

A partir do exposto acima pode-se estimar uma L_{ef} de 2000m com um intervalo de incerteza de cerca de 500 metros. Isto levou a um efluxo médio de cerca de $1100 \pm 300 \text{ m}^3/\text{s}$.

Sabendo-se que o volume total da baía é de $19,7 \times 10^8 \text{ m}^3$ pode-se estimar em 20 ± 5 dias o tempo de residência médio das águas da baía.

As concentrações de Pb e Zn tomadas para cálculos da taxa de saída desses elementos foram de $0,21 \mu\text{g}/\text{kg}$ e $1,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente, referentes à estação de coleta nº 6. As taxas de saída foram obtidas multiplicando-se a vazão de águas acima calculada pelas concentrações, resultando em:

$$T(\text{Zn}) = 142 \text{ kg/dia} \pm 39 \text{ kg/dia}$$

$$e \quad T(\text{Pb}) = 20 \text{ kg/dia} \pm 6 \text{ kg/dia}$$

Estes dados acima devem ser considerados como uma estimativa, uma vez que as concentrações utilizadas para o cálculo foram medidas apenas nas águas superficiais. É provável que alguns desvios desses valores possam se encontrar em maiores profundidades. Outra incerteza é gerada pela falta de mais dois pontos de medições de correntes na mesma latitude. Estes pontos adicionais, quando disponíveis no futuro, podem melhorar o nível de segurança em relação à manutenção das velocidades em toda a extensão da embocadura e à largura efetiva.

- ¹C. Patterson, e M. Burnett – Analysis of Natural and Industrial Lead in Marine Ecosystems. Proceedings of an International Experts Discussion on Lead: Occurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment. M. Branica (ed.), Pergamon Press England, 1978.
- ²K. W. Bruland, G. A. Kanauer, and J. H. Martin – Zinc in North – East Pacific Water, Nature, 271, 741-748, 1978.
- ³C. Patterson, D. Settle, B. Schaule e M. Burnett – Transport of Pollutant Lead to the Oceans and Within Ocean Ecosystems. Marine Pollutant Transfer, H. L. Windor e R. A. Duce editors, Lexington Books, Toronto, 1976.
- ⁴C. Patterson, D. Settle – The reduction of orders of magnitude errors in lead analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extend and sources of industrial lead contamination. National Bureau of Standards Special Publication, "Accuracy in Trace Analysis", (1978).
- ⁵S. J. Alevado – Determinação de zinco em algumas amostras da água do mar da baía de Guanabara por Voltametria de dissolução anódica com pulso diferencial com EGPM. – Tese de Mestrado, PUC/RJ, 1980.
- ⁶S. R. Arras – Otimização do Método de Voltametria de Dissolução anódica para Determinação de Pb em água do mar e aplicação deste método à análise de algumas amostras da baía de Guanabara – Tese de Mestrado – PUC/RJ – 1980.
- ⁷W. Nürnberg – Dados apresentados no VI Symposium on the Chemistry of the Mediterranean sea, Rovinj, 1980.
- ⁸M. Branica – Dados apresentados no VI Symposium on the Chemistry of the Mediterranean sea, Rovinj, 1980.
- ⁹FEEMA – Manual do Meio Ambiente, SLAP: Manual de procedimentos, normas, legislação – FEEMA, Rio de Janeiro, 1979.

ARTIGO

GEOQUÍMICA ORGÂNICA APLICADA

Jari N. Cardoso e Irene T. Gabardo

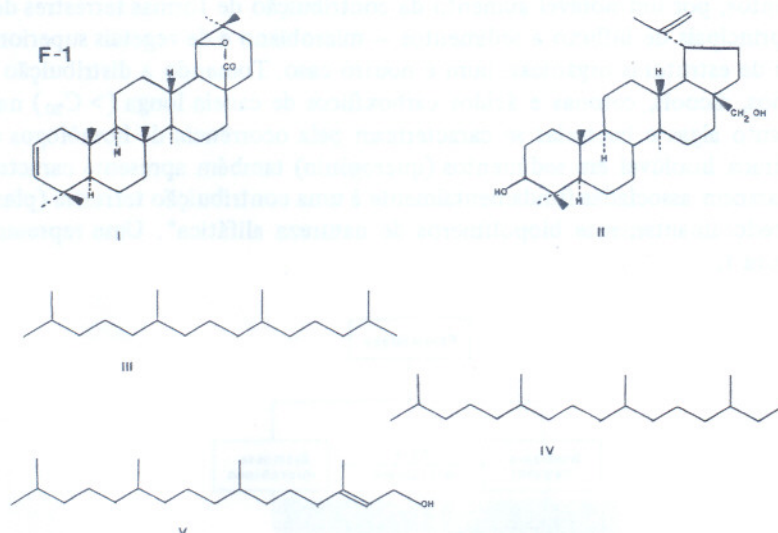
*Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, R.J. – Brasil*

(Recebido em 02/04/81)

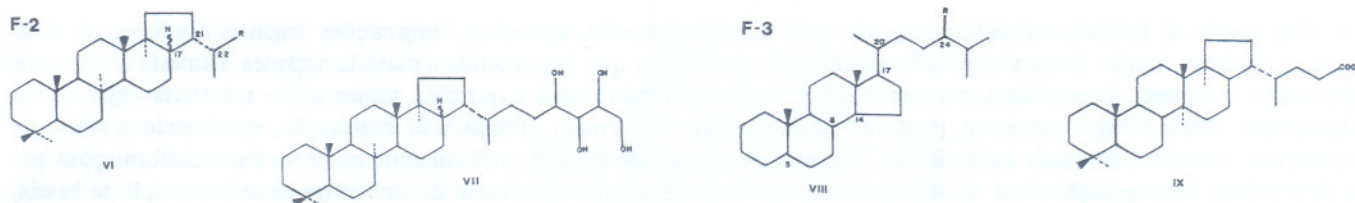
Introdução:

O desenvolvimento de um estudo sistemático da composição orgânica da crosta terrestre (geoquímica orgânica) é fato relativamente recente, tendo experimentado grande aceleração nos últimos 20 anos, notadamente em consequência do notável desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais que vieram permitir a caracterização, em micro-quantidades, de misturas orgânicas de grande complexidade. Historicamente, seus primeiros resultados foram a caracterização de porfirinas fósseis por Treibs^{1,2}, evidenciando que complexas estruturas orgânicas poderiam sobreviver milhões de anos incorporadas a rochas e sedimentos. Mais recentemente, o isolamento de oxi-alobetul-2-eno (I)* de duas amostras de óleo cru^{3,4} representou importante etapa na aceitação generalizada de uma origem biológica para o petróleo. Tais êxitos preliminares conduziram esta nova ciência ao exame de rochas e sedimentos de elevada idade, na tentativa de estabelecer a evolução de estruturas biológicas e, conseqüentemente, as próprias origens da vida em nosso planeta⁵. Assim, a identificação de pristano (III) e fitano (IV) (provavelmente originários da estrutura do fitol (V), presente, esterificado, na estrutura da clorofila) em diversos xistos e estromatolitos do Pré-Cambriano, foi interpretada como evidência de atividade fotossintética há pelo menos 3×10^9 anos⁵.

* Provável produto de transformação de betulina (II), triterpeno de ocorrência comum em plantas.



A análise de tais amostras, de elevado grau de transformação, limitava geralmente, contudo, o tipo de informação que poderia ser obtido ao exame da distribuição de hidrocarbonetos, produtos finais de transformação da biomassa original, e se tornou claro que somente através do exame de amostras menos modificadas como, por exemplo, sedimentos recentes, seria possível entender a seqüência de etapas de transformação, químicas e microbiológicas, que determinam, em última análise, a composição da matéria orgânica fóssil (xistos, carvões, petróleos). Virtualmente todo o conhecimento atual da química orgânica de sedimentos resultou desta opção. Tornou-se claro, por exemplo, que uma boa parte das alterações da matéria orgânica incorporada a sedimentos se processa rapidamente, mediada por microorganismos, que contribuem ainda sua própria biomassa à composição da futura reserva orgânica fóssil. Esqueletos triterpenóides, da família dos hopanos (VI), foram assim caracterizados inicialmente em sedimentos^{6,7} e das investigações que se seguiram sobre a sua origem resultou a identificação dos precursores apropriados (VII) em bactérias e algas procarióticas⁸, organismos tidos até então como incapazes da biossíntese de estruturas de tal complexidade. Este maior conhecimento da composição e da química da geosfera permite, atualmente, entender e, em casos favoráveis, prever a relação entre a composição orgânica e tipos de insumo e ambientes de sedimentação^{9,10,11}, a poluição de ambientes contemporâneos por petróleo e derivados¹², a avaliação do potencial de geração de óleo de uma estrutura sedimentar¹³, o mapeamento de rotas de migração de óleo em campos petrolíferos¹⁴ etc.. Condições favoráveis de preservação da matéria orgânica só são encontrados em sedimentos aquáticos devido, principalmente, a menor disponibilidade de oxigênio para processos microbiológicos¹⁵, de modo que a presente discussão será limitada ao exame da sedimentação sub-aquática. Objetiva-se ilustrar, com alguns exemplos recentes, as principais áreas correntes de aplicação da geoquímica orgânica, evidenciando os êxitos da intromissão do químico em áreas tradicionalmente reservadas ao geólogo e ao microbiologista. Para uma visão geral do assunto, o leitor pode se beneficiar de textos recentes sobre geoquímica orgânica^{15,16,17}.



