

Caracterização da matéria orgânica na Lagoa Rodrigo de Freitas usando isótopos como indicadores

**Aluna: Julia Martin Moura**  
**Orientador: Renato Carreira**

### **Introdução**

A eutrofização pode ser definida como um aumento da matéria orgânica em um ecossistema, que normalmente está relacionado ao excesso de nutrientes no sistema que causa alteração nos níveis de produção primária [1]. Esse aumento gera a elevação da biomassa, que por sua vez leva à diminuição do oxigênio dissolvido, provocando a morte e a decomposição de diversos organismos marinhos, diminuindo a qualidade da água e alterando o ecossistema. Outro aspecto relevante está relacionado com a diminuição da biodiversidade, a instabilidade criada no ecossistema e a transformação de um ecossistema de água clara em um turvo dominado por algas[2].

O processo de eutrofização pode causar grandes prejuízos à sociedade humana, especialmente problemas de saúde pública, de produtividade pesqueira e de balneabilidade [3].

Dentre as principais fontes de eutrofização estão as atividades agrícolas (uso de fertilizantes) e atividades humanas industriais e domésticas, particularmente pelo lançamento de esgotos. Mas também pode surgir de processos naturais sem intervenção antrópica (ambientes pantanosos).

Como o aumento da matéria orgânica está diretamente relacionado à eutrofização, se faz necessário o estudo de ferramentas para caracterizar e identificar as fontes de matéria orgânica para um sistema aquático. Nesse contexto, a composição molecular e a composição isotópica da matéria orgânica particulada têm sido usada como um indicador geoquímico para ajudar a resolver algumas dessas questões.

A composição elementar, em termos de carbono e nitrogênio, dará informações sobre o tipo de organismo que produziu a matéria orgânica, seja ele de ambiente aquático ou terrestre. O uso dos isótopos estáveis baseia-se no fato de que a razão isotópica varia de uma forma previsível conforme o elemento cicla na natureza, havendo fracionamento entre os isótopos de um dado elemento. A razão isotópica é a razão entre o isótopo estável mais pesado (raro) e o isótopo estável mais leve (abundante) ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) [4].

A razão isotópica do C ( $\delta^{13}\text{C}$ ) tem sido largamente utilizada em ambientes aquáticos [5, 6] para identificar a matéria orgânica de origem autóctona (i.e., produzida no próprio sistema) daquela de origem alóctona (i.e., introduzida por fontes externas). Já a razão isotópica do N ( $\delta^{15}\text{N}$ ) são bons indicadores das fontes e do estado de transformação da matéria orgânica [6].

A Lagoa Rodrigo de Freitas, localizada na Zona Sul do Rio de Janeiro, é um forte ponto turístico da cidade, procurado diariamente por moradores e turistas para fins de lazer, esportes e entretenimento. Declarada Área de Proteção Permanente em 2008, a Lagoa possui grande quantidade de organismos vivos, em especial, uma grande variedade de peixes, enquadrados em 59 espécies[7].

Contudo, ela foi alvo de fortes impactos antropogênicos, entre eles aterros, dragagens, e aporte de esgoto residencial, industrial e hospitalar. Apesar de as medidas legislativas terem amenizado a situação nos últimos anos, e a qualidade da água ter melhorado devido ao esforço para reduzir a entrada de esgoto, permanece a condição eutrófica, devido à grande quantidade de nutrientes no sedimento, e o risco de

mortandade de peixes, tendo ocorrido, devido à floração de algas tóxicas causada por dias consecutivos de chuva intensa [3].

## Objetivos

O objetivo principal é caracterizar a origem e o nível de transformação da matéria orgânica na Lagoa Rodrigo de Freitas com a utilização de indicadores geoquímicos, visando compreender as alterações ambientais decorrentes do processo de eutrofização na lagoa. Especificamente, foram coletadas amostras de água em estações localizadas em locais estratégicos na lagoa em uma campanha de amostragem e analisadas a composição elementar (C e N) e isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) da matéria orgânica particulada, além de dados acessórios (temperatura, pH, material particulado em suspensão, oxigênio dissolvido e nutrientes).

