

## 4.5 SESQUITERPENOIDES

### 4.5.1 SUMARI

Els sesquiterpenoides més abundants en la geoesfera són el cadalè que deriva del calamanè, el 5,6,7,8-tetrahidrocadalè i el 1,2,3,4-tetrahidrocadalè o calamanè (*Simoneit et al, 1986*) els quals es mostren en la *figura 4.26*.

Número	M	m/z	Biomarcador	Referència
1	208	109,165,95	cadinà	van Aarsen et al., 1992
2	202	159	calamanè	Simoneit i Mazurek, 1982
3	202	187,159	5,6,7,8- tetrahidrocadalè	Simoneit i Mazurek, 1982
4	198	183,168,153	cadalè	Simoneit i Mazurek, 1982

Taula 4.2 Es mostren els pics moleculars dels sesquiterpenoides derivats dels cadinens i cadinenols, així com els fragments més característics

Els sesquiterpenoides bicíclics han estat identificats en carbons, petrolis, torbes, àmbers i reïnes fòssils (*Simoneit, 1986*) i argiles (*Otto et al, 1997*).

Les reïnes de coníferes acostumen a ser els precursors biològics dels sesquiterpenoides tipus cadalè, cadinens i cadinenols (*Conner et al., 1980; Sukh et al, 1989*) però tant els saturats com els aromàtics s'han trobat també en reïnes de dammar com a constituents d'algunes espècies d'angiospermes (*van Aarssen et al., 1990*).

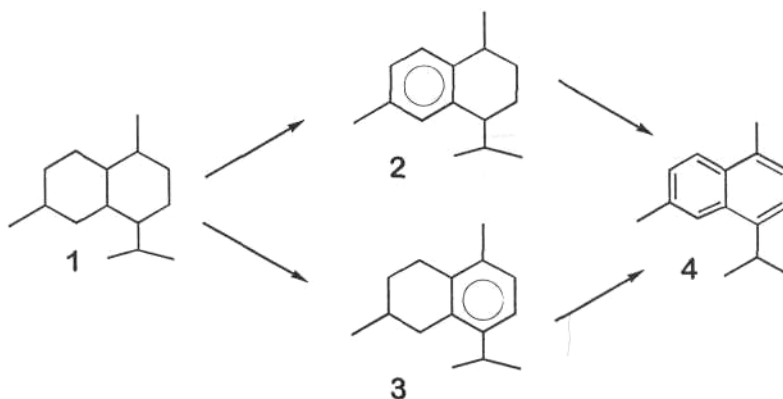


Figura 4.26 Es mostren les estructures corresponents a (1) cadinà (2) calamanè, (3) 5,6,7,8- tetrahidrocadalè i (4) cadalè

També s'ha trobat sesquiterpenoides en organismes marins, especialment en algues (Martin i Darias, 1978).

D'altra banda hi ha sesquiterpenoides amb esquelet tipus drimà tal com es mostra en la figura 4.27a. El drimà és correspon amb el fragment que prové del trencament dels anells **AB** dels triterpens tal com es mostra en la figura 4.27b.

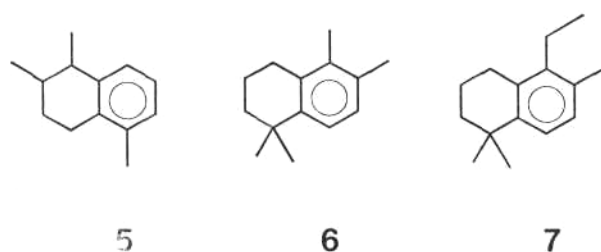


Figura 4.27a Es mostren els sesquiterpenoides  
 (5) 1,2,5-trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftalè  
 (6) 1,1,5,6-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidronaftalè  
 (7) 5-etil-1,1,6-trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftalè

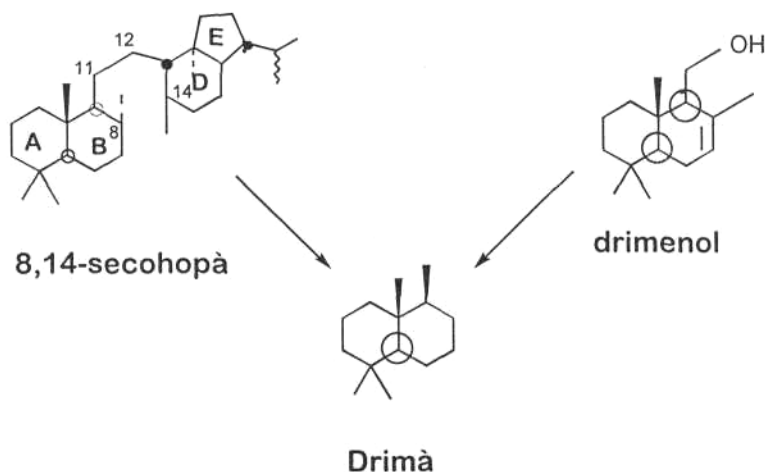


Figura 4.27b Es mostra l'estructura del drimà i els seus probables precursors diagenètics (Killops i Killops, 1993; Rinaldi et al., 1988; Alexander et al., 1984; Brassell, 1985; MacKenzie, 1984).

L'enllaç 8(14) de l'anell C dels triterpens pentacíclics pot trencar-se per catàlisi àcida formant-se el 8,14-secohopà (*Rinaldi et al, 1988*) el qual per trencament de l'enllaç 11(12) pot donar lloc a sesquiterpenoides del tipus drimà (*Alexander et al, 1984; MacKenzie, 1984; Brassell, 1985*) (*figura 4.27b*).

El drimà també pot procedir del drimenol (*Killops i Killops, 1993*).

Uns nous compostos isohexilalquilbenzens i naftalens s'han trobat en petrolis formats a partir d'aportacions, paleoambients i edats diferents (*Ellis et al., 1996*).

Segons aquests autors cal tenir en consideració l'eficiència de l'aromatització versus l'obertura/reorganització de l'anell A, que poden estar influenciades per les condicions de pH/Eh al principi de la diagènesi.

La presència dels isohexilalquilbenzens I i VI s'atribueix a l'aromatització i reorganització dels intermedis bicíclics com ara els drimans obtinguts per aromatització i degradació dels triterpenoides d'origen natural. Però aquests compostos també s'han obtingut en el laboratori per deshidrogenació de diterpenoides amb esquelet tipus labdà d'origen natural. Aquesta via diagenètica es mostra en la *figura 4.28*.

