

**3. DESCRIPCIÓ GEOQUÍMICA  
ORGÀNICA DE LIGNITS A  
PARTIR DE L'ESTUDI DELS  
BIOMARCADORS NO  
AROMÀTICS MÉS USUALS**

### **3. DESCRIPCIÓ GEOQUÍMICA-ORGÀNICA DE LIGNITS A PARTIR DE L'ESTUDI DELS BIOMARCADORS NO AROMÀTICS MÉS USUALS**

En aquest capítol es pretén descriure les conques productores de carbó de l'est de la Península Ibèrica amb l'ajuda de l'estudi geoquímic orgànic utilitzant els hidrocarburs no aromàtics més utilitzats com a biomarcadors.

Donat que aquests biomarcadors s'han vingut utilitzant des de fa alguns anys, no es farà la descripció detallada d'aquests compostos, a diferència dels altres biomarcadors que s'utilitzaran més endavant.

També per la mateixa raó, només es citarà les fonts originals més recents o aquelles que no estiguin detallades en els següents llibres: *de las Heras (1991)*, *Engel i Macko (1993)*, *Moldowan (1993)*, *(Peters i Killops i Miops (1993)*, *Philp (1985)*.

#### **3.1 RESULTATS**

##### **3.1.1 HIDROCARBURS LINEALS ACÍCLICS: ALCANS I ISOPRENOIDES**

Els alcans són els hidrocarburs predominants en la fracció soluble apolar de l'extracte orgànic. El perfil corresponent als hidrocarburs lineals acíclics es mostra en la *figura 3.1* per les mostres de lignits estudiades a partir del fragment suma ( $m/z$  57+183). Aquest perfil permet conèixer la contribució conjunta dels alcans lineals acíclics (fragment característic,  $m/z$  57) junt amb els isoprenoides, lineals i ramificats (fragment més característic comú per diversos tipus de isoprenoides,  $m/z$  183), per tal de posar de manifest la seva significació.

**Fígols** (figura 3.1(a)): La distribució d'alcans mostra un rang  $C_{14}$ - $C_{38}$  amb major contribució dels alcans superiors  $C_{23}$ - $C_{33}$  amb màxims a  $C_{27}$  i  $C_{29}$ . Tot i que hi ha un cert gradient, és poc esglaonat i amb lleuger predomini senar. A més s'hi troben els isoprenoides regulars "cap-cua" més característics en un lignit  $C_{15}$ - $C_{21}$ , però el pristà ( $C_{19}$ ) és el predominant fins i tot entre tots els alcans lineals acíclics, amb una alta relació pristà/fità (P/F). També hi ha lleugera contribució dels isoprenoides irregulars "cua-cua" de 25, 30 i 40 àtoms de carboni ( $I_{25}, I_{30}, I_{40}$ ).

**Ogassa** (figura 3.2 (b)): Distribució homogènia amb lleuger predomini senar. No s'hi troben els isoprenoides regulars de baix nombre de carbonis. Una mostra en la qual els isoprenoides més característics, pristà i fità, són per sota del nivell de detecció, mentre que hi ha contribució significativa de l'isoprenoide irregular  $C_{30}$  ( $I_{30}$ ).

**Utrilles** (figura 3.2 (c)): La distribució d'alcans lineals acíclics és irregular tot i que és el rang habitual en tots els lignits que s'estudien aquí,  $C_{14}$ - $C_{35}$  amb predomini senar. Els alcans superiors manifesten un lleuger predomini amb màxim a  $C_{29}$  i  $C_{27}$  però seguit amb poca diferència del  $C_{21}$  i el  $C_{15}$ . El pristà va acompanyat dels isoprenoides regulars habituals de baix nombre de carbonis  $C_{15}$ - $C_{19}$  però és el més significatiu amb considerable diferència, fins i tot entre tots els alcans lineals acíclics. Hi ha lleugera contribució de l'isoprenoide "cua-cua"  $I_{30}$ .

**Camps** (figura 3.2 (d)): Lleuger predomini dels alcans superiors amb màxim a  $C_{27}$  i  $C_{29}$ . El pristà és l'hidrocarbur més abundant. Presenta també els isoprenoides regulars fins a  $C_{24}$  i traces d'un isoprenoide ( $C_{19}$ ) isomer del pristà. La relació  $P/F \gg 2$ . Els isoprenoides irregulars són per sota dels nivells de detecció.

**Calaf** (figura 3.2 (e)): Rang predominant dels alcans superiors ( $C_{23}$ - $C_{31}$ ) amb màxim centrat a  $C_{27}$ . Té predomini senar. És insignificant la contribució d'alcans de rang inferior. Les abundàncies dels isoprenoides són escasses i entre els isoprenoides regulars predomina el pristà amb un valor  $P/F \gg 2$ . A similitud de Camps tampoc s'hi veuen isoprenoides irregulars.

*Mequinensa* (figura 3.2 (f)): Presenta un predomini del rang  $C_{23}$ - $C_{33}$  amb màxim a  $C_{25}$  i  $C_{27}$ , acompanyat pels isoprenoides regulars de pocs àtoms de carboni  $C_{15}$ - $C_{22}$  encara que són poc abundants. El fità hi contribueix poc més que el pristà amb un valor  $P/F \approx 1$ . Apareixen traces d'un isoprenoide ( $C_{19}$ ) isomer del pristà, al igual que Ogassa, així com els irregulars "cua-cua" de 25, 30, 35 i 40 àtoms de carboni.