## Metodologia

### A. Amostragem

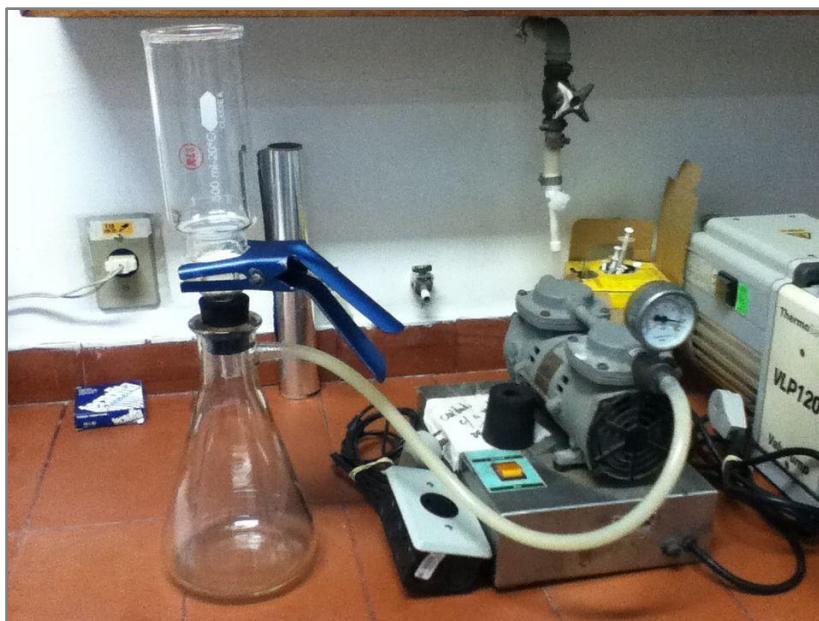
A amostragem foi coletada 4L de água superficial em 6 estações na lagoa. Foram utilizadas garrafas de vidro âmbar (Figura 1), previamente descontaminadas no laboratório. Todas as amostras foram mantidas refrigeradas até o processo de filtração no laboratório para preservar ao máximo os analitos de interesse, com a intenção de eles serem representativos do ambiente estudado. Para a determinação do Oxigênio dissolvido foram utilizados garrafas de vidro próprias para a análise e a amostra foi fixada em campo seguindo o método de Strickland&Parsons (1972)[8]. As amostras destinadas à determinação de nitrogênio amoniacal foram armazenadas em tubos tipo falcon, previamente descontaminados, de 50 mL com tampa de rosca e também foram fixadas em campo de acordo com o método descrito em Koroleff (1972)[9].



Figura 1 Garrafas de vidro âmbar utilizadas na coleta

Os parâmetros físico-químicos como pH, T°C e profundidade do disco de Secchi foram determinados in situ.

As amostras de água foram direcionadas para o laboratório para então serem filtradas obtendo o material particulado em suspensão. As amostras destinadas às análises de carbono orgânico particulado (COP) e razões isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  foram filtradas em filtros de fibra de vidro com 0,7 $\mu\text{m}$  de porosidade com o auxílio de um kit filtração e bomba à vácuo (Figura 2). A água resultante desta filtração foi armazenada em garrafas pet de 500mLdescontaminadas e congeladas para análises de nutrientes inorgânicos dissolvidos (fosfato, nitrito e nitrato).



**Figura 2** Kit de filtração

Os filtros utilizados foram descontaminados por aquecimento a 450 °C por 8 horas. Após a filtração, os filtros foram liofilizados com o liofilizador ModulyoD Freezer Dryer da Thermo ( Figura 3) e o carbono inorgânico (carbonato) presente nos filtros foi eliminado por ataque ácido em um dissecador (Figura 4). Depois do ataque ácido os filtros foram colocados na estufa (Figura 5) a 60°C durante um dia e em seguinte foram congelados. Para se fazer as análises, os filtros foram cortados em círculos com 0.9mm de diâmetro, encapsulados e guardados no dissecador.