Donat que en petrolis es troben els isohexilalquilnaftalens II, III, IV i V associats a biomarcadors saturats de tipus diterpenoide, característics de plantes superiors, es considera que es formen a partir de precursors d'origen natural com poden ser el filocladà (tetracíclic) o el pimarà (tricíclic). Aquesta via diagenètica es mostra en la *figura 4.29*.

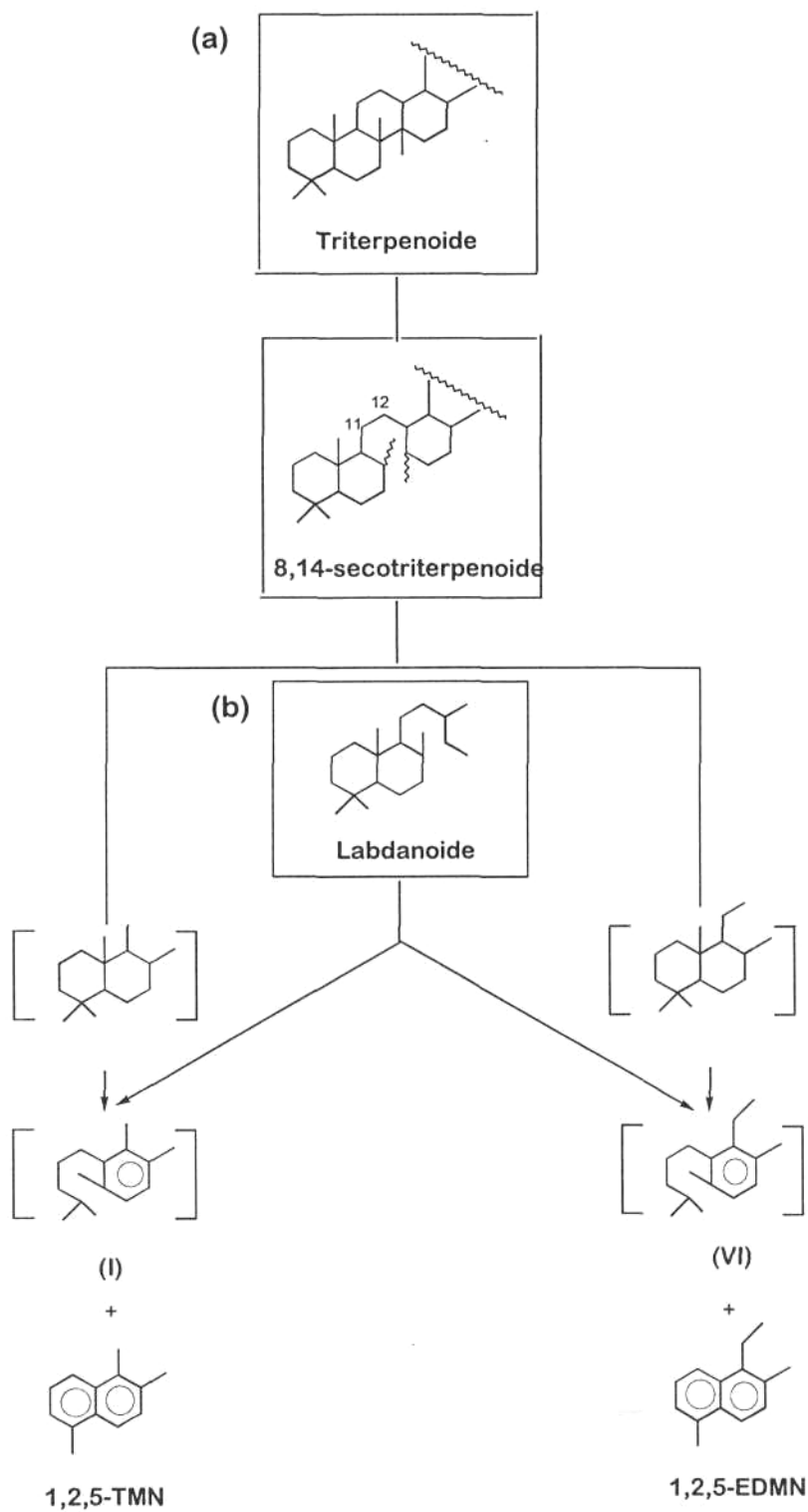


Figura 4.28 Esquema de formació dels isoalquilbenzens i naftalens relacionats a partir dels (a) triterpenoides i (b) labdanoides, precursors d'origen natural (Ellis et al., 1996).