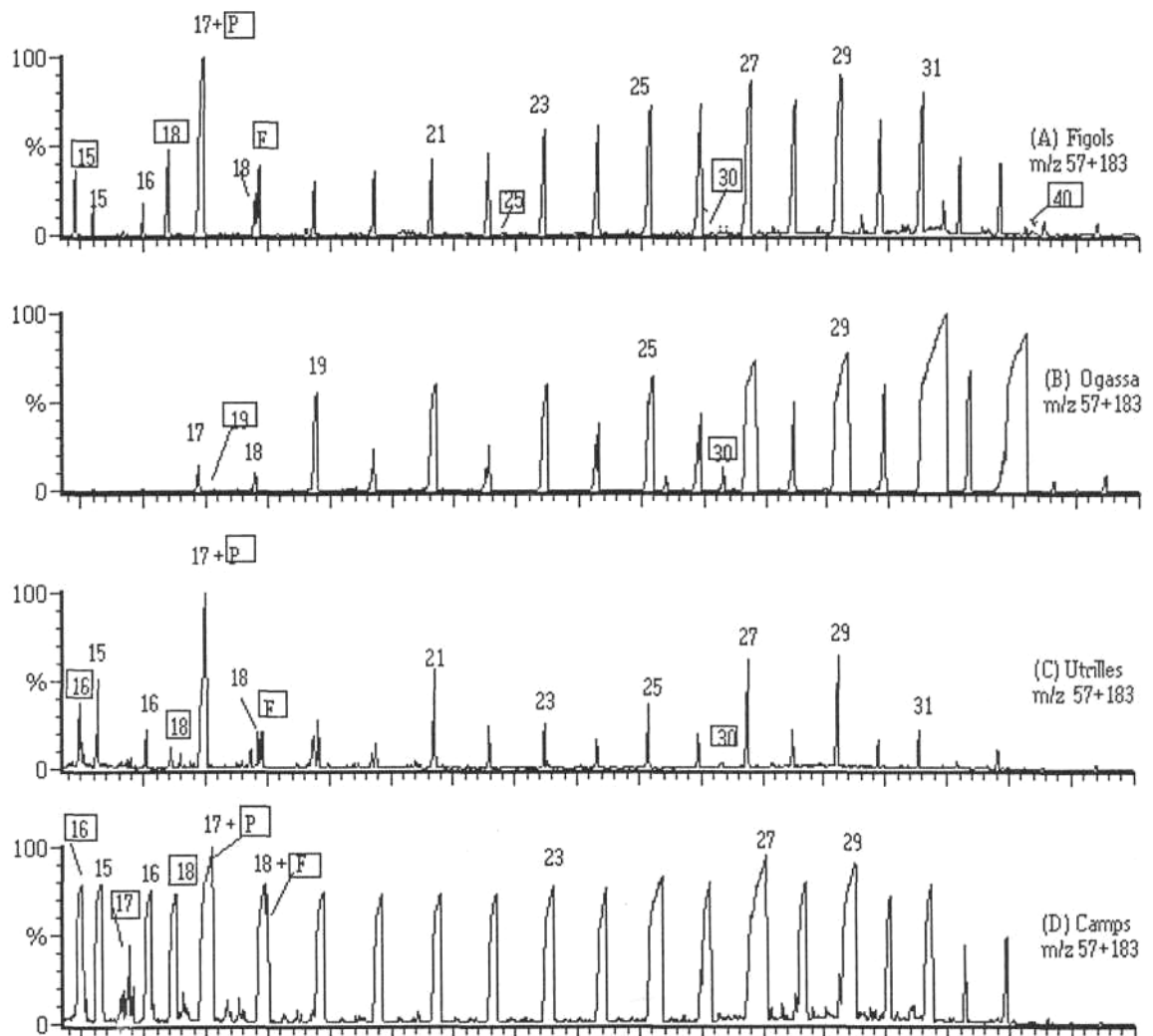
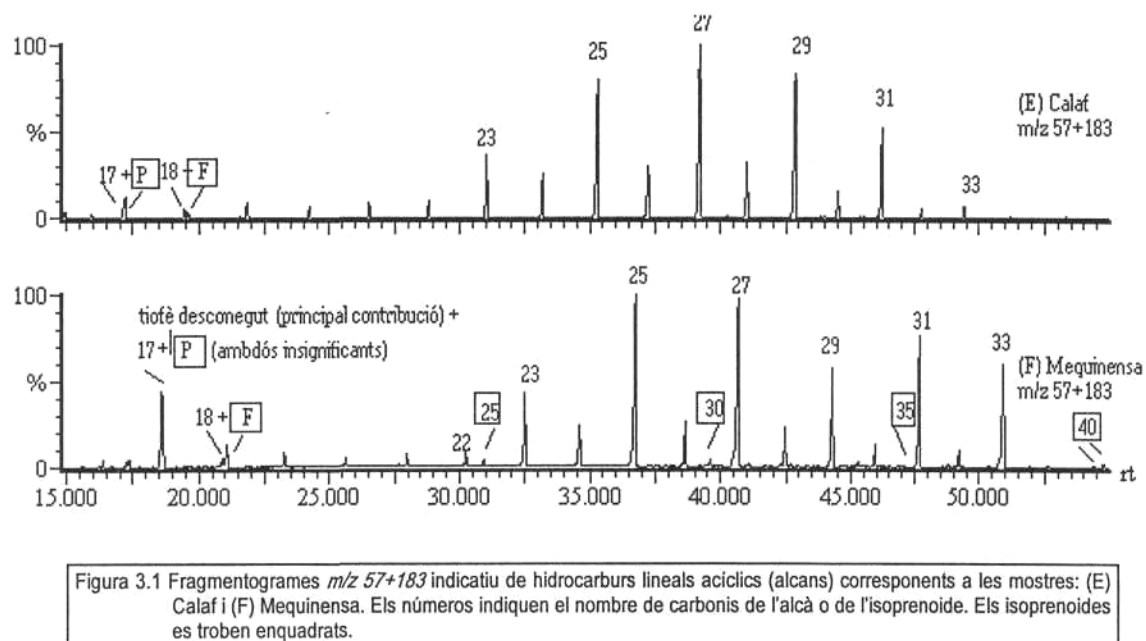


Figura 3.1 Fragmentogrames  $m/z$  57+183 indicatiu de hidrocarburs lineals acíclics (alcans) corresponents a les mostres: (A) Figols, (B) Ogassa, (C) Utrilles i (D) Camps. Els números indiquen el nombre de carbonis de l'alca o de l'isoprenoide. Els isoprenoides es troben enquadrats.  
*Continua a la pàgina següent.*



### 3.1.2 ESTERANS

La distribució d'esterans en els lignits de les conques presenten dos aspectes canviants: la variació entre el predomini dels estereoisòmers ( $\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta\beta$  i  $\beta\alpha\alpha$ ) i el grau d'epimerització (20R i 20S).

La gairebé única presència de l'estereoisòmer  $\alpha\alpha\alpha$  C<sub>29</sub> esterà, és un fet comú a totes les mostres (figura 3.2), només a Utrilles apareix amb concentracions relatives importants l'homòleg C<sub>28</sub>.

On agafen més importància els estereoisòmers  $\alpha\beta\beta$  (20R i 20S) és a Utrilles tant pel que fa als homòlegs C<sub>29</sub> com pels C<sub>28</sub> (20R>20S). A Calaf sobresurt l'isòmer  $\beta\alpha\alpha$  (20R), que segueixen en intensitat al C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha\alpha$  20R a diferència de les altres mostres.