Análise dos tipos de influxo a sedimentos:

A acumulação física de partículas nas diversas bacias de sedimentação resulta, em grande parte, de um processo de erosão das regiões marginais. Evidentemente, a existência de um capeamento vegetal nestas regiões contribui detritos orgânicos que são transportados e acumulados no sedimento em formação. Desta forma, a análise (química, palinológica) desta massa orgânica depositada deve permitir inferências sobre o tipo de vegetação (e, conseqüentemente, clima) destas regiões em épocas passadas^{18,19}. Neste tipo de trabalho deve-se considerar que através de eras geológicas têm ocorrido modificações na quantidade, bem como diversidade, dos tipos de organismos que constituem a chamada biomassa. Em épocas anteriores ao Cambriano, a biota terrestre consistia essencialmente de bactérias, algas e outros tipos de micro-organismos. Com o aparecimento de plantas vascularizadas, no Siluriano, ocorreu um aumento marcante na capacidade de fixação fotossintética do CO₂ atmos-

férico, traduzido, em sedimentos, por um notável aumento da contribuição de formas terrestres de vegetação. A caracterização química dos dois tipos principais de influxo a sedimentos – microbiano e de vegetais superiores – é possível em virtude de diferenças na distribuição de estruturas orgânicas, num e noutro caso. Tomando a distribuição de lipídeos, por exemplo, temos a ocorrência de alcanos, álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos de cadeia longa ($> C_{20}$) nas partes aéreas de plantas vascularizadas^{20,21,22}, enquanto algas e bactérias se caracterizam pela ocorrência de homólogos de menor extensão de cadeia^{23,24,25}. A matéria orgânica insolúvel em sedimentos (querogênio) também apresenta características distintas²⁶: estruturas aromáticas (ligninas) parecem associadas fundamentalmente à uma contribuição terrestre (plantas superiores), enquanto micro-organismos contêm predominantemente biopólimeros de natureza alifática*. Uma representação esquemática destas considerações aparece na Figura 1.

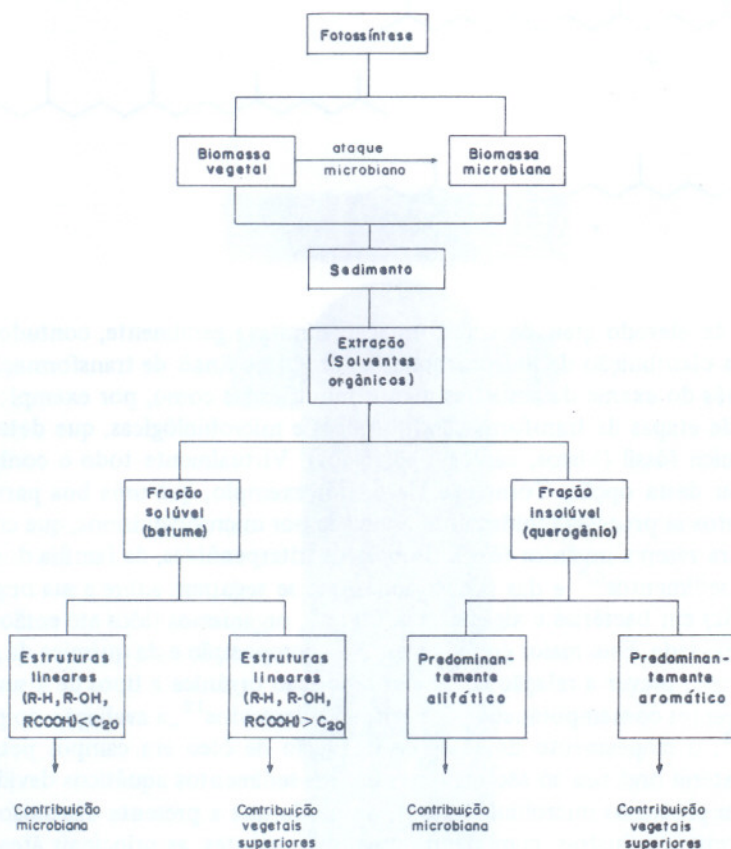


Fig. 1 – Principais fontes de contribuição e natureza dos constituintes orgânicos de sedimentos.

Avaliação de ambientes de sedimentação:

A distribuição de lipídeos em sedimentos não reflete, evidentemente, apenas as composições originais das fontes de insumo, mas, também, a ação de processos subsequentes de alteração a que é submetida a matéria orgânica. Durante e logo após a deposição, processos diagenéticos, compreendendo degradação microbiana e química, atuam sobre a matéria orgânica em sedimentação. Num estágio posterior, já numa escala geológica de tempo, processos de maturação, envolvendo o efeito de temperatura, pressão e atividade catalítica da matriz mineral, assumem papel predominante no curso das transformações que irão determinar a composição final do sedimento consolidado. A tarefa de avaliação de ambientes de sedimentação se baseia, evidentemente, apenas no estudo dos processos diagenéticos de transformação.

Uma parâmetro de fundamental importância na determinação da quantidade e qualidade da matéria orgânica incorporada a sedimentos é o teor de oxigênio do próprio sedimento e da lâmina de água sobrenadante. Assim, em situação óxica*, biolipídeos lábeis (esteróis²⁸, carotenóides²⁹, clorinas³⁰) são rapidamente destruídos ou sofrem substanciais alterações estruturais. Em situações anóxicas* ocorre uma maior preservação destas estruturas, gerando sedimentos com uma composição orgânica mais estreitamente relacionada à biomassa original³¹. Tal efeito de condições anóxicas é provavelmente o resultado de uma menor atuação de processos biológicos (predação, degradação microbiana) na ausência de oxigênio. A instalação de

*A contribuição de animais para a composição de sedimentos é, em geral, desprezível, exceção feita a ambientes próximos a grandes concentrações urbanas, onde o lançamento de efluentes de esgoto pode contribuir grandes quantidades de matéria orgânica de origem animal²⁷.

*Situações sedimentares óxicas e anóxicas são caracterizadas pela presença ou ausência de oxigênio no ambiente de sedimentação, respectivamente.

condições anóxicas em ambientes aquáticos é, por sua vez, conseqüência de uma alta taxa de sedimentação e produtividade planctônica, bem como de uma circulação deficiente das camadas de água mais profundas. Assim, a sedimentação de grandes quantidades de material orgânico (alta taxa de deposição, alta produtividade) potencialmente oxidável ocasionará um grande consumo do oxigênio dissolvido na lâmina de água gerando, na ausência de mecanismos de rápida recirculação, o aparecimento de condições anóxicas. Uma vez instalado o regime anóxico, a oxidação da matéria orgânica dependerá da disponibilidade de fontes alternativas de oxigênio (e.g. sulfato, nitrato). Quando tais fontes de oxigênio foram consumidas, o metabolismo anaeróbico pode prosseguir através de um processo de fermentação. Neste caso, grupamentos oxigenados (e.g. COOH) do próprio substrato orgânico podem ser utilizados como aceptores de elétrons. Um exemplo típico deste processo é a produção de metano por bactérias³². A degradação anaeróbica é, contudo, menos eficiente do que a decomposição da matéria orgânica por via aeróbica e resulta num resíduo mais hidrogenado e rico em carbono orgânico^{33,34}. Bacias anóxicas de sedimentação podem ser reconhecidas, portanto, pela preservação de altos teores de matéria orgânica (incluindo clorinas e seus produtos de transformação – porfirinas) e de enxofre (resultado da redução microbiana de sulfato), bem como valores baixos da proporção pristano/fitano (Tabela 1). A correlação das concentrações relativas de pristano/fitano com o paleo-ambiente de sedimentação pode ser racionalizada com base na Figura 2. Condições anóxicas de sedimentação tendem a preservar o esqueleto intacto, originando um valor baixo da relação pristano (C₁₉)/fitano (C₂₀), enquanto condições óxicas favorecem degradação da estrutura original do fitol, com a formação de esqueletos isoprenóides de menor comprimento de cadeia.

Amostra e profundidade (m)	Idade aproximada (anos)	Carbono Orgânico (% peso seco)	Enxofre total (% peso seco)	Pristano / Fitano	Teor de Clorinas (µg/g)	Ambiente de deposição	
						Óxico/anóxico	Situação
Fossa de Cariaco (DSDP-15) ¹							
(2)	2.000	4,3	ND	0,93	ND	Anóxico	Marinha
(4)	5.000	3,7	ND	0,54	460	Anóxico	Marinha
(5)	10.000	3,4	0,4	1,1	ND	Óxico/anóxico	Marinha
(11)	20.000	2,0	ND	ND	1,170	Óxico/anóxico	Marinha
(33)	56.000	2,1	ND	0,74	ND	Óxico/anóxico	Marinha
(40)	80.000	1,3	ND	1,04	1,775	Óxico/anóxico	Marinha
(50)	100.000	1,1	ND	1,5	1,785	Óxico/anóxico	Marinha
(67)	130.000	1,6	0,9	0,61	82	Óxico/anóxico	Marinha
(107)	200.000	1,3	ND	ND	160	Óxico/anóxico	Marinha
(138)	270.000	2,7	1,3	0,86	ND	Óxico/anóxico	Marinha
Mar Negro (AII-49) ²							
	Recente	2,8	1,5	ND	44.000	Anóxico	Marinha
(0,4)	3.000	18,0	0,8	0,85	ND	Anóxico	Marinha
(0,7)	6.500	ND	1,0	ND	2.000	Anóxico	Marinha
(1,9)	9.300	0,6	0,7	0,60	ND	Óxico/anóxico	Lacustre/Marinha
(2,95)	14.000	0,3	0,35	1,04	ND	Óxico	Lacustre
(5,0)	16.500	0,3	0,4	1,09	ND	Óxico	Lacustre
(8,55)	20.000	0,4	< 0,02	1,43	ND	Óxico	Lacustre
(11,55)	22.830	0,5	0,06	1,20	ND	Óxico	Lacustre
Oceano Atlântico Norte (DSDP-12) ¹							
	Plioceno	0,15	0,15	0,3	ND	Desconhecido	Marinha
Enseada Saanich, Colúmbia Britânica							
(0,15)	Recente	4,8	ND	> 3,0	14	Óxico/anóxico	Fiorde

ND = não determinado
+ = expresso como µg/g de matéria orgânica (=1,3 x teor de carbono orgânico)
1 = perfuração realizada como parte do Deep Sea Drilling Project (DSDP)
2 = perfuração realizada sob os auspícios da Woods Hole Oceanographi Institution (USA).