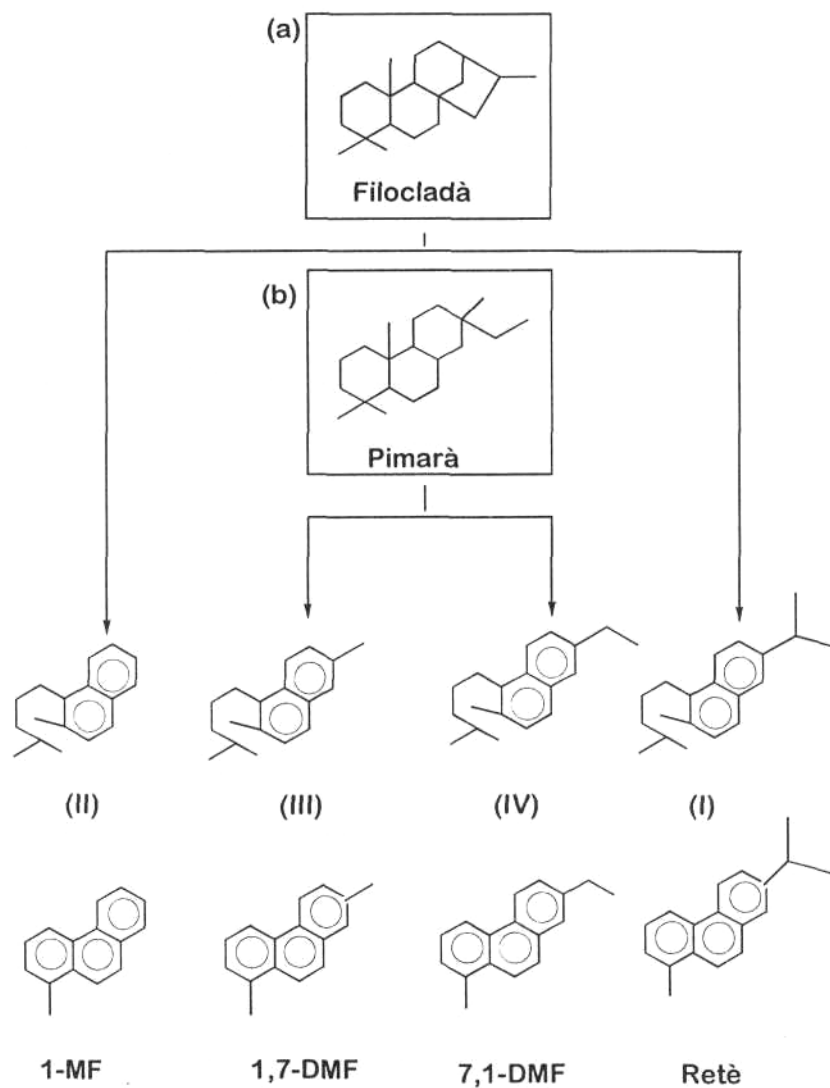


Figura 4.29 Esquema de formació dels isohexilalquilnaftalens i alquilfenantrens relacionats a partir dels precursors (a) filocladans (tetracíclics) i (b) pimarans (tricíclics)

#### 4.5.2 RESULTATS

El cadalè és molt significatiu a Utrilles tot i que no s'hi observen els seus antecessors diagenètics (*figura 4.30*). A Fígols el cadalè també predomina respecte els tetrahidronaftalens, encara que té poca significació.

En contraposició a Calaf i Camps el cadalè és menys significatiu que els seus antecessors tetrahidronaftalens i a Mequinensa no es troba cadalè ni els seus antecessors diagenètics.

Com s'observa en la *figura 4.30* també hi contribueixen els sesquiterpenoides amb esquelet tipus drimà essent l'isomer 1,1,5,6-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidronaftalè (6) el més significatiu en tots els carbons. A Mequinensa són els sesquiterpenoides més significatius encara que hi són poc més que a nivell de traces.

En la *figura 4.31* es mostren els espectres de masses dels sesquiterpenoides més significatius.

En el carbó d'Utrilles es troben els homòlegs isohexilalquilnaftalens (II, III, IV i V) descrits per *Ellis et al. (1996)* essent el (V) el més significatiu tal com es mostra en la *figura 4.32*.

A Fígols s'hi troba l'isohexilalquilbenzè (I) i diversos isòmers dels homòlegs isohexilalquilnaftalens (II, III, IV i V) sense predomini clar de cap homòleg encara que els isòmers descrits per *Ellis et al. (1996)* són els més abundants.

Són poc significatius en la resta de carbons estudiats.

En la *figura 4.33* es mostra l'espectre de l'isohexilalquilbenzè (I) i dels isohexilalquilnaftalens.

### 4.5.3 DISCUSSIÓ

La contribució de coníferes fou sobretot a Utrilles la més significativa.

Degut a la major abundància de cadalè que dels seus homòlegs tetrahidronaftalens a Fígols i Utrilles cal suposar que aquests carbons són més madurs.

A Calaf i Camps, degut a la major abundància d'argiles i el seu caràcter àcid, la seva catàlisi potser afavorí les estructures amb esquelet drimà (5 i 6).

El fet que en els carbons de Fígols i Utrilles, les abundàncies dels compostos diterpenoides de la família del filocladà i pimarà siguin importants, pot estar clarament relacionat amb l'abundància d'aquests isohexilalquilnaftalens, que en el cas de les mostres esmentades aniria associat a un ambient carbonatat.

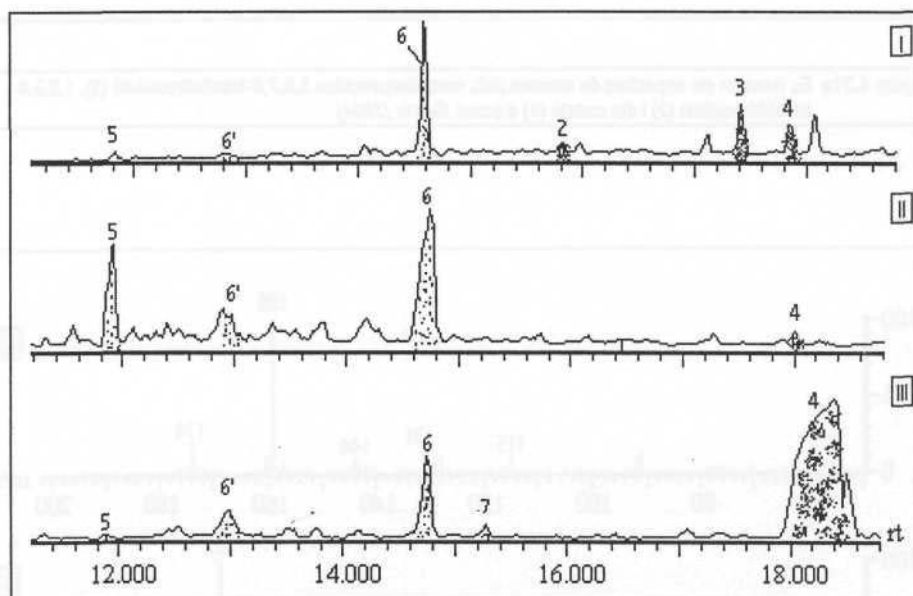


Figura 4.30 Es mostra el fragmentograma  $m/z$  159+173+183 indicatiu de sesquiterpenoides bicíclics corresponents als carbons de (I) Calaf, (II) Camps i (III) Utrilles. Els números es corresponen amb els de la figura 4.26 on els compostos (2) i (3) són tetrahidronaftalens i el (4) el cadalè i amb els de la figura 4.27, (5) 1,2,5-trimetil-tetrahidronaftalè, (6) 1,1,5,6-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidronaftalè, (7) 5-etil-1,1,6-trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftalè. El pic (6') desconegut, mostra els mateixos fragments que el (6).