En quant al grau d'epimerització sols adquireix importància a Fígols, on el  $C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha$  20S, hi contribueix significativament ( $\cong 0,3$ ) (bastant proper a l'equilibri (0,5) {Figura 3.2 (a)}. L'epímer 29  $\alpha\alpha\alpha$  (20S) és a nivell de traces en les altres mostres.

Les quantitats d'esterens trobades en totes les mostres són insignificants.

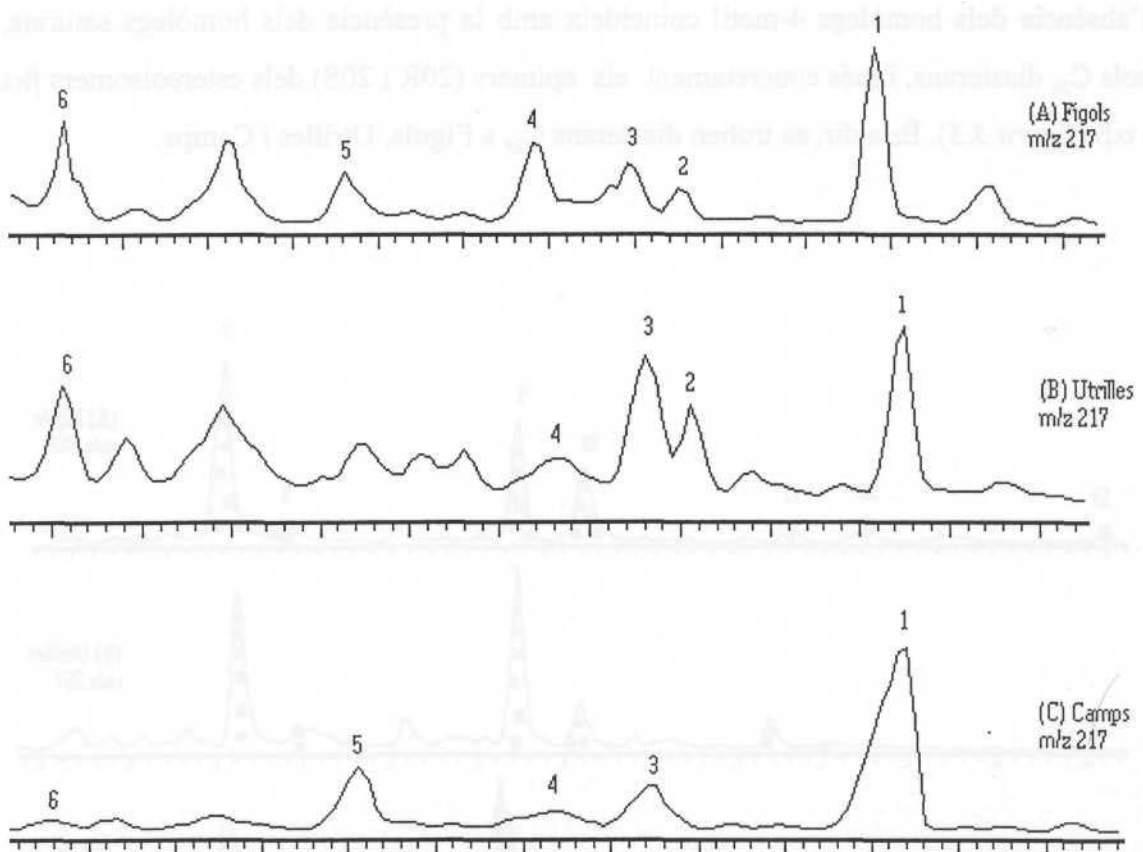


Figura 3.2 Els fragmentogrames  $m/z$  217 indicatiu d'esterans, corresponen a les mostres de (A) Fígols, (B) Utrilles i (C) Camps

- (1)  $5\alpha(H), 10\alpha(H), 14\alpha(H)$ -24-etilcolestà (20R)
- (2)  $5\alpha(H), 10\beta(H), 14\beta(H)$ -24-etilcolestà (20S)
- (3)  $5\alpha(H), 10\beta(H), 14\beta(H)$ -24-etilcolestà (20R) +  $5\beta(H), 10\alpha(H), 14\alpha(H)$ -24-etilcolestà (20R)
- (4)  $5\alpha(H), 10\alpha(H), 14\alpha(H)$ -24-etilcolestà (20S)
- (5)  $5\alpha(H), 10\alpha(H), 14\alpha(H)$ -24-metilcolestà (20R)
- (6)  $5\alpha(H), 10\alpha(H), 14\alpha(H)$ -24-metilcolestà (20S)

### 3.1.3 DIASTERANS/-ENS

Tots els lignits estudiats excepte Ogassa tenen en comú el perfil de diasterens on l'abundància dels homòlegs sempre és  $C_{29} > C_{28} > C_{27}$  (figura 3.3). En totes les mostres destaca l'abundància dels diastereisòmers 24-etildiacolestè  $\alpha\beta$  (20R i 20S).

A Mequinensa i a Calaf hi són presents els 4-metil diasterens, caracteritzats pel fragmentograma  $m/z$  271, amb igual perfil que els diasterens (figura 3.4). Precisament l'absència dels homòlegs 4-metil coincideix amb la presència dels homòlegs saturats, sols  $C_{29}$  diasterans, i més concretament els epímers (20R i 20S) dels estereoisòmers  $\beta\alpha$  i  $\alpha\beta$  (figura 3.5). És a dir, es troben diasterans  $C_{29}$  a Fígols, Utrilles i Camps.