Tabela 1 — Correlação entre a composição de sedimentos recentes e os respectivos ambientes de deposição³⁵

Maturação de Sedimentos:

A deposição progressiva de sedimentos ao longo de grandes intervalos de tempo resulta na formação de leitos sedimentares que podem atingir vários quilômetros de espessura. Isto acarreta um gradiente considerável de temperatura e pressão ao longo da lâmina sedimentar que tende a promover alterações significativas na composição do material orgânico depositado. Este estágio de evolução sedimentar, cognominado de maturação, pode ser sub-dividido em duas etapas: catagênese e metagênese

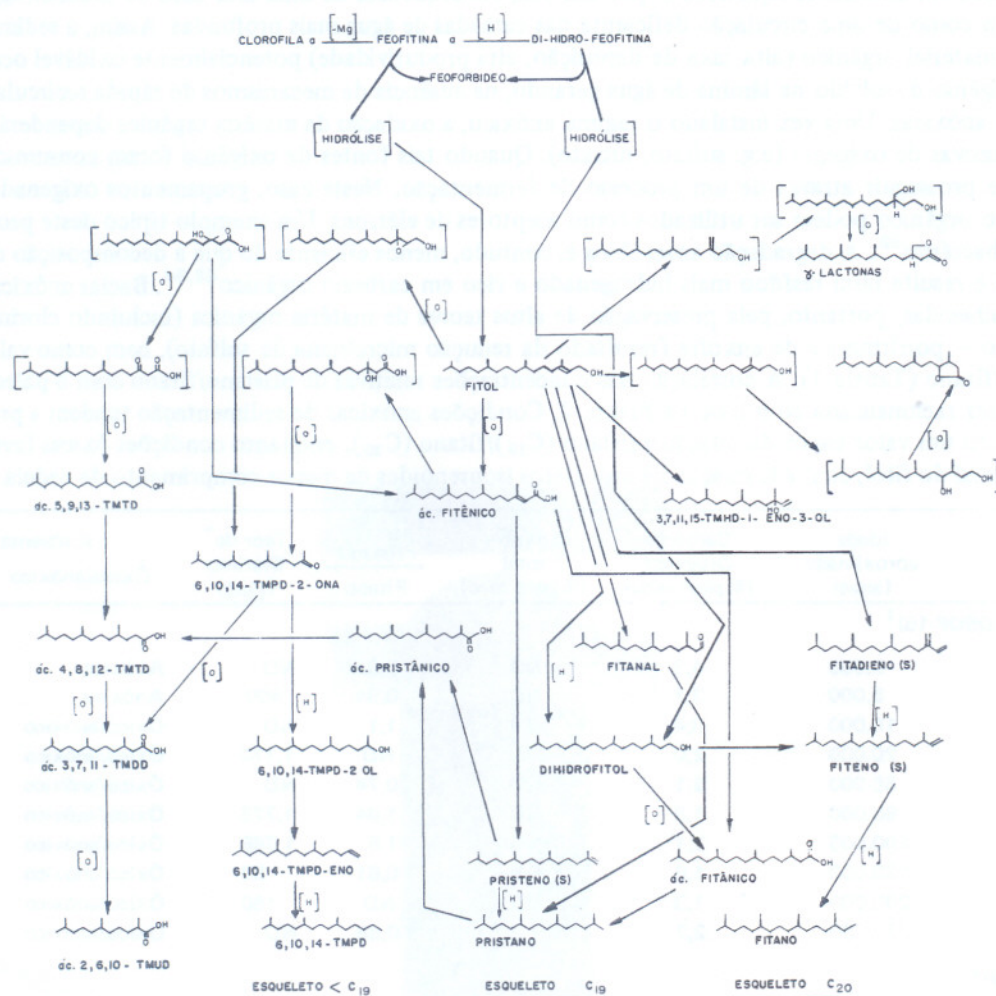


Fig. 2 — Correção entre as concentrações de pristano e fitano em sedimentos e o ambiente de deposição³⁵.

(Figura 3). Durante a catagênese a temperatura pode variar de 50-150° C e a pressão geostática, devida ao soterramento, de 300 a 1500 bares¹⁵. A matéria orgânica sedimentar experimental, sob tais condições, modificações sensíveis de composição. É durante esta etapa que a degradação térmica do querogênio de xistos produz petróleo e depósitos de material húmico (turfas, lignitas) percorrem os vários estágios na evolução de carvões, com a liberação de hidrocarbonetos gasosos, notadamente metano. O estágio final de maturação (metagênese) promove alterações severas tanto na composição da matriz mineral quanto da fase orgânica de sedimentos. Neste estágio, o material orgânico fica reduzido apenas a metano e a um resíduo carbonizado que gradualmente se ordena em uma estrutura gráfica (e.g. conversão de carvões a antracito). Por sua importância na formação de petróleo e por seu maior interesse químico, visto envolver transformações de compostos orgânicos ainda retendo feições estruturais características de processos biológicos, trataremos aqui apenas de processos de maturação associados à etapa de catagênese.

Um exame preliminar da composição orgânica de sedimentos recentes (imaturos) e antigos nos revela profundas diferenças na distribuição, estrutura e estereoquímica de várias classes de compostos que podem ser associadas à atuação de processos de maturação. Hidrocarbonetos, por exemplo, estão presentes em pequenas concentrações em organismos e sedimentos recentes, mas representam uma fração considerável (300-3000ppm) do extrato orgânico em sedimentos antigos e em petróleos³⁶. As diferenças não se restringem, contudo, a níveis de concentração. Análises cromatográficas da distribuição de n-alcanos, num e noutro caso, revelam marcantes modificações de composição (Figura 4): predominância de n-parafinas com número ímpar de carbonos em sedimentos recentes, preferência nula ou muito menos acentuada em sedimentos que experimentaram um processo de catagênese. Em petróleos, por exemplo, há concentrações aproximadamente iguais de homólogos com número par e ímpar de carbonos. A preferência marcante dos homólogos ímpares em sedimentos recentes é consequência da própria distribuição de n-alcanos em organismos, onde a rota de biossíntese, envolvendo descarboxilação de ácidos carboxílicos, precedida ou não de alongação de cadeia, como demonstrado em vegetais superiores³⁸, origina apenas n-alcanos com número ímpar de carbonos. A perda de seletividade na distribuição, bem como a maior concentração, de n-alcanos em sedimentos amadurecidos é atualmente aceita como decorrência da degradação térmica do material orgânico contido na fração insolúvel (querogênio), com a liberação de grandes quantidades de hidrocarbonetos, sem qualquer preferência quanto a número de carbonos. A ocorrência do processo pode ser facilmente visualizada em perfis estratigráficos através da determinação do teor de

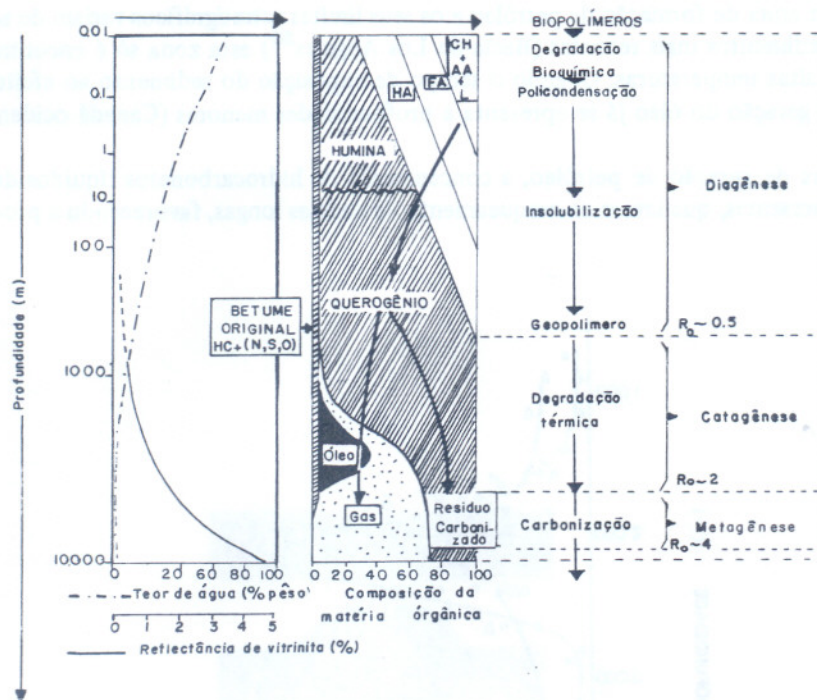


Fig. 3 – Esquema de evolução da matéria orgânica em sedimentos¹⁵. CH – carboidratos; AA – amino-ácidos; AF – ácidos fúlvicos; AH – ácidos húmicos; L – lipídeos; HC – hidrocarbonetos; N, S, O – compostos contendo N, S, O.

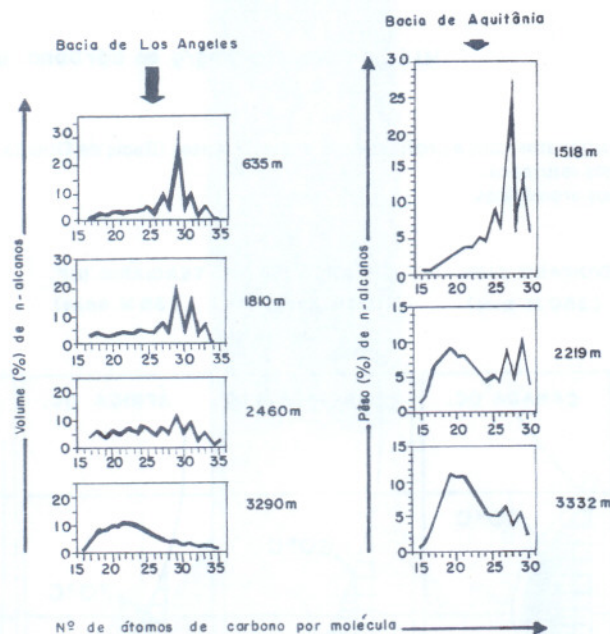


Fig. 4 – Distribuição de n-alcanos em sedimentos com a profundidade:
 – Bacia de Los Angeles, Califórnia³⁶, Mioceno Superior a Plioceno.
 – Bacia Setentrional de Aquitânia, França³⁷; Cretáceo Inferior.

hidrocarbonetos em função da profundidade (Figura 5). Três zonas distintas podem ser observadas neste tipo de representação:

1. A profundidades menores que 1000m a concentração de hidrocarbonetos é, em geral, muito baixa (1-3mg/g de C orgânico). Isto representa uma fração muito pequena do total da matéria orgânica presente a esta profundidade, o que é característico de sedimentos imaturos³⁷.