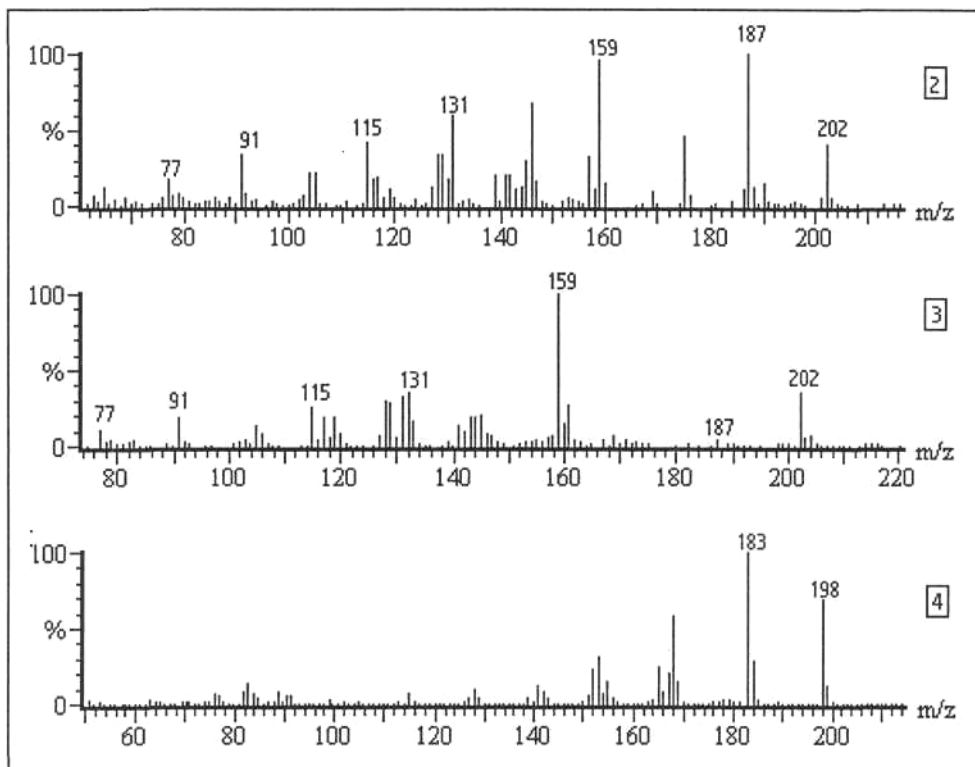


Figura 4.31a Es mostren els espectres de masses dels sesquiterpenoides 5,6,7,8-tetrahidrocadale (3), 1,2,3,4-tetrahidrocadale (2) i del cadale (4) d'acord Garcia (1994).

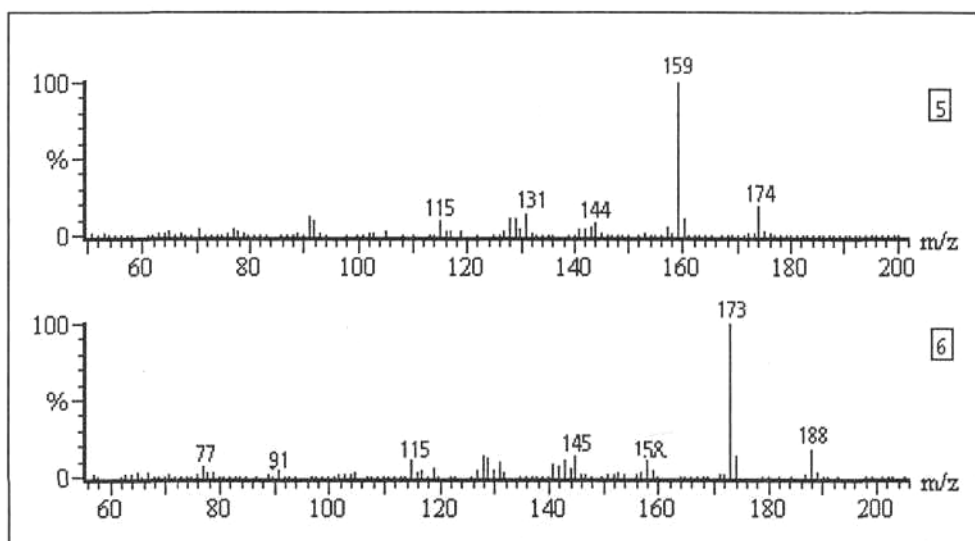


Figura 4.31b Es mostren els espectres de masses del sesquiterpenoides 1,2,5-trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftale (5) i 1,1,5,6-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidronaftale (6) d'acord Garcia (1994).

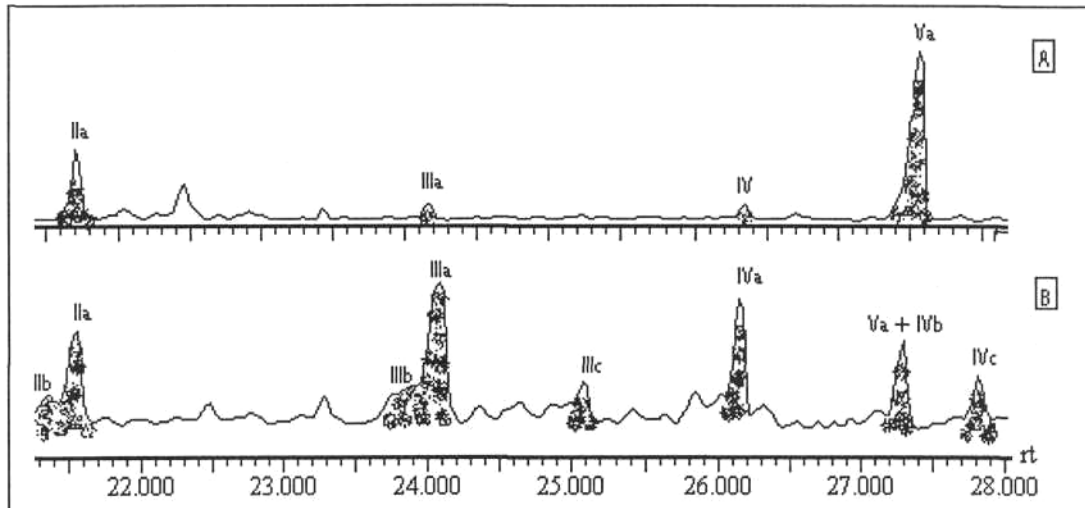
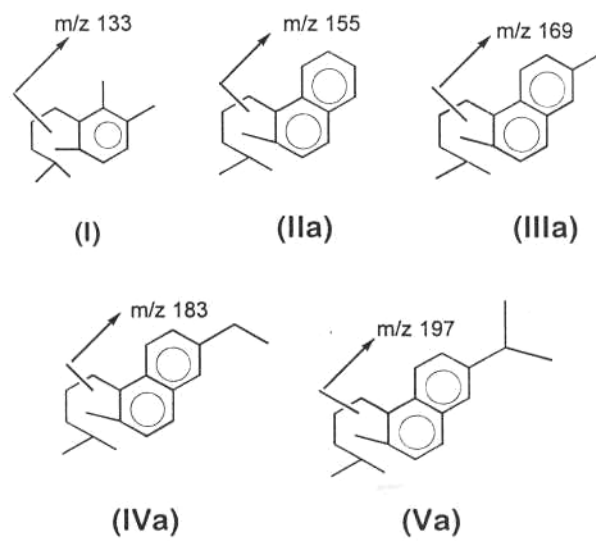


Figura 4.32 Es mostra el fragmentograma sumatori  $m/z$  155+169+183+197 indicatiu de isohexilalquilnaftalens corresponents a (A) Utrilles i (B) Figols.