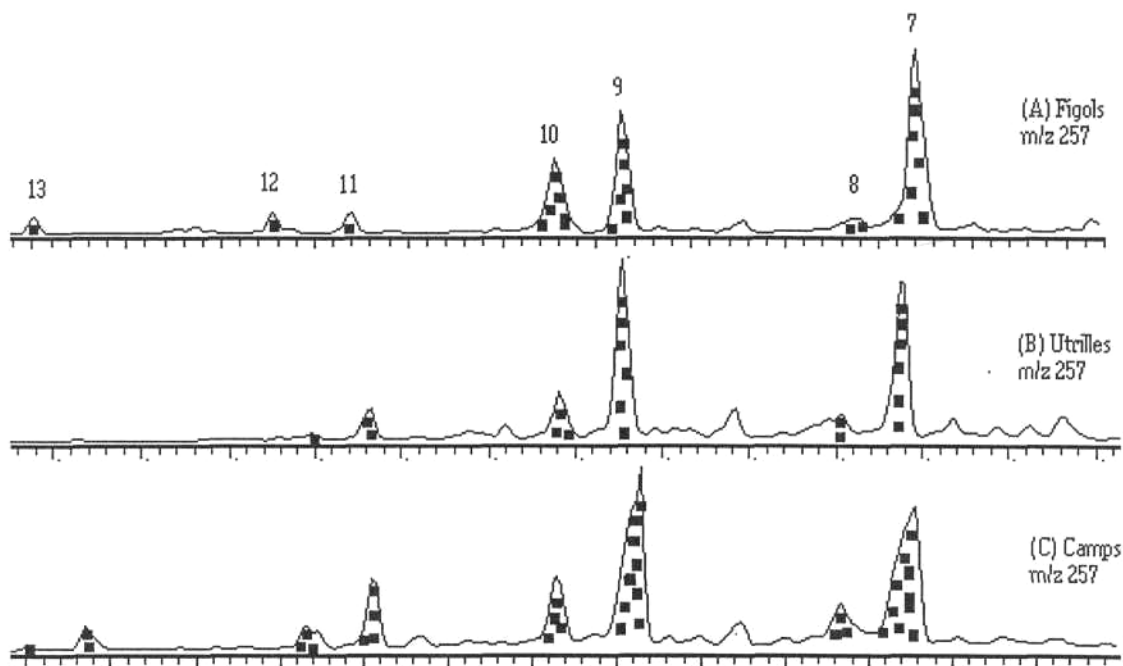


Figura 3.3 Fragmentogrames  $m/z$  257 corresponents a: (A) Fígols, (B) Utrilles i (C) Camps

- (7)  $10\alpha(H)$ -24-etildiacolest-13(17)-è (20R)
- (8)  $10\beta(H)$ -24-etildiacolest-13(17)-è (20R)
- (9)  $10\alpha(H)$ -24-etildiacolest-13(17)-è (20S) +  
 $10\alpha(H)$ -24-metildiacolest-13(17)-è (20R) (en menor contribució del segon compost)
- (10)  $10\beta(H)$ -24-etildiacolest-13(17)-è (20S) +  
 $10\beta(H)$ -24-metildiacolest-13(17)-è (20R) (en menor contribució del segon compost)
- (11)  $10\alpha(H)$ -24-metildiacolest-13(17)-è (20S) +  
 $10\alpha(H)$ -diacolest-13(17)-è (20R) (en menor contribució del segon compost)
- (12)  $10\beta(H)$ -24-diacolest-13(17)-è (20R) +  $10\beta(H)$ -24-metildiacolest-13(17)-è (20S)
- (13)  $10\alpha(H)$ -diacolest-13(17)-è (20S)
- (14)  $10\beta(H)$ -diacolest-13(17)-è (20S)

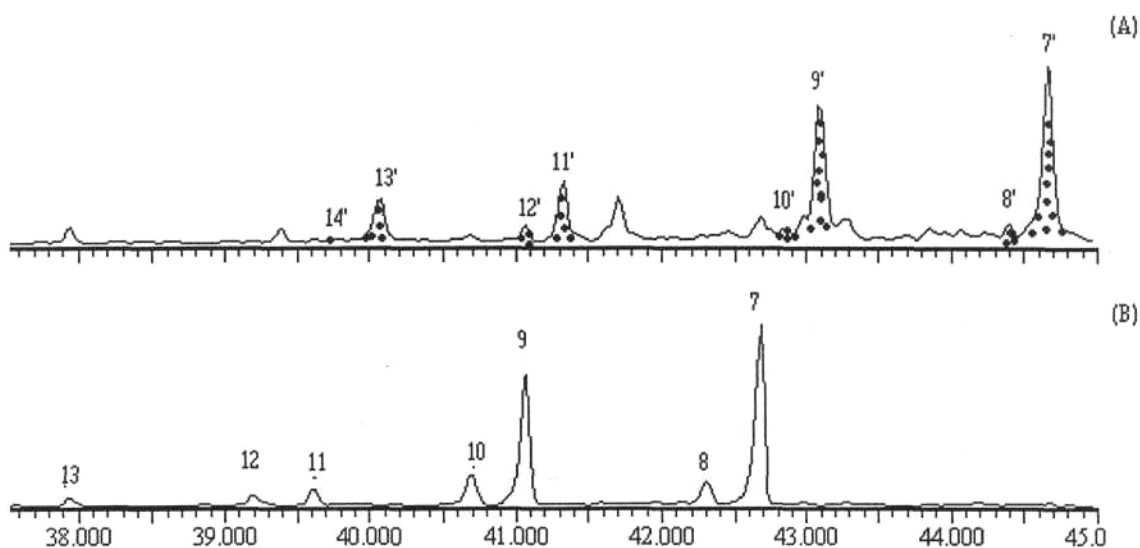


Figura 3.4 Fragmentogrames (A)  $m/z$  271 i (B)  $m/z$  257 corresponents al lignit de Mequinensa, són indicatius de metildiacoestens i colestens respectivament.

Els compostos assenyalats com 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 i 14 del fragmentograma  $m/z$  257 (B) coincideixen amb els descrits en la figura 3.3 (A-C). Les configuracions d'aquests compostos coincideixen amb les dels 7', 8', 9', 10', 11', 12', 13' i 14' respectivament assenyalats en el fragmentograma  $m/z$  271 de la figura (A), però aquests tenen un grup metil en la posició 4.

