. III. Aliphatic acid and steroidal alcohols. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 195-203.
- JOHNS, R.B., PERRY, G.J. y JACKSON, K.S., 1977: Contribution of bacterial lipids to recent marine sediments. *Est. Coastal Mar. Sci.*, 5: 521-529.
- KOLATTUKUDY, P.E., 1970: Plan waxes. *Lipids*, 5: 259.
- LAFLAMME, R.E. y HITES, R.A., 1979: Tetra and pentacyclic naturally-occurring aromatic hydrocarbons in recent sediments *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1687.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P. y ROHMER, M., 1979: The hopanoids: Palaeochemistry and biogeochemistry of a group of natural products. *Pure and Appl. Chem.*, 51: 709-729.
- ROHMER, M. y OURISSON, G., 1976: Structure des Bactériohopanétroles d'*Acetobacter xylinum*. *Tetrahedron Lett.*: 3637-3640.
- TORNABENE, T.G., LANGWORTHY, T.A., HOLZER, G. y ORO, J., 1979: Squalenes, phytanes and other isoprenoids as major neutral lipids of methanogenic and thermoacidophilic archaeobacteria. *J. Molec. Evol.*, 13: 73-83.
- VOLKMAN, J.K., GILLAN, F.T. y JOHNS, R.B., 1981: Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1817-1828.
- WAKEHAM, S.G., SCHAFFNER, C. y GIGER, W., 1980: Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 403-413.