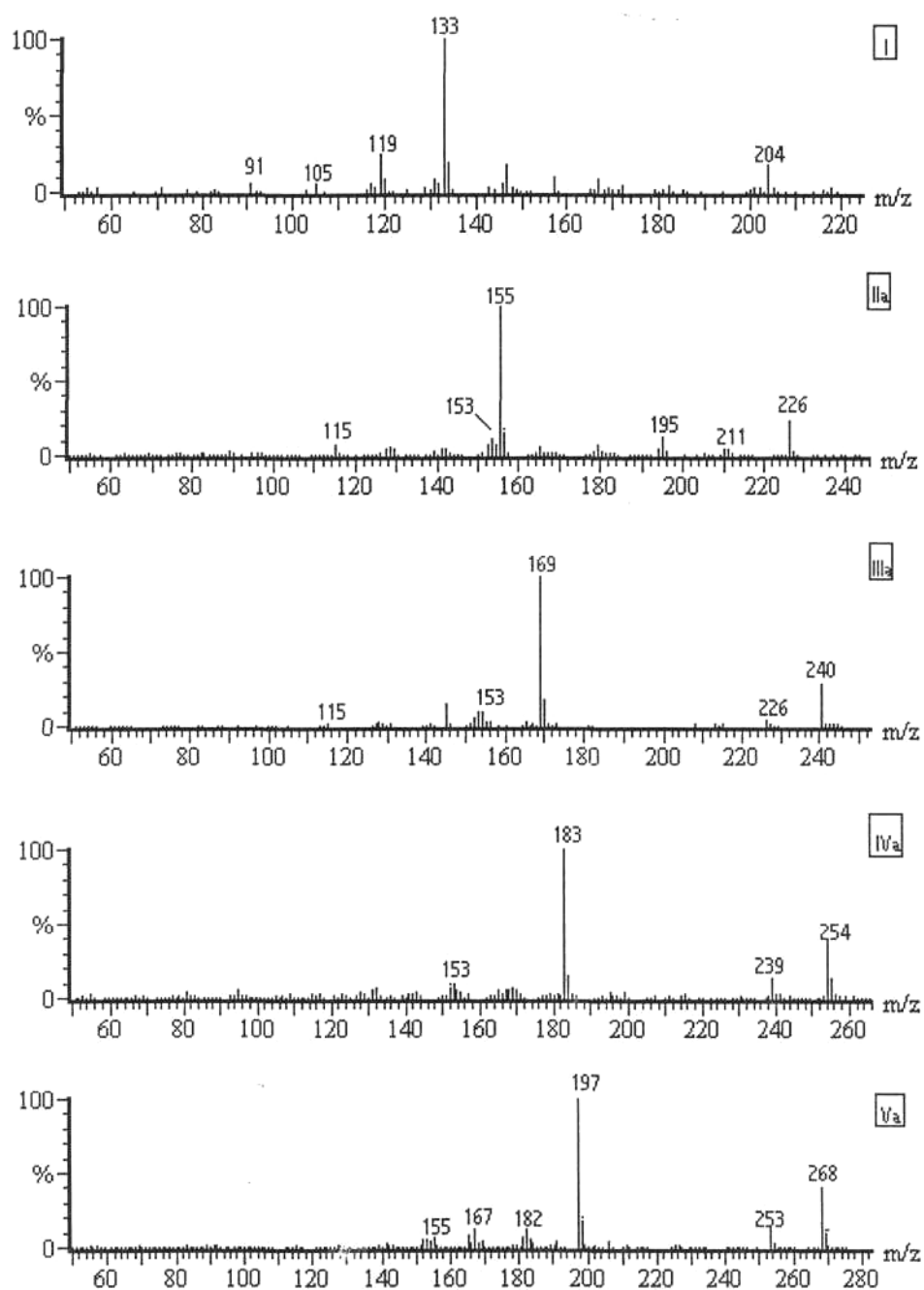


Figura 4.33 Es mostren els espectres de masses corresponents als homòlegs indicats

## 4.6 DITERPENOIDES

### 4.6.1 SUMARI

Els diterpenoides acostumen a ser abundants en els carbons de rang baix (*Alexander et al., 1987*). Els compostos amb esquelet tipus filocladà són uns dels principals components.

El compostos tipus filocladà (I) (*figura 4.34*) es troben en les resines i en teixits de suport de nombroses espècies corresponents a la família de les Podocarpàcies (conífera) (*Alexander et al., 1987*).

També s'han trobat diterpenoides amb esquelet abietà (II) en resines de coníferes i en plantes superiors (*Simoneit et al., 1977; Laflamme i Hites, 1978*). Un altre constituent de coníferes és el pimerà (III) encara que en menor proporció.

Per alteració tèrmica el 16 $\alpha$ (H)-filocladà es transforma en 16 $\beta$ (H)-filocladà (*Noble et al., 1985; Alexander et al., 1987*) aconseguint els valors (0,25-0,30) de la relació 16 $\alpha$ (H)/16 $\beta$ (H) en l'equilibri el qual també l'aconsegueix l'ent-kaurà (*Simoneit, 1986*).

En carbons amb reflectància vitrínica ( $R_0$ ) inferior al 0,6% predomina el 16 $\alpha$ -filocladà.

La isomerització al carboni C-16 en el filocladà es dona en les primeres etapes de maduració de la matèria orgànica, en etapes anteriors a la isomerització dels corresponents esterans i hopans (*Grimalt et al., 1990*), per tant està relacionada amb el grau de carbonització, de manera que en carbons de reflectància vitrínica superior a 0,6% predomina l'isomer 16 $\beta$ (H) mentre que a reflectàncies vitríniques inferiors és l'isomer 16 $\alpha$ (H) el predominant (*Alexander et al., 1987*).

L'aromatització del filocladà (I, diversos isòmers) dóna el retè en els últims estadis d'aromatització tal com es mostra en la *figura 4.34* així com simonelita (7), dehidroabietà (6), abietà i probablement filocladè (3) i isofilocladè (4) llistats en ordre d'aromatització decreixent.