**Figura 3** Liofilizador



Figura 4 Dissecador



Figura 5 Estufa

### B. Descontaminação

Todo o material utilizado nas amostragens, no tratamento das amostras e durante as etapas analíticas passou por processo de lavagem com solução de detertec 10% e água corrente, rinsado com água destilada e Milli-Q e por fim descontaminados conforme suas necessidades.

As garrafas de plástico destinadas à amostragem e armazenamento de água para análises de nutrientes foram lavadas com solução de HCl 0,1M e rinsada várias vezes com água milli-Q.

Toda a vidraria utilizada para determinação de material orgânico particulado e dissolvido, após a lavagem passou pelo processo de descontaminação em mufla à 450° C por 12 horas ou descontaminados com solventes orgânicos (acetona e diclorometano).

### C. Material particulado em suspensão (MPS)

Para a quantificação do material particulado em suspensão foram utilizados os filtros de fibra de vidro com  $0,7\mu\text{m}$  de porosidade. Os filtros foram pesados anterior e posteriormente à filtração, este procedimento foi feito após os filtros serem congelados e liofilizados. Os cálculos foram baseados na diferença entre o peso (g) do filtro com a amostra e o peso do filtro vazio (antes da filtração) dividido pelo volume de amostra filtrada (L).[8]

### D. Nutrientes

A filtração foi necessária para que ocorresse a separação das formas solúveis e em suspensão na amostra. Desta forma, a subamostra ficou livre de material em suspensão e de turbidez, que perturbariam as análises espectrofotométricas por causarem dispersão da luz incidente, aumentando o resultado da absorbância e superestimando os resultados das concentrações [10]. Apenas o nitrogênio amoniacal não passou pelo processo de filtração. As leituras foram feitas em espectrofotômetro (modelo UNICAM HELIOS  $\epsilon$ ), utilizando-se cubetas de vidro de comprimento óptico de 1 cm, em diferentes comprimentos de onda, de acordo com o nutriente em questão.



Figura 6 - Espectrofotômetro

O método utilizado para determinação do nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$ ) foi o método descrito por Koroleff (1972)[9]. O método mede a totalidade de nitrogênio amoniacal em ambas as formas:  $\text{N-NH}_3$  e  $\text{N-NH}_4^+$ . O amônio foi determinado numa alíquota de 25 mL com a adição de 1 mL da solução de fenol-nitroprussiato, 0,5 mL de solução de citrato e 1 mL da solução alcalina oxidante. Os frascos foram guardados no escuro à temperatura ambiente por 20 horas e a leitura foi feita a 630 nm de comprimento de onda no espectrofotômetro UNICAM HELIOS  $\epsilon$ . Todo esse procedimento foi feito de acordo com o método citado acima. A curva de calibração foi feita utilizando água milli-Q e solução padrão de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) em 6 diluições de ( $3,64\mu\text{M}$  à  $17,45\mu\text{M}$ ) mais o branco (Milli-Q), obtendo o  $R^2 = 0,992$ .

O ortofosfato engloba os íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , também chamado de fósforo reativo solúvel, fósforo inorgânico ou simplesmente fosfato. O método de

análise do fosfato utilizado foi descrito por Grasshoff (1983)[11]. Uma alíquota de 50mL foi retirada das garrafas separadas para a determinação de nutrientes e em seguida foi adicionado 1mL de ácido ascórbico e 1mL de reagente misto. Após esperar 15min, a leitura foi feita a 880nm no espectrofotômetro. A curva de calibração foi feita utilizando água destilada e solução padrão de diidrogeno fosfato de potássio anidro ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) em 6 diluições de (0,1 $\mu\text{M}$  à 10 $\mu\text{M}$ ) mais o branco. O  $R^2$  obtido foi de 0,999.