2. Entre 1000 e 3000m, a concentração de hidrocarbonetos aumenta rapidamente, atingindo freqüentemente valores de 50mg/g de C orgânico. Alcanos líquidos são formados pela perda de grupos funcionais de moléculas polares e pela pirólise do

querogênio. Esta é a zona de formação de petróleo e os seus limites estratigráficos variam de acordo com a idade do sedimento (Figura 6). Em sedimentos mais recentes (Bacia de Los Angeles³⁶) esta zona só é encontrada a grandes profundidades e, conseqüentemente, altas temperaturas. Quando o tempo de exposição do sedimento ao efeito térmico foi mais prolongado, o início da zona de geração do óleo já se apresenta a profundidades menores (Canadá ocidental, Devoniano Superior⁴⁰; Figura 6).

3. Acima da zona de geração de petróleo, a concentração de hidrocarbonetos líquidos decresce rapidamente, devido às altas temperaturas presentes, que levam ao craqueamento de cadeias longas, favorecendo a produção de hidrocarbonetos leves e gás.

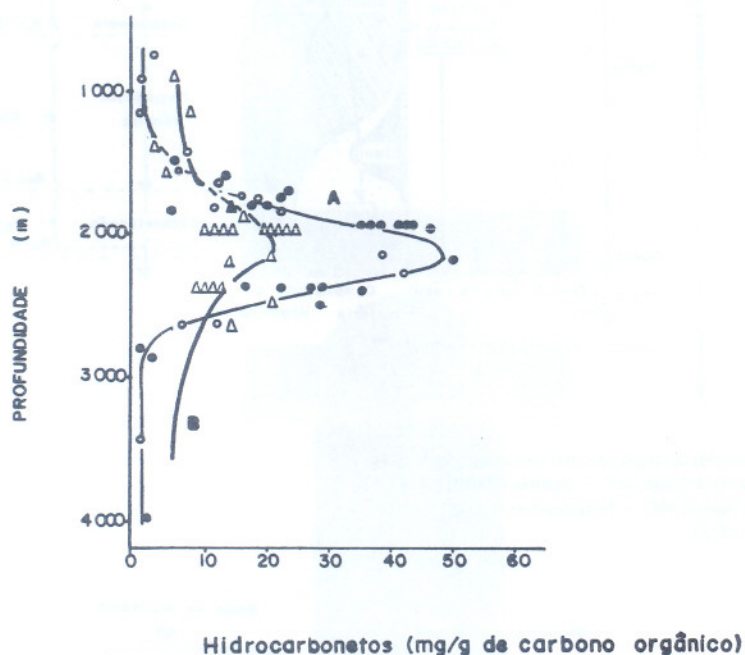


Fig. 5 — Evolução do teor de hidrocarbonetos com a profundidade em sedimentos (Bacia de Douala, Camarões)³⁹.
 — Curva A — Hidrocarbonetos saturados.
 — Curva B — Hidrocarbonetos aromáticos.

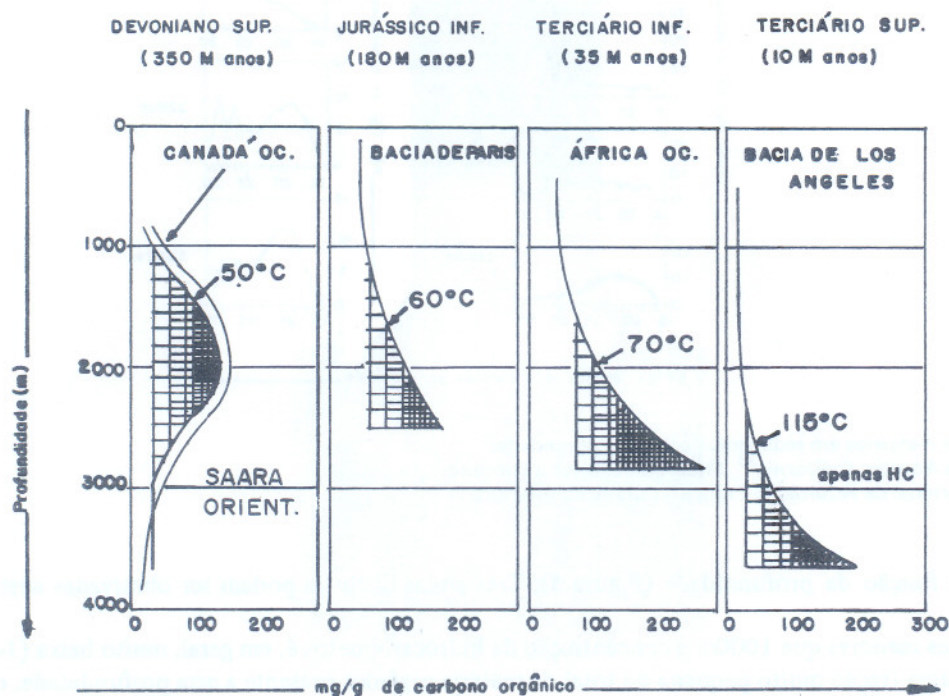


Fig. 6 — Variação da profundidade e temperatura da zona de geração de petróleo em sedimentos em função da idade geológica⁴⁰.

Nº de Carbonos	Profundidade (m)						
	12,8 IPC	14,8 IPC	16,8 IPC	18,8 IPC	29,4 IPC	30,4 IPC	31,4 IPC
17-21	1,18	1,29	1,36	1,26	1,36	1,35	1,43
18-22	1,06	1,11	1,16	1,14	1,22	1,20	1,21
19-23	1,07	1,07	1,03	1,00	1,09	1,09	1,11
20-24	1,03	1,02	0,96	0,95	1,03	1,04	1,03
21-25	1,10	1,09	0,99	0,97	1,01	1,02	1,03
22-26	1,14	1,12	1,02	0,97	1,05	1,06	1,07
23-27	1,16	1,16	1,05	0,97	1,07	1,13	1,12
24-28	1,28	1,24	1,13	1,01	1,17	1,28	1,28
25-29	1,21	1,21	1,05	0,90	1,15	1,30	1,30
26-30	1,39	1,35	1,16	0,99	1,25	1,48	1,52
18-30 (total)		1,17	1,12	1,07	1,17	1,19	1,21
18-30 (média)		1,16	1,10	1,02	1,14	1,20	1,21

Tabela 2 — Índice de preferência de carbonos (IPC) dos n-alcenos em uma coluna estratigráfica do xisto da Formação Irati⁴¹

Isoprenóide	Profundidade (m)						
	12,8	14,8	16,8	18,8	29,4	30,4	31,4
C ₂₀	30,9	19,5	20,1	21,5	23,6	24,5	31,4
C ₁₉	35,3	39,5	37,8	34,8	37,6	36,7	38,3
C ₁₈	17,7	21,1	23,1	22,8	20,7	20,9	19,7
C ₁₇	16,0	19,8	18,9	20,8	18,0	17,8	14,6

Tabela 3 — Concentrações relativas de hidrocarbonetos acíclicos isoprenóides em uma coluna estratigráfica do xisto da Formação Irati⁴¹

A ocorrência de um efeito térmico (intrusão ígnea, diabásio) entre a primeira e segunda camadas (aprox. 18-29m de profundidade) de uma coluna sedimentar do xisto da formação Irati pôde ser confirmada geoquímicamente, através do seu efeito na distribuição de cadeias hidrocarbônicas⁴¹. A perda da preferência de homólogos ímpares entre os n-alcenos (Tabela 2), bem como o aumento na concentração relativa dos isoprenóides C₁₆, C₁₈ (nor-pristano) e C₁₉ (pristano) em detrimento do isoprenóide C₂₀ (fitano) (Tabela 3) são compatíveis com o resultado esperado de um processo de pirólise, favorecendo a formação de cadeias menores sem qualquer preferência quanto à distribuição de estruturas.

Note-se que a evolução térmica de um sedimento favorece não apenas a quebra de cadeias orgânicas mas também processos de recombinação, isomerização, aromatização etc. das estruturas originalmente presentes. Decorre da ação combinada destes processos a formação de misturas de componentes de grande complexidade, características da composição de petróleos e sedimentos termicamente alterados. A fração de alcanos cíclicos e ramificados, por exemplo, evolui da relativa simplicidade característica de sedimentos recentes e organismos⁴² para perfis de grande complexidade, que não podem ser resolvidos mesmo através da utilização da cromatografia com fase gasosa de alta-resolução (Figura 7).

Variações na estereoquímica de centros assimétricos (epimerização) em estruturas de origem biológica acompanham as mudanças de composição promovidas pela evolução térmica de sedimentos. Desta forma, enquanto a estereoquímica dos hidrocarbonetos pristano e fitano em sedimentos pouco alterados termicamente conserva uma configuração compatível com a do provável precursor (fitol), petróleos e sedimentos maduros apresentam os centros assimétricos do esqueleto isoprenóide totalmente racemizados⁴⁴ (Tabela 4). Evidentemente, estágios intermediários do processo de maturação correspondem a graus variáveis de epimerização dos centros assimétricos presentes.

O mesmo tipo de correlação entre estereoquímica e grau de maturação tem sido aplicado, com sucesso, a esqueletos policíclicos, dos tipos triterpenóide (hopanos, VI) e esteroidais (esteranos, VII).