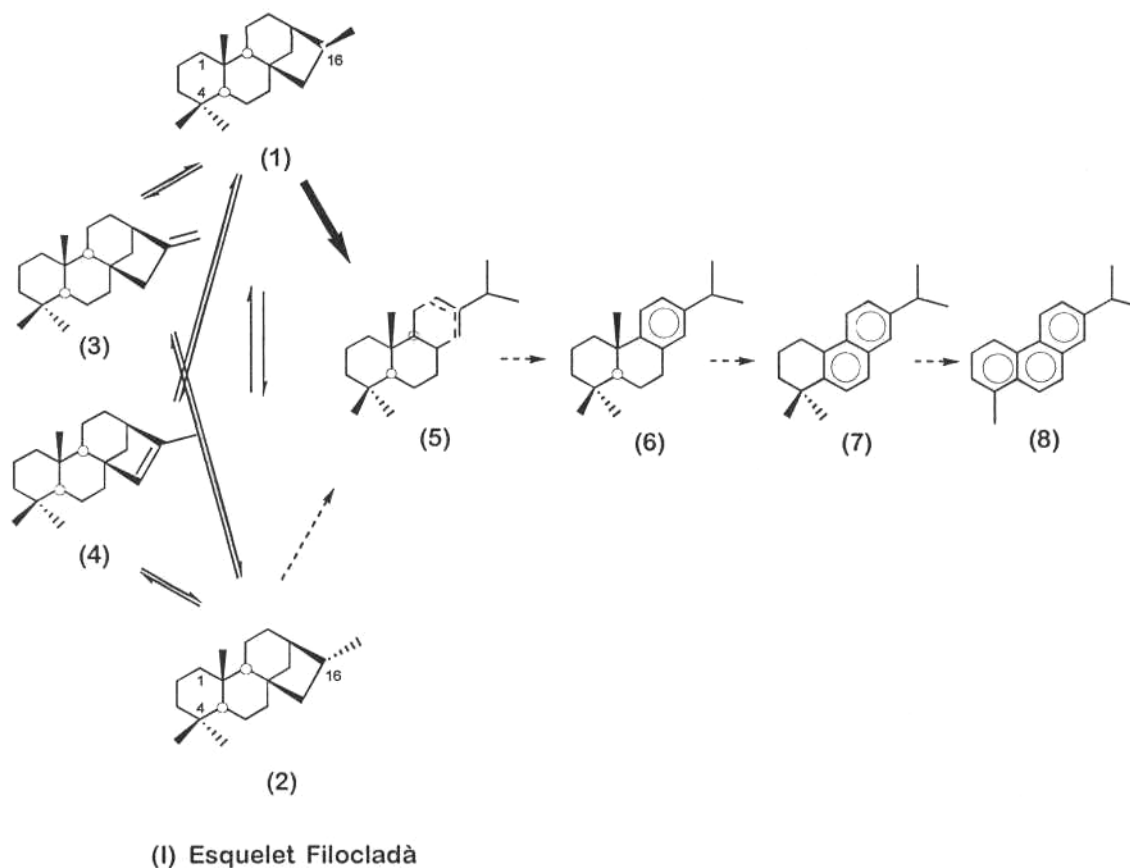


Figura 4.34 Esquema de transformació diagenètica del filocladà (I) (*Grimalt et al., 1990*) a retè (*Alexander et al., 1987*). Els números dels compostos indiquen (1) 16 $\alpha$ (H)-filocladà, (2) 16 $\beta$ (H)-filocladà, (3) filocladè, (4) isofilocladè, (5) abietadiens (6) dehidroabietà, (7) simonelita i (8) retè.

L'estudi de les relacions d'isomerització (RJ) i aromatització (RA) dels filocladans permet diagnosticar l'estadi de diàgenesi (*Grimalt et al., 1990; Alexander et al., 1990*).

La relació d'isomerització (RI) té un valor de 0,72 en l'equilibri (*Noble et al., 1985; Alexander et al., 1987*), calculat a partir de la mescla de filocladans en carbons tal com es mostra a la següent fórmula:



$$RI = \frac{16\beta(H)}{16\alpha(H) + 16\beta(H)}$$

De fet es considera ambdós filocladans (1 i 2) i també els filocladens (3 i 4) com a precursors del reté de manera que hi ha interdependència entre la isomerització i l'aromatització. En l'equilibri (RI=0,7) RA val 0,15 (obtingut a partir de la gràfica *RI vs RA*).

$$RA = \frac{\text{Reté}}{16\alpha(H)\text{-Filocladà} + 16\beta(H)\text{-Filocladà} + \text{reté}}$$

Els compostos amb esquelet abietà produeixen reté en aromatitzar-se durant el procés diagenètic (*Simoneit et al., 1977; Laflamme i Hites, 1978*).

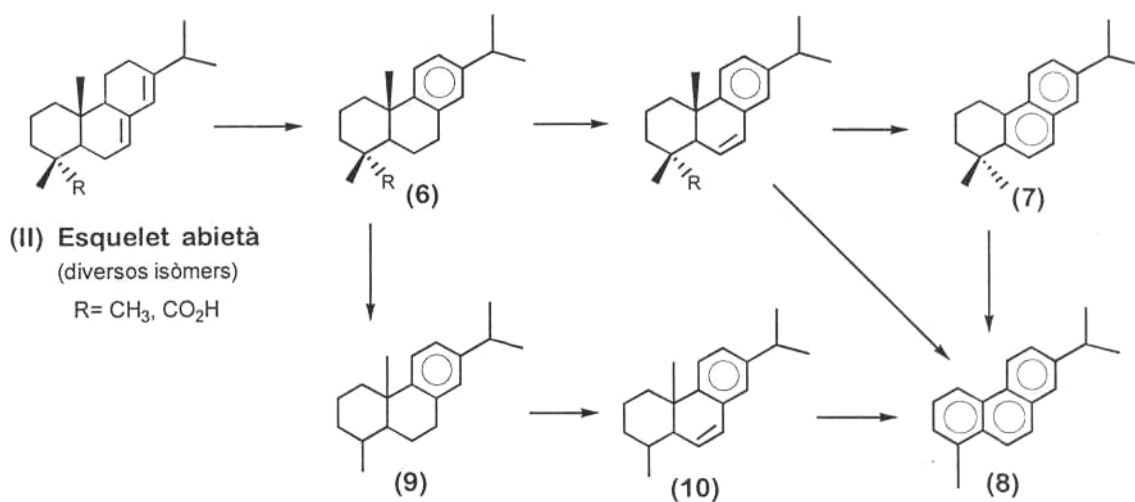


Figura 4.35 Esquema de transformació diagenètica de compostos amb esquelet abietà (II) (*Simoneit et al., 1977*) fins a l'aromatització total. Els números indiquen (6) dehidroabietà, (7) simonelita, (8) reté i (9) norabietatriè.