A determinação do nitrito foi realizada de acordo com o método descrito em Aminot&Chaussepied (1983)[12]. Foi retirada uma alíquota de 25mL de amostra a ser analisada, junto a ela foi adicionado 0,5mL de sulfanilamida e, após 2 min foi adicionado 0,5mL da solução de N-(1-naftil)-etilenodiaminadictoroidratado. As leituras foram feitas no espectrofotômetro depois de 15min de reação em um comprimento de onda de 543nm. A curva de calibração foi feita utilizando água destilada e solução padrão de nitrito de sódio anidro ( $\text{NaNO}_2$ ) em 5 diluições de (0,5 $\mu\text{M}$  à 20 $\mu\text{M}$ ) mais o branco, obtendo o  $R^2 = 0,999$ .

O nitrato ( $\text{NO}_3$ ) foi analisado por redução quantitativa (maior de 90%) em uma coluna redutora preenchida com grãos de cádmio tratados com solução cúprica (cádmio envelopado com cobre) e em seguida determinado como nitrito, cuja absorbância foi medida a 543 nm. A amostra passou pela coluna com o auxílio da bomba peristáltica GILSON Miniplus3. O método adotado também foi adaptado por Aminot&Chaussepied (1983) [12], onde há a modificação no uso do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em vez do EDTA. A concentração do nitrato é determinada subtraindo o nitrito original da amostra, da concentração do nitrito total [10].

#### **E.Oxigênio Dissolvido (OD)**

A determinação do oxigênio dissolvido (OD) foi realizada com base no método iodométrico clássico de Winkler. O método utilizado foi descrito por Stricklan&Parsons (1972)[8], com modificação da azida sódica. A amostra foi coletada em campo diretamente no frasco de DBO e, imediatamente, foram colocados 1mL do sulfato manganoso e 1mL do iodeto alcalino de potássio para a fixação do OD. No laboratório foi realizada a acidificação das amostras com ácido sulfúrico concentrado e depois foi feita a titulação e os cálculos como descritos no método.

#### **F.Composição Elementar**

Para quantificar os teores de COP e NP foi utilizado o método de combustão a seco no equipamento THERMO Scientific (modelo Flash 2000) (Figura 6). Inicialmente, as amostras foram previamente descarboxatadas (retirada do carbonoinorgânico) através da exposição a vapor de HCl, por 24 horas e secos em estufa a 60 °C por 20 horas. Depois foram sub-amostrados pequenos círculos de cerca de 0,9cm de diâmetro e colocadas em cápsulas de Sn. Para cada amostras, foram retiradas 3 sub-amostras. .



Figura 7 equipamento THERMO Scientific modelo Flash 2000

### G. Composição isotópica

Para quantificar as razões isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  iríamos utilizar um analisador de carbono/nitrogênio Finnigan Delta V Plus de fluxo contínuo, porém houve um problema com o aparelho e as amostras não puderam ser rodadas. Os dados serão obtidos assim que possível e publicados.

## Resultados

### A. Dados coletados em campo

A coleta foi realizada em um período chuvoso (Pluviosidade - acumulado de 6,6mm.), entre 8:45 e 10:00 do dia 27/03/2013. As medições de temperatura da água ficaram em torno de 27°C e de potencial hidrogeniônico estava entre 8,4 e 8,7. Verificou-se pouca diferença entre as estações de amostragem com relação à transparência. Em geral, a avaliação dos resultados da profundidade do disco de Secchi demonstrou valores próximos de 1,0m. Os dados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados coletados no campo

	Hora	pH	Temp (°C)	Secchi (m)	Lat.	Long.	Identificação
<b>Ponto 1</b>	08:45	8,48	27	1,0	22 58 22	43 12 48	Bóia
<b>Ponto 2</b>	08:56	8,44	27	1,0	22 57 56	43 12 53	Hospital
<b>Ponto 3</b>	09:10	8,55	27	1,0	22 57 55	43 12 20	Rebouças
<b>Ponto 4</b>	09:30	8,69	27	1,0	22 58 30	43 12 08	Cantagalo
<b>Ponto 5</b>	09:40	8,72	27	1,0	22 58 47	43 12 22	Ipanema
<b>Ponto 6</b>	10:00	8,49	26	1,2	22 58 41	43 12 51	Jardim de Alá