Em sedimentos pouco transformados, a estereoquímica (17βH, 21βH), que ocorre em organismos^{6,7}, predomina nas estruturas hopânicas. Contudo, a maior estabilidade termodinâmica da série (17αH, 21βH; fusão *cis* dos anéis D/E) leva à conver-

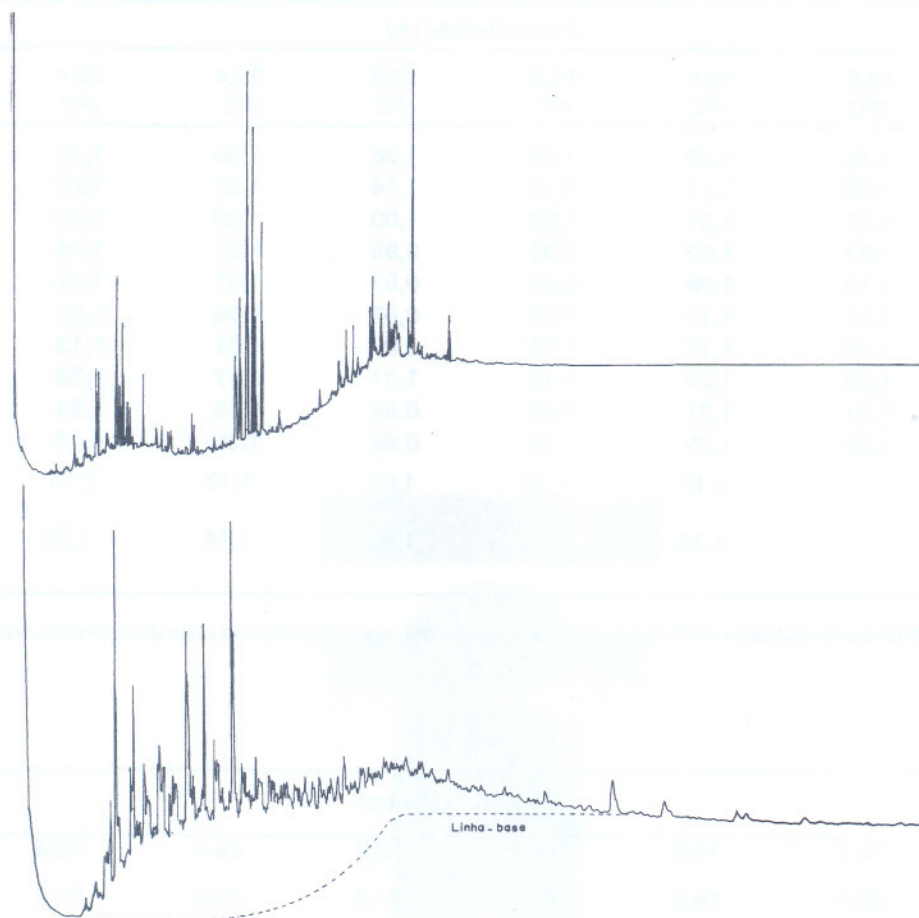


Fig. 7 — Perfis cromatográficos da distribuição de alcanos cíclicos e ramificados em um sedimento recente e em um petróleo.
 a. sedimento do lago Rostherne⁴³.
 b. petróleo do Kuwait⁴³.

Condições cromatográficas:

Coluna capilar de vidro (0,25mm x 30m) de OV-101. Programação de temperatura 120-280°C (5°C/min).

Amostra	Local	Idade (x 10 ⁶ anos)	Distribuição de isômeros (%)		
			RS	RR	SS
Zooplanton	Mar do Norte	—	100	0	0 ^a
Xisto de Messel	Alemanha Ocidental	Eoceno (ca. 50)	100	0	0 ^a
Xisto de Green River	E. U. A.	Eoceno (ca. 50)	80	20 ^b	
Xisto de Irati	Brasil	Permiano (ca. 300)	50	50 ^b	
Petróleo de Green River	E. U. A.	Eoceno (ca. 50)	50	50 ^b	
Petróleo de Halibut	Austrália	Eoceno/Paleoceno (ca. 55)	50	50 ^b	
Petróleo de Djatibarang	Java	Oligoceno (ca. 35)	50	25	25 ^a

a. Estereoquímica absoluta obtida por oxidação e esterificação (1-mento!) dos ácidos produzidos.

b. Estereoquímica relativa apenas. Os enantiômeros não podem ser distinguidos por análise cromatográfica direta (sem derivatização).

Tabela 4 — Estereoquímica do pristano em organismos (zooplanton), sedimentos e petróleos⁴⁴

são 17 β H \rightarrow 17 α H com a alteração térmica do sedimento⁴⁵. Transformações estereoquímicas também ocorrem na cadeia lateral, ocasionando a epimerização da posição 22 (originalmente apenas um estereoisômero, aparentemente com a configuração 22R⁴⁶). Tais transformações naturais puderam ser reproduzidas em laboratório por aquecimento de amostras imaturas de sedimentos⁴⁸, o que confirma a natureza térmica ou termo-catalítica⁴⁷ de tais processos.

A correlação entre grau de maturação e distribuição de estereoisômeros para os hidrocarbonetos com esqueleto esteroidal também foi estabelecida. A ocorrência de complexas misturas de estereoisômeros nas posições 5, 8, 14, 17, 20 e 24 em esteranos isolados de petróleos^{48,49,50} é, certamente, resultado de processos geológicos (térmicos e/ou catalíticos) visto que os

esteróis naturais, geralmente aceitos como precursores destes esqueletos, apresentam uma estereoquímica simples e bem definida (e.g. colesterol, 8β , 14α , 17α , $20R^{48}$). Aparentemente, predomina nos esteranos isolados de petróleos a estereoquímica 5α , 8β , 14β , $17\beta^{51}$. A conversão da estereoquímica natural (14α) para uma fusão *cis* dos anéis C/D (14β) pode ser justificada em termos de uma aparente maior estabilidade termodinâmica desta última forma, por analogia com o sistema 8-metil-hidroindano⁵² e com Δ^8 -11-ceto esteróides⁵³. A conversão $17\alpha \rightarrow 17\beta$ pode ser justificada semelhantemente, visto que a estereoquímica 14β , 17α não é favorecida termodinamicamente⁵¹ o mesmo ocorrendo⁵⁴ com a configuração 5β (fusão *cis* dos anéis A/B). Aparentemente, a epimerização da posição 20 se processa independentemente da configuração do sistema cíclico, de modo que pares de diastereoisômeros ($20R + 20S$) são encontrados em petróleos para todas as possíveis configurações do anel. Predomina, contudo, a estereoquímica $20R$ (natural), indicando que o processo geológico de epimerização não alcança, geralmente, o estado de equilíbrio.

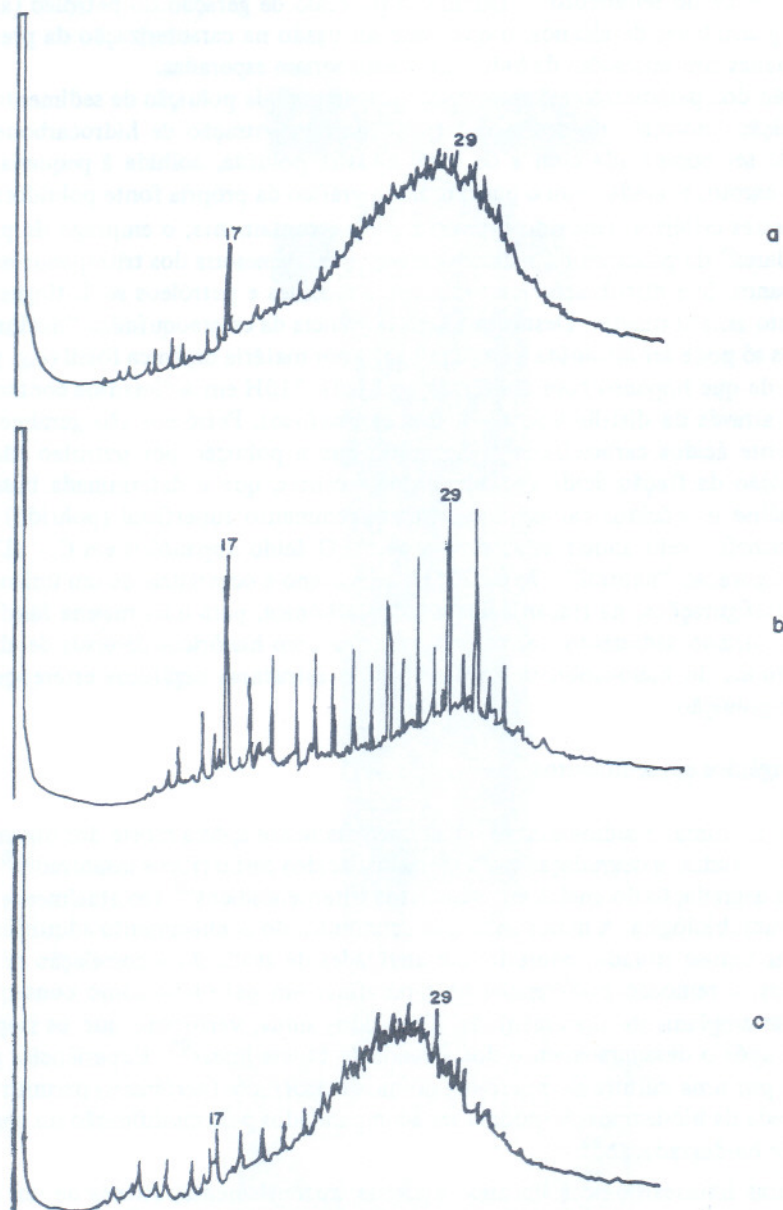


Fig. 8 — Distribuição de hidrocarbonetos saturados em sedimentos fluviais poluídos por efluentes de esgotos²⁷.
 a. abaixo (5,5 Km) do efluente.
 b. acima (250m) do efluente.
 c. amostra do próprio efluente.

Condições cromatográficas:

Coluna (1/16" x 10') de OV-1 (5%) sobre Varaport 30. Programação de temperatura de 70-300°C (4°C/min).