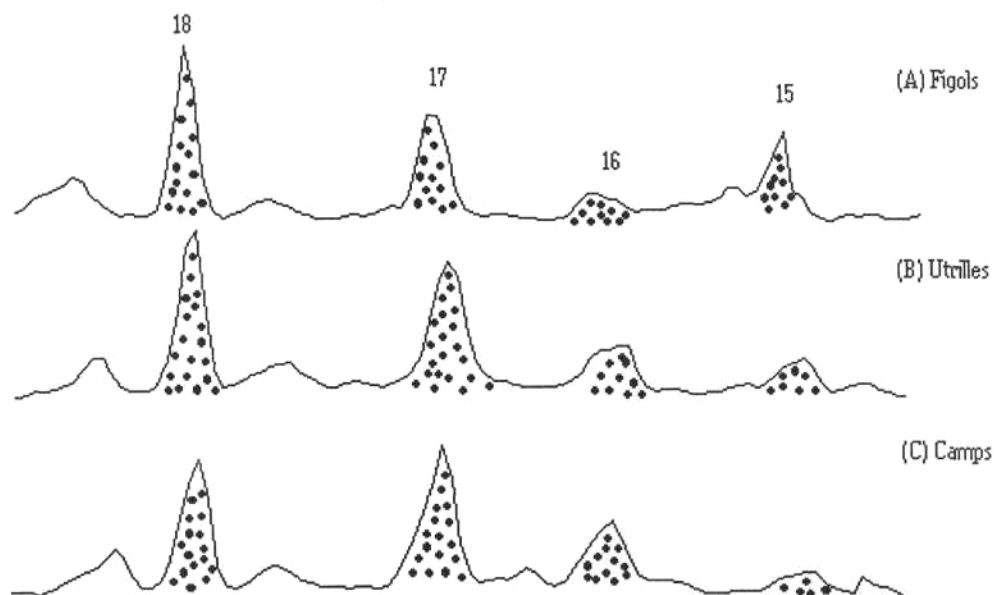


Figura 3.5 Fragmentogrames  $m/z$  259 indicatiu de diasterans, corresponents a : (A) Figols, (B) Utrilles i (C) Camps.  
 (15)  $13\alpha(H), 17\beta(H)$ -24-etildiacoestà (20R)  
 (16)  $13\alpha(H), 17\beta(H)$ -24-etildiacoestà (20S)  
 (17)  $13\beta(H), 17\alpha(H)$ - 24-etildiacoestà (20R)  
 (18)  $13\beta(H), 17\alpha(H)$ - 24-etildiacoestà (20S)



### 3.1.4 HOPANS/HOPENS

Els hidrocarburs saturats d'estructura hopànica són els predominants en gairebé tots els lignits. Mequinensa n'és l'excepció. Atenent la relació de hidrocarburs hopànics saturats/insaturats podríem classificar les mostres en tres grups:

*Grup a)* Els més significatius són els homòlegs saturats (Utrilles, Camps, Calaf i Fígols)

*Grup b)* Gairebé igual predomini de saturats i insaturats (Ogassa)

*Grup c)* Els insaturats clarament més significatius (Mequinensa)

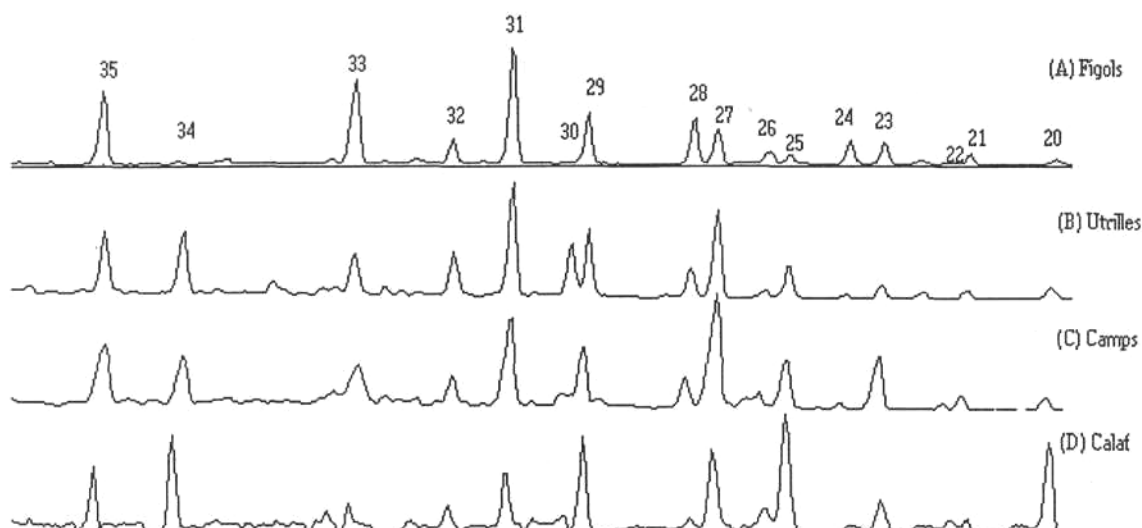


Figura 3.6 Fragmentogrames  $m/z$  191 corresponents a les mostres de (A) Fígols, (B) Utrilles, (C) Camps i (D) Calaf.

- (19)  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -trishomohopà (22R)
- (20)  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -trishomohopà (22S) +  $17\beta(H),21\beta(H)$ -homohopà
- (21)  $17\beta(H),21\alpha(H)$ -bishomohopà (22R)
- (22)  $17\beta(H),21\alpha(H)$ -bishomohopà (22S)
- (23)  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -bishomohopà (22R)
- (24)  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -bishomohopà (22S)
- (25)  $17\beta(H),21\alpha(H)$ -homohopà (22R)
- (26)  $17\beta(H),21\alpha(H)$ -homohopà (22S) +  $17\beta(H),21\beta(H)$ -hopà
- (27)  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopà (22R)
- (28)  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopà (22S)
- (29)  $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopà (22R)
- (30)  $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopà +  $17\beta(H),21\beta(H)$ -norhopà
- (31)  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopà (22R)
- (32)  $17\beta(H),21\alpha(H)$ -norhopà
- (33)  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -norhopà (22R)
- (34)  $17\beta(H)$ -22,29,30-trisnorhopà
- (35)  $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopà / Tm

*Grup a:* El fragmentograma  $m/z$  191 (*figura 3.6*) mostra la distribució d'hopans amb un perfil molt semblant en totes les mostres d'aquest grup, en el rang  $C_{29}$ - $C_{35}$ , disminuint significativament a partir de l'homòleg  $C_{31}$ .

Els estereoisòmers termodinàmicament més estables  $17\alpha(H),21\beta(H)$  són majoritaris, i en ordre decreixent, apareixen els isòmers configuracionals  $17\beta(H),21\alpha(H)$  i els d'origen biogènic  $17\beta(H),21\beta(H)$ . Contràriament, els isòmers configuracionals  $17\beta(H),21\alpha(H)$ , productes intermedis en la transformació diagenètica o catagenètica, són més significatius que els  $17\alpha(H),21\beta(H)$  en el lignit de Calaf.

Els hopans mostren racemització al carboni C-22, essent la configuració 22R marcadament més significativa en les mostres de Utrilles, Camps i Calaf a diferència de Fígols que és a l'inrevés.

Els 17(21)-hopens i el  $C_{29}$  8,14-secohopà, també són presents a Fígols si bé en poca abundància.

*Grup b:* El lignit d'Ogassa té un perfil clarament diferenciat, tan pel que fa al rang com al predomini. L'homohopà  $17\alpha(H),21\beta(H)$  junt al 17(21)-hopè són els únics significatius. El perfil dels isòmers configuracionals de l'homohopà també difereix respecte les mostres del grup anterior. Coincideix pel que fa al predomini de l'estereoisòmer  $\alpha\beta$ , però el  $\beta\alpha\cong\beta\beta$ .