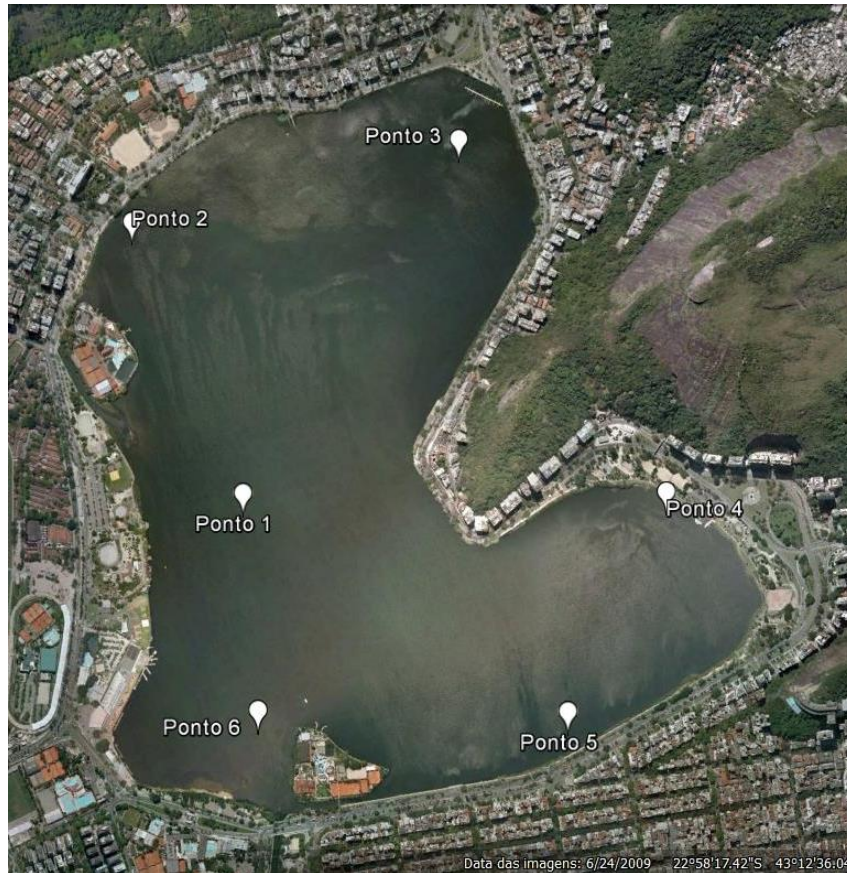


Figura 8 - Pontos de coleta na Lagoa Rodrigo de Freitas

## B. Dados obtidos em laboratório

Tabela 2 - Dados de nutrientes, Oxigênio dissolvido e material particulado em suspensão

	Fosfato ( $\mu\text{mol/L}$ )	Nitrito ( $\mu\text{mol/L}$ )	Nitrato ( $\mu\text{mol/L}$ )	Amônia ( $\mu\text{mol/L}$ )	NID ( $\mu\text{mol/L}$ )	OD ( $\text{mg/L}$ )	MPS ( $\text{mg/L}$ )
<b>Ponto 1</b>	1,34	0,47	3,86	2,30	6,64	8,87	19,97
<b>Ponto 2</b>	0,45	0,39	3,09	3,68	7,16	8,85	17,96
<b>Ponto 3</b>	0,50	0,35	3,08	4,80	8,24	8,91	21,13
<b>Ponto 4</b>	0,45	0,31	2,92	2,56	5,79	10,22	16,13
<b>Ponto 5</b>	0,18	0,31	3,21	3,55	7,07	9,39	17,81
<b>Ponto 6</b>	0,00	0,15	2,27	9,72	12,13	7,89	14,44