Poluição de ambientes contemporâneos por petróleo e derivados:

O reconhecimento geoquímico da poluição por petróleo e derivados de sedimentos recentes depende da capacidade de detectar e reconhecer as diferenças entre a composição da matéria orgânica atual e a matéria orgânica fóssil. Como visto anteriormente, tais diferenças são marcantes, visto que a atuação de processos de maturação na formação de petróleo ocasiona sensíveis modificações em sua composição. Em estudos de poluição do meio-ambiente, os critérios de avaliação mais frequentemente empregados são:

1) A ocorrência de uma *distribuição de componentes extremamente complexa* na fração de alcanos cíclicos e ramificados. Tais padrões de distribuição, característicos da composição de petróleo e sedimentos de alto grau de maturação, se apresentam usualmente sob forma de um perfil cromatográfico não resolvido, mesmo em condições de cromatografia com fase gasosa de alta resolução⁴². Sedimentos contemporâneos, por outro lado, apresentam-se semelhantes em composição aos organismos contribuintes: pequena concentração e uma distribuição relativamente simples de alcanos, predominando cadeias orgânicas funcionalizadas.

2) O teor de *hidrocarbonetos* no sedimento¹². Durante o processo de geração do petróleo (alteração térmica do querogênio) formam-se grandes quantidades de alcanos, o que pode ser usado na caracterização da presença de petróleo em sedimentos recentes, onde pequenas concentrações de hidrocarbonetos seriam esperadas.

Um exemplo da aplicação dos parâmetros acima na avaliação do grau de poluição de sedimentos fluviais aparece ilustrado na Figura 8²⁷. A composição "normal" do sedimento (pequena concentração de hidrocarbonetos, perfil cromatográfico relativamente simples) pode ser comparada com a de uma amostra poluída, colhida à pequena distância de um ponto de lançamento de efluentes de esgoto, e, ainda, com o perfil cromatográfico da própria fonte poluidora.

Em complementação a estes critérios, tem sido proposto, mais recentemente, o emprego de parâmetros estereoquímicos como "marcadores moleculares" da poluição de sedimentos recentes. A maioria dos triterpanos isolados de fontes geológicas pertence à família dos hopanos. Sua distribuição em sedimentos recentes e petróleos se distingue quanto a configuração das posições 17 e 22, como visto anteriormente. Desta forma, a ocorrência da estereoquímica "madura" 17 α H, 21 β H em alguns sedimentos contemporâneos só pode ser atribuída à contaminação por matéria orgânica fóssil (e.g. petróleo, carvão).

Evidência confirmatória de que hopanos com configuração 17 α H, 21 β H em sedimentos contemporâneos são resultado de poluição, pode ser obtida através da distribuição de ácidos carboxílicos. Petróleos são geralmente pobres em compostos funcionalizados, especialmente ácidos carboxílicos⁵⁵, de modo que a poluição por petróleo não deve alterar significativamente o perfil de distribuição da fração ácida de sedimentos recentes, que é determinada basicamente pela natureza da biomassa depositada. A análise dos ácidos carboxílicos em um sedimento superficial (poluído) da plataforma continental francesa, próximo a La Rochelle, veio apoiar estas suposições⁵⁶. O ácido hopânico em C₃₂ (IX), único ácido policíclico observado, apresenta a configuração "natural" 17 α H, 21 β H, bem como a ocorrência de um único estereoisômero na posição 22. Esta discrepância de configurações, na fração ácida e hidrocarbônica, para uma mesma família de compostos constitui evidência da ocorrência no mesmo sedimento de matéria orgânica com históricos diversos de alteração térmica. Aplicado, então, a problemas de química do meio-ambiente, a presença de estruturas orgânicas estereoquimicamente "maduras" é geralmente consequência de poluição.

Biodegradação de matéria orgânica em sedimentos:

A ação microbiana sobre a biomassa sedimentar se inicia imediatamente após a morte dos organismos, antes mesmo de sua incorporação aos sedimentos. Assim, a degradação preferencial de ácidos carboxílicos insaturados⁵⁷, a hidrogenação da dupla ligação em Δ^5 -esteróis⁵⁸ e a degradação do anel A em esqueletos triterpenóidicos⁵⁹ são atualmente aceitos como exemplos de transformações de origem microbiológica. A maior aplicação econômica do conhecimento adquirido sobre a biodegradação da matéria orgânica sedimentar tem-se situado, contudo, em atividades de avaliação e correlação de petróleos^{51,60,61,62,63}. A nível de estruturas orgânicas, a remoção preferencial de n-parafinas em petróleos como consequência de um processo de biodegradação⁶⁴ encontra-se amplamente documentada. Tem sido, ainda, verificado que os isoprenóides pristano e fitano também são metabolizados após o desaparecimento dos alcanos de cadeia linear⁶⁰. Experiências paralelas de biodegradação de petróleo em laboratório por uma cultura de micro-organismos mesofílicos (aeróbicos) permitiram confirmar estes resultados. O progresso e seletividade da biodegradação podem ser acompanhados pela modificação no perfil cromatográfico do óleo cru em diferentes estágios de biodegradação⁶².

O metabolismo das estruturas hidrocarbônicas lineares se efetua, aparentemente, através de um mecanismo de β -oxidação, com a formação de ácidos carboxílicos como produtos intermediários de metabolismo⁶⁵, o que explicaria a redução do pH da cultura microbiana com o tempo⁶⁰. O isolamento de produtos de oxidação bacteriana de alcanos isoprenóides acíclicos sugere que, neste caso, processos de β - e de ω -oxidação estão em operação^{66,67,68}, com a formação de álcoois como intermediários de metabolismo.

Mais recentemente foi verificado^{51,69} que componentes da fração policíclica, como esteranos e terpanos, embora mais refratários à ação microbiana, também podem ser biodegradados em condições favoráveis. Assim, sob condições de severa alteração, ocorre destruição significativa dos esteranos e ataque a esqueletos do tipo hopânico, com perda, no último caso, de grupos metílicos nos anéis A/B. A elucidação dos prováveis mecanismos de degradação, bem como as estruturas dos produtos formados, ainda não foram, contudo, estabelecidas.

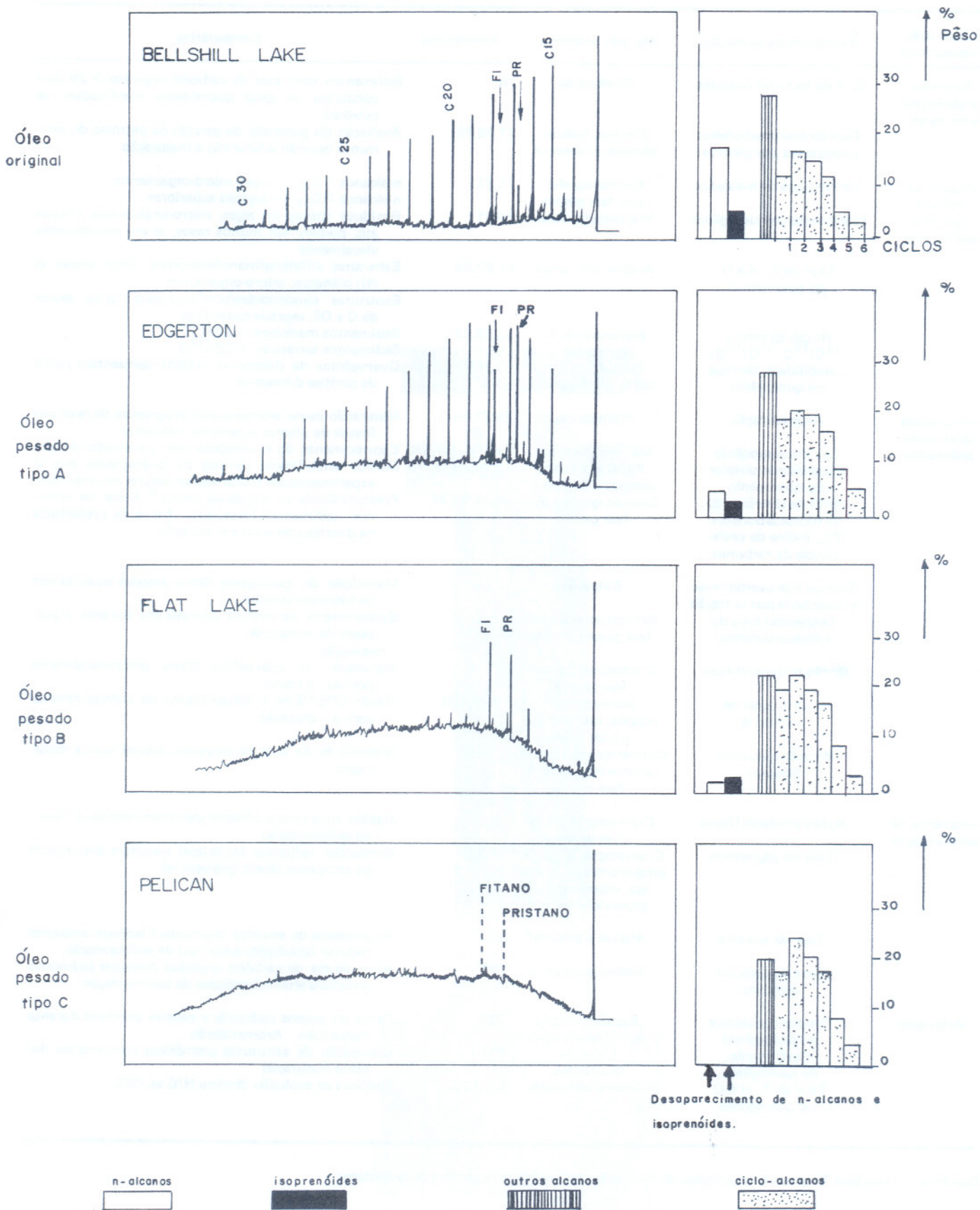


Fig. 9 — Modificação nos perfis de distribuição de alcenos cíclicos e ramificados de petróleos em consequência de um processo de degradação microbiológica⁶².

a. petróleo original.

b, c, d — estágios sucessivos de biodegradação do petróleo original.