*Grup c:* El lignit de Mequinensa (*figura 3.7*) és l'únic que mostra un perfil de triterpenoides pentacíclics insaturats predominant i més concretament els 17(21)-hopens, en el rang típic  $C_{30}$ - $C_{35}$  representats pel fragment  $m/z$  231+368, així com els seus derivats metilats molt probablement en posició 2 representats pel fragmentograma  $m/z$  245+381. Presenten dobles corresponents als isòmers 22S i 22R de cada homòleg, essent majoritaris el de 33, 34 i 35 àtoms de carboni. Tot i que els 17(21)-hopens hi són en un ampli rang, el 13(18)-neohopè és molt més abundant.

És comú a totes les mostres l'absència de l'hopà de 27 àtoms de carboni (Ts) alhora que es detecta diferent relació entre el Tm (17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopà) i l'estereoisòmer 270 (17 $\beta$ (H)-trisnorhopà).

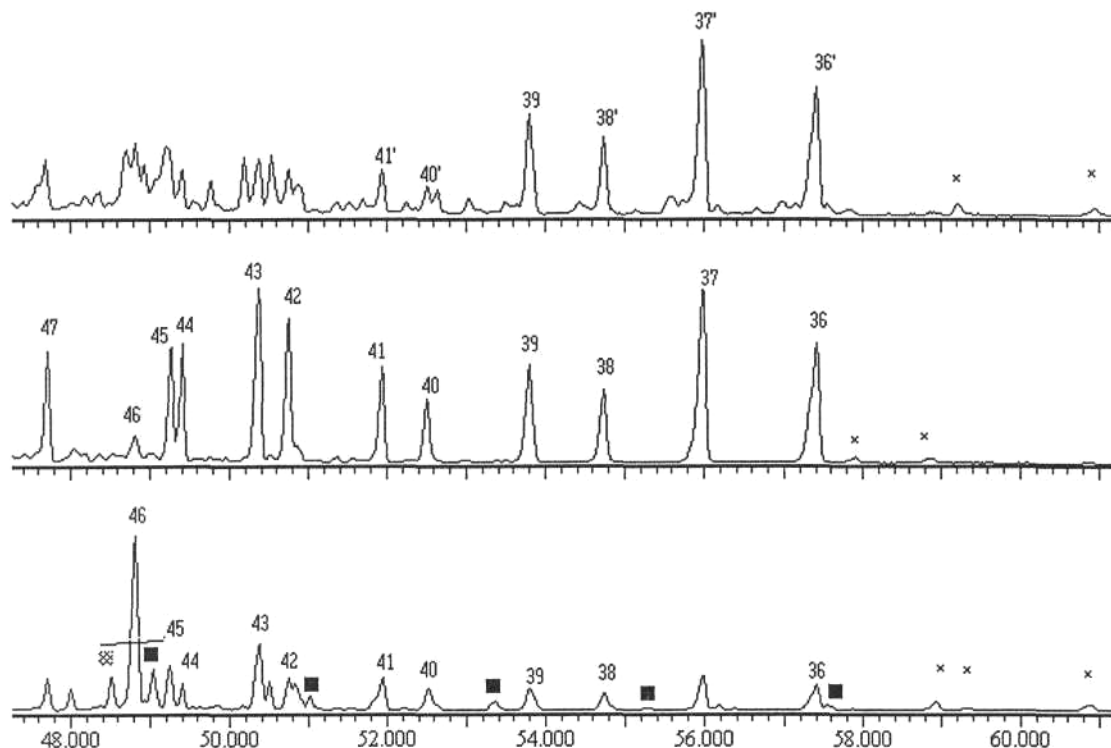


Figura 3.7 Els fragmentogrames de m/z: (A) (245+381), (B) (231+367) i (C) 191 corresponents a metilhopans, hopans i derivats d'estructura hopanoide (saturats i insaturats) respectivament, els quals pertanyen al lignit de Mequinensa.

En el fragmentograma m/z 191, hi predominen els homòlegs insaturats d'estructura hopanoide, esmentats a continuació. Els estereoisòmers saturats tenen poca significació

■  $\beta\beta$ -hopans

⊗  $\beta\alpha$ -norhopà

- (36) 17(21)-pentaquishomhopè (22R)
- (37) 17(21)-pentaquishomhopè (22S)
- (38) 17(21)-tetraquishomohopè (22R)
- (39) 17(21)-tetraquishomohopè (22S)
- (40) 17(21)-trishomohopè (22R)
- (41) 17(21)-trishomohopè (22S)
- (42) 17(21)-bishomohopè (22R)
- (43) 17(21)-bishomohopè (22S)
- (44) 17(21)-homohopè (22R)
- (45) 17(21)-homohopè (22S)
- (46) 13(18)-neohopè
- (47) 17(21)-hopè (22R)

## 3.2 DISCUSSIÓ

### 3.2.1 APORTACIONS

***Alcans lineals acíclics:*** Aquests biomarcadors són molt útils en el reconeixement dels aportos principals.

Es constata que l'aportació terrestre és la que més contribueix en tots els lignits estudiats ja que predominen els alcans superiors ( $C_{23}$ - $C_{33}$ ). Les plantes superiors són les que més contribueixen en l'aportació terrestre, donat que el màxim sol recaure en els alcans  $C_{27}$  i/o  $C_{29}$ .

A Utrilles podria haver-hi aportos d'origen marí, concretament d'algues marines, atenent la importància que adquireixen els alcans inferiors, els quals mostren màxims a  $C_{15}$   $C_{17}$  i  $C_{21}$ . Cal destacar que els components  $C_{15}$  i  $C_{17}$  són el predominants en les algues d'origen marí però no està descrit l'organisme responsable de l'alca  $C_{21}$ .

***Isoprenoides (alcans lineals ramificats):*** Els isoprenoides regulars de baix nombre de carbonis se solen trobar en tot tipus de mostra. Donat que l'origen del pristà i el fità així com dels seus productes de degradació pot ser comú, la seva presència no dona informació sobre l'origen diferenciable, però cal constatar precisament l'absència d'aquests a Ogassa. Pel fità no es descarta un origen biogènic diferent provinent d'arqueobacteris. De fet a Mequinensa on se sap que hi han participat aquests organismes (*Gorchs et al, 1993*), és l'única mostra dels lignits estudiats en la qual predomina el fità respecte el pristà.