### B.1. Nutrientes

Os resultados obtidos de nutrientes foram comparados com dados obtidos em 1998 (Renato Carreira, comunicação pessoal). Pode-se observar uma variação nos dados de fosfato, que em 1998, na mesma estação do ano, apresentou concentrações entre 0,06 e 0,24 $\mu\text{mol/L}$ , com a maior parte das amostras abaixo de 0,09 $\mu\text{mol/L}$  e nessa pesquisa (2013, outono) os dados obtidos estiveram entre 0 e 1,34 $\mu\text{mol/L}$ , sendo que na maioria das amostras as concentrações ficaram abaixo de 0,50 $\mu\text{mol/L}$  ( Tabela 2). Não podem ser feitas especulações sobre os motivos que geraram um aumento do fosfato, pois nesse estudo foi feita apenas uma campanha, enquanto que no anterior foram feitas seis. Os dados dos compostos nitrogenados ficaram semelhantes aos encontrados em 1998, assim como os resultados de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), que é a soma dos

parâmetros nitrito, nitrato e amônia. As concentrações de NID encontradas no presente trabalho, com média de 7,84 $\mu$ mol/L, são comparáveis às observadas em diversas lagoas costeiras do Rio de Janeiro (entre 2,5 e 10 $\mu$ mol/L)[13]

As baixas concentrações de nutrientes indicam que houve grande diluição devido às grandes chuvas que ocorreram no período da coleta. Apesar dos dados de fosfato estarem acima dos obtidos anteriormente não houve uma alteração significativa na eutrofização da lagoa entre 1998 e 2013 e os níveis estão semelhantes também aos das outras lagoas do estado, que apresem níveis geralmente elevados de eutrofização.

### B.2. Oxigênio Dissolvido

A análise de Oxigênio dissolvido obteve resultados entre 7,89 e 10,22mg/L, o que não difere dos dados obtidos em 1998. O que pode influenciar as altas concentrações de oxigênio observados nas amostras superficiais é a ação dos ventos, através de processos de difusão por ser um ambiente raso e também por influência do alto índice pluviométrico .[14]

### B.3. Material Particulado em suspensão

Os resultados de material particulado em suspensão (MPS) obtidos ficaram entre 14,44 e 21,13mg/L. Esses resultados não diferem muito dos obtidos em 1998, 15,75 e 27,55mg/L.[14]

### B.4. Composição Elementar

As concentrações de Carbono orgânico particulado ficaram entre 3,11 e 5,44 mgC/L (Tabela 3), com média de 3,98mgC/L e coeficiente de variação entre 0,92 e 9,44%. Já as concentrações de Nitrogênio particulado estão entre 0,46 e 0,97 mgC/L (Tabela 3), com média de 0,68 mgC/L e coeficiente de variação entre 1,29 e 8,16%.

Tabela 3 - Dados de Carbono orgânico particulado, nitrogênio particulado e razão C/N

	COP (mgC/L)		NP (mgN/L)		C/N	
<b>Ponto 1</b>	4,65	$\pm 0,21$	0,82	$\pm 0,02$	6,62	$\pm 0,12$
<b>Ponto 2</b>	4,16	$\pm 0,04$	0,74	$\pm 0,03$	6,55	$\pm 0,22$
<b>Ponto 3</b>	5,44	$\pm 0,37$	0,97	$\pm 0,05$	6,52	$\pm 0,08$
<b>Ponto 4</b>	3,36	$\pm 0,32$	0,59	$\pm 0,05$	6,60	$\pm 0,10$
<b>Ponto 5</b>	3,11	$\pm 0,17$	0,46	$\pm 0,01$	7,93	$\pm 0,63$
<b>Ponto 6</b>	3,18	$\pm 0,26$	0,47	$\pm 0,01$	7,86	$\pm 0,54$

A razão C/N apresentou uma média de 7,01 $\pm$  0,28 variando de 6,52 a 7,93, sendo que a maior parte das amostras ficou abaixo de 6,62 (Tabela 3, Gráfico 1). Esses valores sugerem o predomínio de matéria orgânica autóctone, ou seja, formada principalmente por fitoplâncton (C/N:6,6[15] ou 6,97[16]). Razões entre 4 e 10 indicam que a MO é predominantemente originada de algas.[17]