El pimantrè també es considera un producte diagenètic format a partir de l'àcid pimàric que constitueix les resines del pi. Se li suposa un procés d'aromatització semblant al del retè (*Simoneit et al., 1977*).

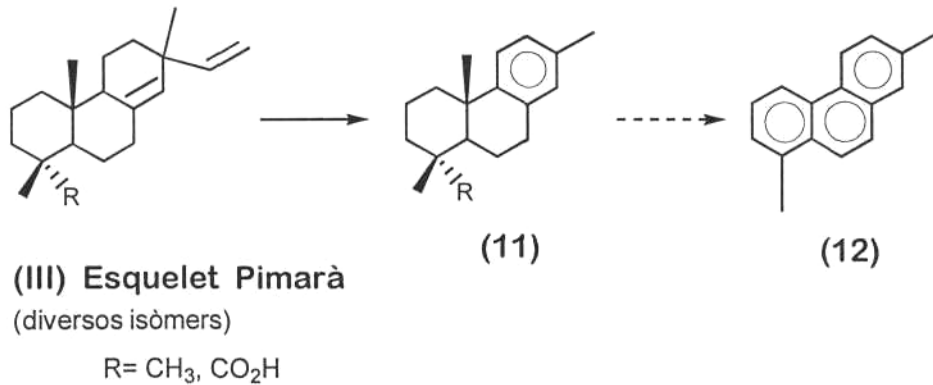


Figura 4.35 Esquema de transformació diagenètica de compostos amb esquelet de pimarà (*Simoneit 1977*) a pimantrè (12) passant pel bisnordehidroabietà (11) entre altres.

De fet hi ha un nombre elevat de diterpenoides procedents sobretot de plantes superiors i especialment coníferes alguns d'ells es mostren en la *figura 4.37*.

L'ent-kaurà i l'ent-beyerà es consideren indicatius de coníferes (*Noble, 1986; Simoneit, 1986; Wang et al., 1990*) i la fichtelita (16) de plantes superiors (*Mackenzie, 1984*) mentre que el kaurà, l'abietà i el pimarà s'han trobat en organismes marins (*Simoneit 1986*).

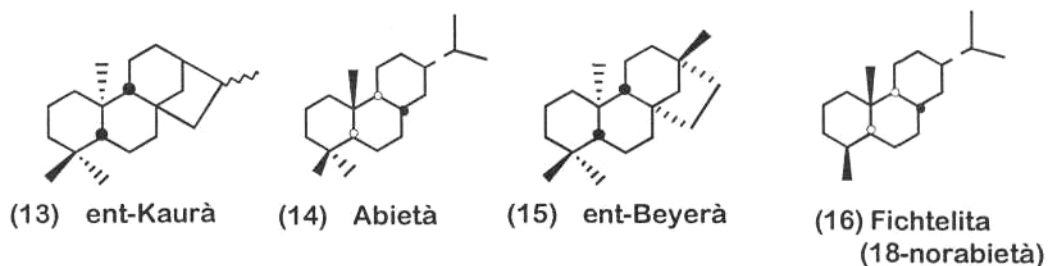


Figura 4.37 Es mostren altres diterpenoides que s'utilitzen com a biomarcadors

En la *taula 4.3* s'hi mostren els fragment que caracteritzen alguns d'aquests diterpenoides.

nº	Nom	m/z	M <sup>+</sup>	Referència
1	16 $\alpha$ (H)-filocladà	259,231,123	274	<i>Noble et al., 1985</i>
2	16 $\beta$ (H)-filocladà	259,231,123	274	<i>Noble et al., 1985</i>
3	filocladè	69	272	<i>Weaver (com. Pers)</i>
4	isofilocladè	120	272	<i>Weaver (com. Pers)</i>
5	abietadiè		272	
6	dehidroabietà	255,173,159	270	<i>Philp, 1985</i>
7	simonelita	237,195,179	252	<i>Philp, 1985</i>
8	retè	219	234	<i>Philp, 1985</i>
9	dehidroabietina	241,159	256	<i>Simoneit, 1977</i>
10	19-norabietà-4,8,11,13-tetraè	239	254	<i>Simoneit, 1982 ?</i>
11	13-metilpodocarpa-8,11,13-triè		242	<i>Grimalt et al., 1988 *</i>
III	sandaracopimaradiè (R=CH <sub>3</sub> )	257,161,105	272	<i>Weaver</i>
12	pimanantrè		206	
13	16 $\beta$ (H)-ent-kaurà	231, 189,123	274	<i>Peters i Moldowan, 1993</i>
14	abietà	233,191,163,123	276	<i>Peters i Moldowan, 1993</i>
15	ent-beyerà	245,233,123	276	<i>Peters i Moldowan, 1993</i>
16	fichtelita	219,109,95,81	262	<i>Peters i Moldowan, 1993</i> <i>Philp, 1985</i>

Taula 4.3 Es mostren els pics moleculars dels principals diterpenoides així com els fragments més característics. (\*assignat temptativament)

#### 4.6.2 RESULTATS

Els diterpenoides es troben significativament en els carbons d'Utrilles i Fígols.

Entre els homòlegs no aromàtics, a Fígols tan sols s'hi troben els filocladans, l'ent-kaurà i l'ent-beyerà a diferència d'Utrilles que hi ha un nombre considerable de diterpenoides, encara que poc abundants. El filocladà i la fichtelita hi contribueixen més que l'abietà i el pimarà entre altres tal com es mostra en la *figura 4.38*.

Mentre que el 16 $\beta$ (H)-filocladà és el més significatiu a Fígols (16 $\alpha$ /16 $\beta$ =0,26; RI=0,78), a Utrilles ho és més el seu isomer 16 $\alpha$ (H)-filocladà (16 $\alpha$ /16 $\beta$ >1; RI $\approx$ 0).