Els isoprenoides irregulars cua-cua  $I_{25}$  i  $I_{30}$  (2,6,10,15,19-pentametileicosà i l'esqualà (2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosà) poden testificar l'activitat arqueobacteriana en les mostres de Fígols, Ogassa, Utrilles i Mequinensa (*Moldowan et al, 1979*). A Ogassa i Utrilles només s'hi troba el  $I_{30}$  si bé en quantitats més petites a Utrilles.

No es pot descartar participació d'arqueobacteris halòfils en totes les mostres a excepció de Camps i Calaf, perquè aquests també poden formar aquests isoprenoides cua-cua (*Schaeffer, 1995*).

A Mequinensa i a Fígols la participació d'arqueobacteris metanògens es podria corroborar degut a la presència dels isoprenoides irregulars  $C_{40}$  (*Rowland et al, 1989*). Els isoprenoides amb longitud de cadena més llarga 20 àtoms de carboni no han estat descrits en carbons i són indicatius d'activitat metanogènica.

*Esterans*: Els esterans com a biomarcadors indicatius d'aports, ambient o maduresa, en mostres immadures, són poc fiables en base a barreja d'aports (*Keely et al., 1993*) o medi deposicional (*Seifert, 1981*) o bé maduresa (*Summons et al, 1988 a,b*). De fet en aquest estudi es corrobora això. Tot i que hi ha varis paràmetres descrits àmpliament utilitzats, la relació creuada dels tres factors citats pot alterar-los.

El predomini dels homòlegs de 29 àtoms de carboni a totes les mostres, indica que l'aportació terrestre i més concretament de plantes superiors hi ha contribuït en tots els lignits estudiats. En sistemes lacustres s'han trobat aportacions d'organismes que produeixen  $C_{29}$  esterols (*Volkman, 1986*) en els quals tan sols s'hi ha trobat la configuració (20R). Donat que certes algues marines produeixen també  $C_{29}$  esterols (*Volkman et al, 1993*), els canvis en la distribució d'esterans s'expliquen per incursió marina en ambients lacustres introduint nutrients i conseqüentment provocant augment de la productivitat algal (*Keely et al, 1993*).

A Utrilles s'hi podria fer altres lectures: La significativa contribució dels homòlegs  $C_{28}$  indicarien un possible origen marí, el qual es sobreposaria a la contribució terrestre deguda al predomini de l'homòleg  $C_{29}$ . Donat que el carbó d'Utrilles és l'únic que mostra diferències respecte de la resta, tan sols lleugeres en quant la seva distribució d'esterans, així com en la significació dels estereoisòmers  $C_{29}$   $\alpha\beta\beta$  esterans, i tenint en compte que està descrita geològicament com immadura, la incursió marina sembla ser la causa més probable (*Querol, 1990; Querol et al, 1991a*).

***Diasíterans/-ens:*** Tot i que l'origen d'aquests biomarcadors coincideix amb els esterans/-ens i donat que a Mequinensa i a Calaf s'hi troba els 4-metildiasterens de forma més clara que els seus probables antecessors 4-metilesterans/-ens, indicaria origen de dinoflagelats. De fet on més podrien ser-hi és a Utrilles, tenint en compte que hi ha lleugera influència marina i que per altra banda hi ha els diasterens. Per tant l'origen dels 4-metildiasterens i els seus homòlegs esterans/-ens en sediments lacustres és molt incert. La possibilitat de que la matèria orgànica estigui retreballada per bacteris, donada la importància d'aquesta aportació, és una possibilitat per apuntar.

La probable major contribució dels 24-metildiacolestè ap (20R i 20S) a Utrilles corroboraria la contribució marina d'acord amb les consideracions geològiques fetes per *Querol (1990)*.

***Hopans/-ens:*** En tots els lignits estudiats s'hi troben compostos amb estructura hopanoide (hopans, 17(21)-hopens, 13(18)-neohopè i 8,14-secohopà) resultants de la degradació de components constituents de bacteris procariotes. Els 2-metilhopens que es troben a Mequinensa també són indicatius bacteris metilòtrofs (*de las Heras, 1991*). Per tant la presència de biomarcadors de bacteris metilòtrofs està relacionada estretament amb la presència de bacteris metanògens.

### 3.2.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

***Isoprenoides:*** La relació Pristà /Fità (P/F) és un indicador del paleoambient, donat que poden tenir un origen comú però que pot evolucionar diferentment segons l'anoxicitat del medi. Els isoprenoides cua-cua indiquen que hi ha hagut metanogènesi i aquesta té lloc en un ambient anòxic alcalí en els quals es compleix la relació  $P/F < 1$ . De tots els lignits estudiats Mequinensa és l'únic que ho compleix confirmant l'ambient deposicional evaporític el qual aniria associat a unes condicions alcalines.

La maduresa també afecta la relació P/F ja que en bacteris metanogènics sotmesos a piròlisi s'incrementa la quantitat de pristà (*Rowland et al., 1989*). Donat que els lignits estudiats són immadurs, la utilització d'aquesta relació en l'avaluació d'ambients deposicionals i maduresa, podria estar afectada pels aportos i la seva utilització és qüestionable.

**Esterans:** No està aclarit com repercuteix l'ambient deposicional sobre la isomerització d'aquests compostos, ja que sembla ser més alta la relació  $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$  en ambients hipersalins (*ten Haven, 1986*). Fet que està en controvèrsia. Si és té en compte aquest factor, Utrilles seria més salí que a Mequinensa. Tot i que té sentit que indiqui aquest ambient hipersalí, a partir dels altres indicadors surt al l'inrevés. Podria apuntar-se com a diferència d'aportació (apuntat en l'apartat anterior) i/o relacionat a l'ambient.

**Diasterans/-ens:** Tant els homòlegs saturats com els insaturats són indicatius d'ambients àcids en mostres immadures, generalment deguts a argiles. Ja que és bastant habitual trobar-los en petrolis, s'apunta les condicions reductores com la segona via de formació en mostres madures.

Donat que els diasterens es troben a totes les mostres a excepció d'Ogassa (congruent amb l'absència d'esterans en aquesta mostra), les seves distribucions donen poca informació en aquestes mostres immadures.

**Hopans/ens:** L'ambient deposicional de Fígols i Camps podria haver estat carbonato-evaporític ja que mostra una baixa relació  $C_{30}\text{-hopà}/C_{29}\text{-hopà}$  ( $\alpha\beta$ ).