Informação Geoquímica	Parâmetro de avaliação	Método analítico	Referências	Comentários
Potencial orgânico do sedimento	Teor de carbono orgânico	Combustão	76	Sedimentos com teor de carbono orgânico > 2% tem condições de gerar quantidades significativas de petróleo
	Teor de hidrocarbonetos produzidos por pirólise	Pirólise, análise térmica diferencial	77,78,79	Avaliação do potencial de geração de petróleo do sedimento quando submetido à maturação
Origem da matéria orgânica sedimentar	Distribuição de n-alcenos	Cromatografia com fase gasosa	21,23	n-alcenos < C ₂₀ : - algas, micro-organismos
	Morfologia do querogênio	Microscopia ótica	80,81	n-alcenos > C ₂₅ : - vegetais superiores Resíduos fósseis de algas, micro-organismos, plantas etc. podem, em muitos casos, serem reconhecidos visualmente
	Teor de C, H e O no querogênio	Análise elementar	82,83,84	Estruturas alifáticas/monofuncionais (altos teores de H): plâncton, micro-organismos
	Razão isotópica (¹² C/ ¹³ C, ¹⁷ O/ ¹⁸ O) Estabilidade térmica do querogênio	Espectrometria de massas Pirólise, análise térmica diferencial	85,86,87 13,78,79	Estruturas condensadas/polifuncionais (altos teores de C e O): vegetais superiores Sedimentos marinhos: - 20‰ ¹³ C Sedimentos terrestres: - 25‰ ¹³ C Querogênios de diferentes origens apresentam perfis de pirólise diferentes
Maturidade térmica do sedimento	Aromatização	Refletância	88,89,90	Maturação causa aromatização progressiva de resíduos fósseis de plantas superiores (vitrinita)
	Cor do querogênio	Microscopia ótica	91,106	Escurecimento do querogênio com a evolução térmica
	Estabilidade térmica do querogênio	Pirólise, análise térmica diferencial	13,78,79	Melhor estabilidade térmica de querogênios que já experimentaram um processo natural de maturação
	Perfil de distribuição de hidrocarbonetos IPC, índice de preferência de carbonos	Cromatografia com fase gasosa	36,92,93,94	Predominância de n-alcenos com n ^o ímpar de carbonos (sedimentos imaturos). Perda de preferência na distribuição com a maturação
	Teor de hidrocarbonetos recuperáveis por extração	Extração	95,96	Maturação do querogênio libera grandes quantidades de hidrocarbonetos
	Estereoquímica de hidrocarbonetos	Cromatografia com fase gasosa de alta resolução		Epimerização de centros assimétricos durante o processo de maturação
	Razão pristano/fitano	Cromatografia com fase gasosa	97	Maturação do querogênio libera preferencialmente pristano a fitano
	Distribuição de porfirinas	Cromatografia líquida, espectrometria de massa	98,99,100	Razão DPEP/Etio e comprimento de cadeias diminui com a maturação
	Relação alquenos/alcanos	Cromatografia líquida, cromatografia com fase gasosa	101	Diminuição do teor de alquenos (lábeis) com a maturação
	Ambiente de sedimentação	Razão pristano/fitano	Cromatografia com fase gasosa	35
Teor de pigmentos		Cromatografia líquida, espectrometria de massas, espectrometria ultra-violeta-visível	29,30	Condições redutoras (anóxicas) permitem preservação de compostos lábeis (pigmentos)
Teor de enxofre		Análise elementar	35	Altos teores de enxofre (elementar) indicam ambiente redutor (condições anóxicas) de sedimentação
Teor de carbono orgânico		Análise elementar	102	Altos teores de carbono orgânico denotam ambientes anóxicos/altas velocidades de sedimentação
Maturação	Grupos funcionais no querogênio	Espectrometria no infravermelho	103	Perda de grupos carbonila e cadeias alifáticas durante maturação. Aromatização
	Grafitização do querogênio	Difração eletrônica	104	Ordenação de estruturas aromáticas condensadas durante maturação
	Teor de C, H e O no querogênio	Análise elementar	82, 105	Gráficos de evolução térmica H/C vs. O/C

Quadro I – Principais Técnicas Geoquímicas de Avaliação de Depósitos Orgânicos Sedimentares

Deve-se assinalar, finalmente, que o resultado da atividade bacteriana sobre petróleos é a formação de óleos mais pesados e de menor valor econômico, devido à perda de parafinas e também de hidrocarbonetos aromáticos leves⁷⁰, com um conseqüente enriquecimento em compostos contendo N, S, O, bem como asfaltenos. Um exemplo notável de degradação microbiana de petróleo é a formação das chamadas "tar-sands" (arenitos asfálticos) na região leste do Canadá (Alberta)⁶². O asfalto ou óleo pesado que impregna estas formações arenosas é resultado do contato do óleo cru com lençóis subterrâneos de água

que servem de veículo para o acesso de oxigênio e micro-organismos aos reservatórios de petróleo. No Brasil foram reportadas apenas pequenas formações de arenitos asfálticos, das quais as mais bem estudadas se situam próximas a Guareí e Anhembi (Estado de São Paulo)^{71,72,73}. A sua origem exata ainda é incerta, persistindo a controvérsia em torno de sua possível relação com o xisto da formação Irati que ocorre na região a cerca de 200m de profundidade^{74,75}. A formação de petróleo nestas localidades parece devida⁷³ a intrusões ígneas (diabásio) sobre camadas de sedimentos ricas em matéria orgânica, seguido de migração e acumulação do óleo gerado em formações arenosas de superfície. Processos subseqüentes de intemperização e biodegradação do óleo acumulado explicariam a formação dos arenitos asfálticos.

Conclusões:

A geoquímica orgânica experimentou extraordinário desenvolvimento ao longo da última década. A complexidade aparentemente intransponível dos sistemas sedimentares naturais tem podido ser compreendida e explicada a partir de considerações de estrutura, estabilidade e mecanismos de transformação de compostos orgânicos familiares à química orgânica de laboratório. Desta forma, a partir de uma preocupação inicial puramente acadêmica com a origem e evolução dos compostos de carbono em nosso planeta, abriu-se um considerável espaço para a participação do químico em problemas de notável significado econômico como a avaliação e exploração de reservas fósseis de materiais orgânicos (xistos, petróleos, carvões).

- ¹ A. Treibs (1934), *Ann. Chem.*, **510**, 42.
- ² A. Treibs (1936), *Angew. Chem.*, **49**, 682.
- ³ W. Carruthers e J. W. Cook (1954), *J. Chem. Soc.*, 2047.
- ⁴ D. H. R. Barton, W. Carruthers e K. H. Overton (1956), *J. Chem. Soc.*, 788.
- ⁵ M. Calvin (1969), *Chemical Evolution*, Oxford Press.
- ⁶ A. Van Dorsselaer, A. Ensminger, C. Spyckerelle, M. Dastillung, O. Sieskind, P. Arpino, P. Albrecht, G. Ourisson, P. W. Brooks, S. J. Gaskell, B. J. Kimble, R. P. Philp, J. R. Maxwell e G. Eglinton (1974), *Tett. Letts.*, 1934.
- ⁷ A. Ensminger, A. Van Dorsselaer, C. Spyckerelle, P. Albrecht e G. Ourisson (1974). Em: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, eds. B. Tissot e F. Biennner, Technip, pág. 245.
- ⁸ M. Rohmer e G. Ourisson (1976), *Tett. Letts.*, 3633.
- ⁹ P. W. Brooks, G. Eglinton, S. J. Gaskell, D. L. McHugh, J. R. Maxwell e R. P. Philp (1976), *Chem. Geol.*, **18**, 21.
- ¹⁰ P. W. Brooks, G. Eglinton, S. J. Gaskell, D. L. McHugh, J. R. Maxwell e R. P. Philp (1977), *Chem. Geol.*, **20**, 180.
- ¹¹ J. N. Cardoso, C. D. Watts, J. R. Maxwell, R. Goodfellow, G. Eglinton e S. Golubic (1979), *Chem. Geol.*, **23**, 273.
- ¹² S. G. Wakeham (1976), *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 206.
- ¹³ J. Espitalié, J. L. Laporte, M. Hadeç, F. Marquis, P. Leplat, J. Paulet e A. Bouteffell (1977), *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, **32**, 23.
- ¹⁴ M. Vandenbroucke (1972), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1971*, Eds. H. R. von Gaertner e H. Wehner, Pergamon, pág. 547.
- ¹⁵ B. P. Tissot e D. H. Welte (1978), *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer Verlag, Berlin.
- ¹⁶ J. M. Hunt (1979), *Petroleum Geochemistry and Geology*, Freeman, San Francisco.
- ¹⁷ B. Durand (1980), *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Ed. Technip, Paris.
- ¹⁸ S. Roman (1974), *Am. Assoc. Petrol. Geol. Memoir*, **20**, 396.
- ¹⁹ B. R. T. Simoneit (1977), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 463.
- ²⁰ G. Eglinton, R. J. Hamilton, R. A. Raphael e A. G. Gonzalez (1962), *Nature*, **193**, 739.
- ²¹ G. Eglinton e R. J. Hamilton (1967), *Science*, **156**, 1322.
- ²² P. A. Cranwell (1977), *Chem. Geol.*, **20**, 205.
- ²³ J. Han, E. D. McCarthy, W. Van Hoever, M. Calvin e W. H. Bradley (1968), *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **59**, 29.
- ²⁴ J. Han e M. Calvin (1969), *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **59**, 29.
- ²⁵ J. C. Nevenzel (1970), *Lipids*, **5**, 308.
- ²⁶ A. Y. Huc e B. M. Durand (1974), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Eds. B. Tissot e F. Biennner, Technip, pág. 53.
- ²⁷ B. S. Cooper, R. C. Harris e S. Thompson (1974), *Mar. Pollut. Bull.*, **5**, 15.
- ²⁸ S. J. Gaskell (1974), Tese de doutoramento, Univ. de Bristol, Inglaterra.
- ²⁹ C. D. Watts (1975), Tese de doutoramento, Univ. de Bristol, Inglaterra.
- ³⁰ E. W. Baker e G. D. Smith (1973), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, U. S. Government Printing Office, Washington, **20**, 943.
- ³¹ G. Eglinton (1969), Em: *Organic Geochemistry: Methods and Results*, Eds. G. Eglinton e M. T. J. Murphy, Springer Verlag, Berlin, pág. 20.
- ³² G. E. Claypool e I. R. Kaplan (1974), Em: *Natural gases in Marine Sediments*, Ed. I. R. Kaplan, Plenum Press, N. Y., pág. 95.
- ³³ E. G. Foree e P. L. McCarty (1970), *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 842.
- ³⁴ G. J. Demaison e G. T. Moore (1980), *Organic Geochemistry*, **2**, 9.
- ³⁵ B. M. Didyk, B. R. T. Simoneit, S. C. Brassel e G. Eglinton (1978), *Nature*, **272**, 216.
- ³⁶ G. T. Philippi (1965), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1021.
- ³⁷ B. Tissot, J. L. Oudin e R. Pelet (1972), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1971*, Eds. H. R. Von Gaertner e H. Wehner, Pergamon, pág. 113.
- ³⁸ P. E. Kolattukudy (1968), *Science*, **159**, 498.
- ³⁹ P. Albrecht, M. Vandenbrouck e M. Mondengué (1976), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 791.
- ⁴⁰ B. Tissot, G. Deroo e J. Espitalié (1975), *Proc. 9th. World Petr. Congr.*, **2**, 159.
- ⁴¹ C. Costa Neto, E. G. Furtado, F. J. M. Concha, J. N. Cardoso e L. P. Quadros (1978), *Chem. Geol.*, **23**, 181.
- ⁴² G. Eglinton, J. R. Maxwell e R. P. Philp (1974), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Eds. B. Tissot e F. Biennner, Technip, pág. 941.