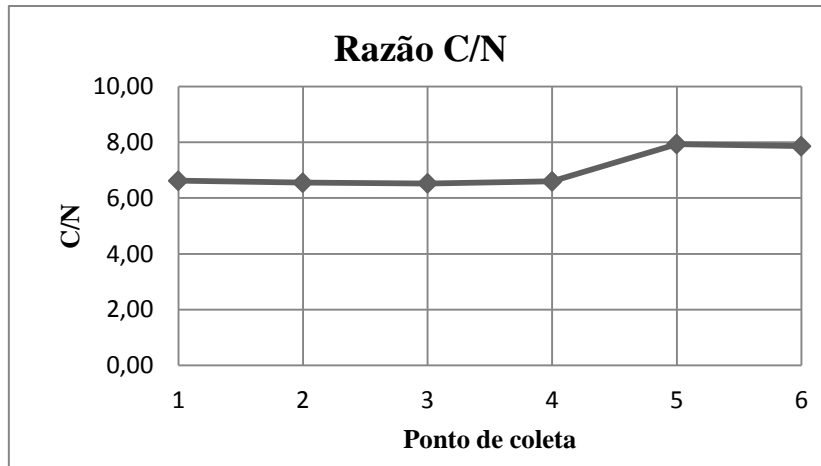


Gráfico 1 - Razão C/N

A relação entre Carbono orgânico particulado e Nitrogênio total particulado se dá de forma linear segundo a equação  $PN = 0,207 * COP - 0,144$ , com  $R^2 = 0,953$ , como pode ser visto no gráfico 2. Essa equação cruza o eixo x próximo da origem, o que indica uma leve predominância de carbono orgânico no material particulado suspenso.

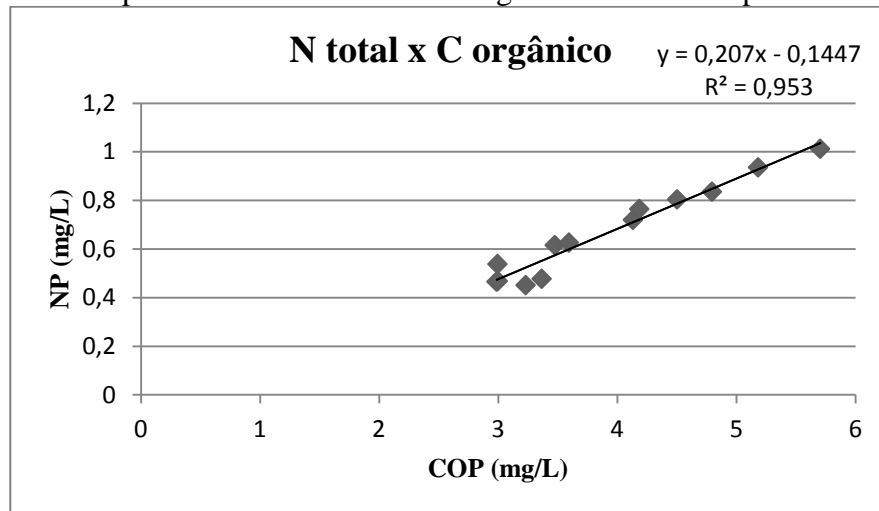


Gráfico 2 - Relação entre Carbono orgânico e Nitrogênio total

## Conclusões

As baixas concentrações de nutrientes podem indicar que houve grande diluição devido às grandes chuvas que ocorreram no período da coleta. Não houve uma alteração significativa na eutrofização da lagoa entre 1998 e 2013.

As altas concentrações de oxigênio podem ter sido influenciadas pela ação dos ventos, através de processos de difusão, por ser um ambiente raso e também por influência do alto índice pluviométrico.

A origem da matéria orgânica pela análise do marcador C/N foi predominantemente autóctone, ou seja, formada principalmente por fitoplâncton. E as razões obtidas (entre 4 e 10) indicam que a MO é em grande parte originada de algas.