L'ambient deposicional de Mequinensa és amb molta probabilitat, el més anòxic ja que la presència majoritària dels 17(21)-hopens s'atribueix a ambients hipersalins. D'altra banda distribucions paral·leles d'hopans i hopens, tal com es dona en aquest lignit, s'ha atribuït també a ambients salins (*ten Haven, 1986*). Aquests biomarcadors se'ls

considera com productes de degradació de l'hopatetrol, el qual s'ha trobat en aquests ambients.

La formació de la torba a Ogassa a diferència de les restants, podria haver tingut lloc en condicions àcides tal com s'atribueix a lignits d' Austràlia, els quals mostraven també un notori predomini de l'homohopà  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$  (22R) (Quirk *et al.*, 1984).

Com s'ha dit, el lignit de Calaf és l'únic que mostra la relació:  $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ -hopans >  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopans. Podria comparar-se a la relació baixa relació que té l'àcid hopanoic  $\text{C}_{32}$   $\beta\beta/\beta\alpha$  i  $\text{C}_{32}$   $\beta\beta/\alpha\beta$  en algunes mostres i que l'autor (Quirk *et al.*, 1984) atribueix a una activitat bacteriana associada a deficiència de nutrients deguda a les condicions àcides del medi ( $\text{pH} < 4,30$ ) i a la temperatura baixa predominant en les condicions anaeròbies.

### 3.2.3 MADURESA

**Alcans:** La pèrdua de predomini entre els alcans de cadena curta i llarga, així com l'absència de predomini s'associa a un augment de maduresa tal com es reconeixia a Fígols i Ogassa. Tenint en compte aquest referent, es poden qualificar d'immadurs els lignits de Mequinensa, Calaf i Utrilles. Camps semblaria més madur però donada la informació geològica cal dubtar-ne.

**Esterans:** Donat que la configuració estereoisomèrica bioquímica dels esterans és la  $14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H})$  que es converteix en la  $14\beta(\text{H}),17\beta(\text{H})$  en augmentar la maduresa tèrmica, en combinació amb el grau d'epimerització ( $20\text{R} \rightarrow 20\text{R}+20\text{S}$ ) (ambdós aplicats als etilcolestans). Aquests fets fan que el lignit de Fígols és bastant madur i semblaria que Utrilles l'hi segueix a una certa distància. En els lignits de Camps, Calaf i Mequinensa en canvi, la presència de l'estereoisòmer  $\beta\alpha\alpha(20\text{R})$ , fa que corresponguin a un estadi de diagènesi i per tant de maduresa, inferiors.



**Diasterans/-ens:** En el procés de maduració augmenta la presència de diasterans en detriment dels diasterens. Així es proposa una relació entre els homòlegs saturats i els insaturats més significatius, que són també els que no tenen problema de coelució. La finalitat consisteix en disposar d'una relació que varia amb la maduresa.

$$\frac{\sum C_{29} \text{ diasterans } \beta\alpha (20R \text{ i } 20S)}{\sum C_{29} \text{ diasterens } \alpha\beta (20R \text{ i } 20S)}$$

En mostres madures, el valor de la relació proposada serà més alt, donat que hi haurà major grau de transformació *diasterens* → *diasterans*.

Diastans/diaterens	
FÍGOLS	0,32
UTRILLES	0,22
CAMPS	0,07

La relació proposada sembla que dóna els valors màxims per al lignit de Fígols i mínims pel de Camps.

Una altra relació amb una ordenació coherent amb l'anterior, que venia sent utilitzada sobretot en mostres madures és :

$$20S/20S+20R (C_{29} \text{ diasterà } \beta\alpha)$$

20S/20S+20R (C <sub>29</sub> diasterà βα)	
FÍGOLS	0,52
UTRILLES	0,48
CAMPS	0,45

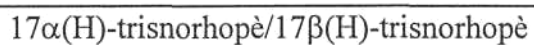
Aquesta relació generalment s'aplica en mostres que estan en la finestra de petroli.

**Hopans/Hopens:** Entre les mostres del grup a (pàgina 44), l'ordre relatiu de maduresa seria: Calaf<Utrilles, Camps<Fígols. El lignit de Calaf podria ser el més immadur donat que els estereoisomers  $\beta\alpha > \alpha\beta$ , però no es pot descartar que sigui degut a les condicions àcides, com s'ha esmentat en l'apartat anterior. Com a més madur seria el de Fígols, ja que el C-22 és molt proper a l'estat d'equilibri ( $\cong 57\%$  22S).

Tenint en compte l'ordre de significació que mostra Ogassa,  $\alpha\beta > \beta\alpha \cong \beta\beta$  i per altra banda 22R>22S, semblaria un lignit immadur. Crec que més aviat sembla corroborar-se la via apuntada en la tesis de *ten Haven (1986)*, que suposa els hopans com a resultat de la hidrogenació dels hopens (descriu en sediments dipositats en condicions hipersalines). Per tant la matèria orgànica es podria haver dipositat en condicions de salinitat i haver-se format els hopens al principi de la diagènesi i posteriorment els hopans per la via proposada, fet que explicaria la igual significació dels derivats saturats i insaturats.

Mequinensa es considera també immadur. Tot i que els 17(21)-hopens predominen sobre els seus homòlegs saturats, els estereoisomers  $\beta\beta$  són gairebé tan significants com els  $\beta\alpha$ , i ambdós més que els  $\alpha\beta$ . En l'altra banda hi hauria Fígols, probablement degut a un ambient de major salinitat es van formar els hopens però en augmentar la maduresa s'han transformat, en major grau que Mequinensa,, en els hopans corresponents. És a dir pot haver-hi interferència entre la contribució de l'ambient salí (probablement en diferent grau) i la maduresa.

Una altra relació utilitzada com indicatiu de maduresa és  $T_s/T_m$  o bé  $T_s/T_s+T_m$  però aquí no té sentit donada l'absència del  $T_s$ . Ja que en aquests lignits la isomerització de la posició podria donar informació sobre la maduresa es proposa una nova relació:



A continuació es donen els valor de la relació proposada:

$17\alpha(\text{H})\text{-trisnorhopè}/17\beta(\text{H})\text{-trisnorhopè}$	
FÍGOLS	$\infty$
MEQUINENSA	$>1$
CAMPS	$>1$
UTRILLES	$\cong 1$
CALAF	$<1$

Aquesta relació semblaria confirmar l'ordre relatiu de maduresa: Fígols>Mequinensa i Camps>Calaf, encara que no es pot descartar l'ambient deposicional com a factor influent. Per una banda en ambients carbonatats dona valors baixos de la relació  $T_s/T_{s+T_m}$  i per altra banda un medi àcid podria contribuir a un augment dels isòmers  $17\beta(\text{H})$ .