- ⁴³ J. N. Cardoso (1977), Tese de doutoramento, Univ. de Bristol, Inglaterra.
- ⁴⁴ R. L. Patience, S. J. Rowland e J. R. Maxwell (1978), *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **42**, 1871.
- ⁴⁵ A. Ensminger, P. Albrecht e G. Ourisson (1977), *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Eds. R. Campos e R. Goni, Enadisma, pág. 45.
- ⁴⁶ J. Taylor, A. M. K. Wardroper e J. R. Maxwell (1980), *Tet. Lett.*, **21**, 655-656.
- ⁴⁷ A. Van Dorselaer, P. Albrecht e J. Connan (1977), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Eds. R. Campos e R. Goni, Enadisma, pág. 53.
- ⁴⁸ L. J. Mulheirn e G. Ryback (1974), *J. C. S. Chem. Comm.*, 886.
- ⁴⁹ L. J. Mulheirn e G. Ryback (1975), *Nature*, **256**, 301.
- ⁵⁰ L. J. Mulheirn e G. Ryback (1977), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Eds. R. Campos e R. Goni, Enadisma, pág. 173.
- ⁵¹ W. K. Seifert e J. M. Moldowan (1979), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 111.
- ⁵² A. S. Dreiding (1954), *Chem. Ind. (London)*, 992.
- ⁵³ D. G. Patterson, C. Djerassi, Y. Yuh e N. L. Allinger (1977), *J. Org. Chem.*, **42**, 2365.
- ⁵⁴ N. N. Mitra e W. H. Elliot (1969), *J. Org. Chem.*, **34**, 2170.
- ⁵⁵ W. K. Seifert (1975), *Progr. Chem. Org. Natur. Prod.*, **32**, 1.
- ⁵⁶ M. Dastillung e P. Albrecht (1976), *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 12.
- ⁵⁷ M. M. Rhead, G. Eglinton, G. H. Draffan e P. J. England (1971), *Nature*, **232**, 327.
- ⁵⁸ S. J. Gaskell e G. Eglinton (1974), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Eds. B. Tissot e F. Biennner, Technip, pág. 963.
- ⁵⁹ C. Spycckerelle (1975), Tese de doutoramento, Univ. de Strasbourg, França.
- ⁶⁰ N. J. L. Bailey, A. M. Jobson e M. A. Rogers (1973), *Chem. Geol.*, **11**, 203.
- ⁶¹ C. R. Evans, M. A. Rogers e N. J. L. Bailey (1961), *Chem. Geol.*, **8**, 147.
- ⁶² G. Deroo, B. Tissot, R. G. McCrossan e F. Der (1974), *Can. Soc. Pet. Geol. Memoir*, **3**, 148 e 184.
- ⁶³ J. Connan, K. Le Trans e B. Van Der Weide (1975), *Proc. 9th. World Petr. Congr., Appl. Science*, **2**, 171.
- ⁶⁴ J. C. Winters e J. A. Williams (1969), Em: *Symposium on Petroleum Transformations in Geologic Environments*, Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem. Preprints, **14**(4), E22.
- ⁶⁵ E. M. Linday e M. B. Donald (1961), *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.*, **III**, 219.
- ⁶⁶ E. J. McKenna e R. E. Kalio (1971), *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **68**, 1552.
- ⁶⁷ M. P. Pirnik, R. M. Atlas e R. Bartha (1974), *J. Bacteriol.*, **119**, 868.
- ⁶⁸ R. E. Cox, J. R. Maxwell e R. N. Myers (1976), *Lipids*, **11**, 72.
- ⁶⁹ W. E. Reed (1977), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 237.
- ⁷⁰ D. T. Gibson (1976), *Zentr. Bakt. Parasitenk., Abt. I. Orig.* **B162**, 157.
- ⁷¹ S. Froes Abreu (1946), *mineração Met.*, **10**, 267.
- ⁷² E. Malzahn (1950), *Erdoel Kohle*, **3**, 592.
- ⁷³ S. E. Amaral (1967), Tese de Livre Docência, Univ. de São Paulo.
- ⁷⁴ S. Froes Abreu (1939), *Mineração Met.*, **4**, 153.
- ⁷⁵ S. Froes Abreu (1973), Em: *Recursos Minerais do Brasil*, Ed. S. Froes Abreu, Blucher, pág. 444.
- ⁷⁶ J. A. Gransch e E. Eisma (1967), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1966*, Eds. G. D. Hobson e G. C. Speers, Pergamon, pág. 69.
- ⁷⁷ B. Tissot, G. Deroo e A. Hood (1978), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1469.
- ⁷⁸ G. E. Claypool e P. R. Reed (1976), *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **60**, 608.
- ⁷⁹ C. Barker (1974), *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **58**, 2349.
- ⁸⁰ A. Combaz (1964), *Rev. Micropaleontol.*, **7**, 205.
- ⁸¹ B. Alpern (1970), *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, **25**, 1233.
- ⁸² R. D. McIver (1967), *Proc. 7th. World Petr. Congr.* **2**, 25.
- ⁸³ B. Durand e J. Espitalié (1973), *C. R. Acad. Sci. (Paris) Ser. D* **276**, 2253.
- ⁸⁴ B. Tissot, J. Espitalié, G. Deroo, C. Tempere e D. Jonathan (1974), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Eds. B. Tissot e F. Biennner, Technip, pág. 315.
- ⁸⁵ E. T. Degens (1969), Em: *Organic Geochemistry Methods and Results*, Eds. G. Eglinton e M. T. J. Murphy, Springer Verlag, pág. 304.
- ⁸⁶ E. M. Galimov (1980), Em: *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Ed. B. Durand, Technip, pág. 271.
- ⁸⁷ W. Stahl e B. D. Carey Jr. (1975), *Chem. Geol.*, **16**, 257.
- ⁸⁸ K. E. Peters, B. R. T. Simoneit, S. Brenner e I. R. Kaplan (1978) Em: *Symposium in Geochemistry: Low Temperature Metamorphism of Kerogen and clay Minerals*, pág. 53.
- ⁸⁹ E. Stach (1975), *Textbook of Coal Petrology*, 2nd. ed., Gebrüder, Berlin.
- ⁹⁰ B. Alpern (1971), *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, **26**, 1233.
- ⁹¹ M. Correia (1967), *Rev. Inst. Fr. Pétr.* **22**, 1285.
- ⁹² E. E. Bray e E. D. Evans (1961), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 2.
- ⁹³ B. Tissot, R. Pelet, J. Roucaché e A. Combaz (1977), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Eds. R. Campos e J. Goni, Enadisma, pág. 117.
- ⁹⁴ R. S. Scalan e J. E. Smith (1970), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 611.
- ⁹⁵ M. Gruenfeld (1973), *Envir. Sci. Technol.*, **7**, 636.
- ⁹⁶ B. Tissot e J. Espitalié (1975), *Rev. Inst. Fr. Pétr.* **30**, 743.
- ⁹⁷ J. Connan (1974), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Eds. B. Tissot e F. Biennner, Technip, pág. 73.
- ⁹⁸ B. M. Didyk, Y. I. A. Alturky, C. T. Pillinger e G. Eglinton (1975), *Nature*, **256**, 563.
- ⁹⁹ A. S. Mackenzie, J. M. E. Quirke e J. R. Maxwell (1980), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Eds. A. G. Douglas e J. R. Maxwell, Pergamon (em publicação).
- ¹⁰⁰ S. K. Hajibrahim (1978), Tese de doutoramento, Univ. de Bristol, Inglaterra.
- ¹⁰¹ B. J. Kimble, J. R. Maxwell, R. P. Philp, G. Eglinton, P. Albrecht, A. Ensminger, P. Arpino e G. Ourisson (1974), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1165.
- ¹⁰² J. Thiede e T. H. Van Andel (1977), *Earth Planet. Sci. Lett.*, **33**, 301.
- ¹⁰³ P. L. Robin, P. G. Rouxhet e B. Durand (1977), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Eds. R. Campos e R. Goni, Enadisma, pág. 693.
- ¹⁰⁴ A. Oberlin, J. L. Boulmier e B. Durand (1974), Em: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Eds. B. Tissot e F. Biennner, Technip, pág. 15.
- ¹⁰⁵ D. W. Van Krevelen (1961), *Coal*, Elsevier, Amsterdam.
- ¹⁰⁶ K. E. Peters, R. Ishiwatari e I. R. Kaplan (1977), *Amer. Ass. Petrol. Geol., Bull.*, **61**, 504.