Por esses motivos pode-se observar um estado de eutrofização não muito diferente do visto há 15 anos atrás e do encontrado em outros sistemas lagunares entre as cidades de Niterói e Cabo Frio do Estado do Rio de Janeiro, que também apresentam níveis eutróficos geralmente elevados. O fato da origem da matéria orgânica analisada ser autóctone e formada por fitoplâncton reafirma o estado eutrófico da Lagoa Rodrigo de Freitas.

## Bibliografia

1. Newton, A., J.D. Icely, M. Falcao, A. Nobre, J.P. Nunes, J.G. Ferreira, and C. Vale, **Evaluation of eutrophication in the Ria Formosa coastal lagoon, Portugal**. Continental Shelf Research, 2003. **23**(17-19): p. 1945-1961.
2. Qin, B., G. Gao, G. Zhu, Y. Zhang, Y. Song, X. Tang, H. Xu, and J. Deng, *Lake eutrophication and its ecosystem response*. Chinese Science Bulletin, 2012: p. 1-10.
3. Enrich-Prast, A., **Lagoa Rodrigo de freitas: Futuro**. Oecologia Australis, 2012. **16**(3): p. 721-727.
4. Carvalho, M.C.d., **Uso dos isótopos estáveis de carbono, nitrogênio e enxofre em estudos de ecologia costeira**. Oecologia Brasiliensis, 2008. **12**(1): p. 694-705.
5. Kalas, F.A., R.S. Carreira, S.A. Macko, and A.L. R. Wagener, **Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal bay in SE Brazil**. Continental Shelf Research, 2009. **29**(19): p. 2293-2302.
6. Engel, M.H. and S.A. Macko, **Organic Geochemistry: Principles and Applications**. 1993: Plenum Press.
7. Santoro, A.L., R.M.P. Ricci, and A. Enrich-Prast, **Lagoa rodrigo de freitas: Passado e presente**. Oecologia Australis, 2012. **16**(3): p. 334-338.
8. Strickland, J. D. H. & Parsons, T. R. A. **A practical handbook of sea water analysis**. 2 ed. Fisher, Rese. Board of Canada Bull., 167: 1-131, 1972.
9. Koroleff, 1976, Determination of nutrients. In: K. Grassnof (ed.), **Methods of seawater analysis**, Verlag Chemie. Weinhein., New York.
10. Baumgarten, M.G.Z., wallner-kersanach, M., niencheski, L.F.H. **Manual de Análises em Oceanografia Química**. Editora da FURG. Rio Grande, RS, 2010.
11. Grasshoff, K., Ehrhardt, M. & Kremling, K., 1983. **Methods of seawater analysis**. 2nd ed. Weinhein, Verlag Chemie. p419.
12. Aminot, A. & Chaussepied, M. 1983. **Manuel des analyses chimiques en milieu marin**. Brest, Centre National pour L'Exploitation des Oceans. p395 .
13. KNOOPERS, et al., 1999, “**Nutrient Dynamics, Metabolism and Eutrophication of Lagoos Along de East Fluminense Coast, State of Rio de Janeiro, Brazil**”, In: *Geoquímica Ambiental de Sistemas Lagunares do Rio de Janeiro, Brasil*, n.6, pp. 123-153.
14. Behrendt, S. 1999. **Distribuição da matéria orgânica em suspensão na lagoa rodrigo de freitas**. Monografia em Oceanografia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ. 53 p.
15. Goldman, J.; Caron, D. A. & Dennet, M. **Regulation of gross growth efficiency and ammonium regeneration in bacteria substrate C:N ratio**. Limnology and Oceanography, 32(6): 1239-1252, 1987.
16. Murray J. W. (1994) The oceans, In: **Global Biogeochemical Cycles** (eds. S. S. Butcher, R. J. Charlson, G. H. Orians and G. V. Wolfe), Academic Press, pp. 175–211.
17. Meyers, P. A. **Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter**. Chemical Geology. 114: 289-302, 1994.