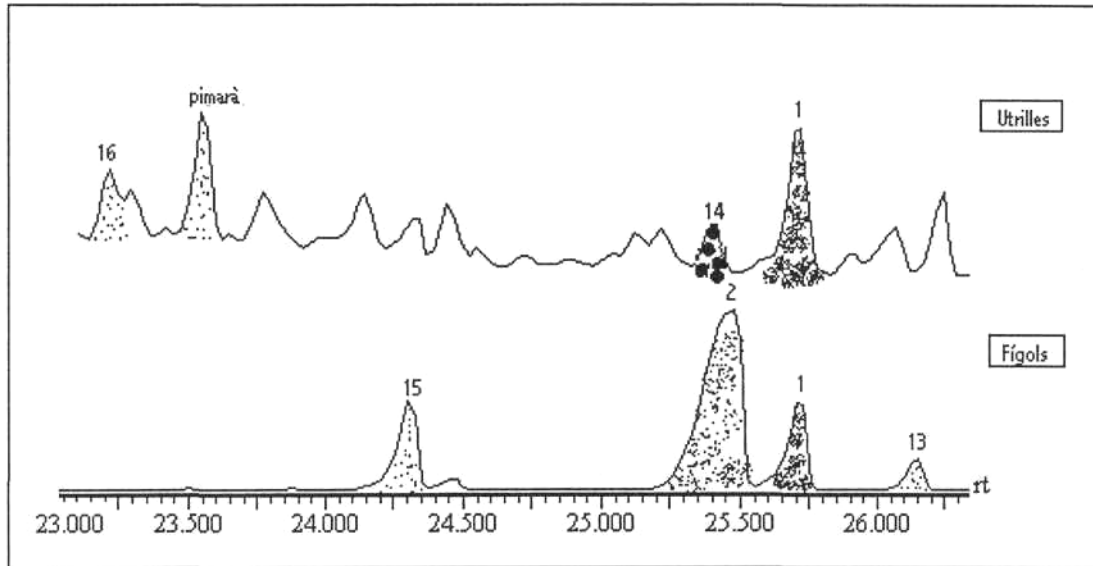


Figura 4.38 Es mostra el fragmentograma m/z 109+123 per les mostres d'Utrilles i Fígols indicatius de diterpenoides. Els números es corresponen amb els indicats en el sumari. El pimarà té l'esquelet tipus III però saturat.

En un estadi d'aromatització més avançat, el diterpenoide monoaromàtic més significatiu en el carbó de Fígols és l'intermedi (10) antecessor del reté (8), encara que s'hi troben diversos isòmers depenen de la posició de l'insaturació tal com es mostra en la *figura 4.39*. En canvi a Utrilles predomina el diterpenoide anomenat dehidroabietà (6). Ambdós diterpenoides són productes diagenètics de l'àcid abiètic, l'espectre dels quals es mostren en la *figura 4.40*.

En la *figura 4.41* s'observa la significació del cadalè en relació als diterpenoides di- i triaromàtics de manera que a Utrilles el cadalè predomina sobre aquests encara que el reté (8) i la simonelita (7) són els més significatius a diferència de Fígols on el reté és poc significatiu, d'altra banda el cadalè i la simonelita (7) són en igual significació i gairebé tant com la norsimonelita. Es pot observar també com el cadalè predomina respecte als diterpenoides en el carbó de Camps, semblant als altres carbons que s'estudien.

### 4.6.3 DISCUSSIÓ

L'abundància del filocladà així com l'ent-beyerà i ent-kaurà indiquen una ***contribució important de coníferes a Fígols***. A Utrilles hi ha també filocladà molt probablement procedent de coníferes així com fichtelita provinent de plantes superiors.

A partir de la relació entre els isòmers del filocladà (RI) se'n dedueix en la gràfica proposada per Alexander et al. (1987) que Fígols té una reflectància vitrínica superior al 0,6% mentre que Utrilles és inferior. Aquestes dades estan en consonància amb el predomini del 19-norabieta-4,8,11,13-tetraè (10) a ***Fígols que correspon a un estadi diagenètic més evolucionat*** que el dehidroabietà (6) que predomina a Utrilles, tot i que les reflectàncies vitríniques mesurades per a aquests carbons no superen mai el valor de 0,5% d'acord amb les dades de *Garcia-Vallès et al. (1994)* i *Querol et al. (1991)*.

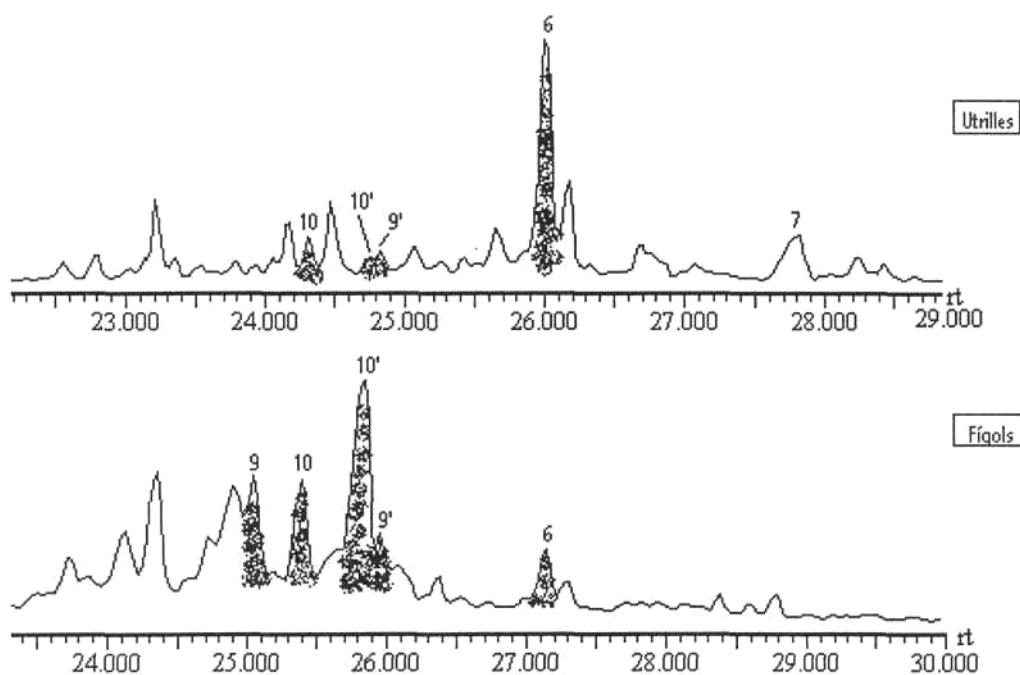


Figura 4.39 Es mostra el fragmentograma sumatori  $m/z$  239+255+241 indicatiu de diterpenoides monoaromàtics. Els números corresponen als assenyalats en el sumatori (6) dehidroabieta, (9) dehidroabietina, (10) 19-norabieta-4,8,11,13-tetraè i el seu isomer (10') on varia la posició de la insaturació.

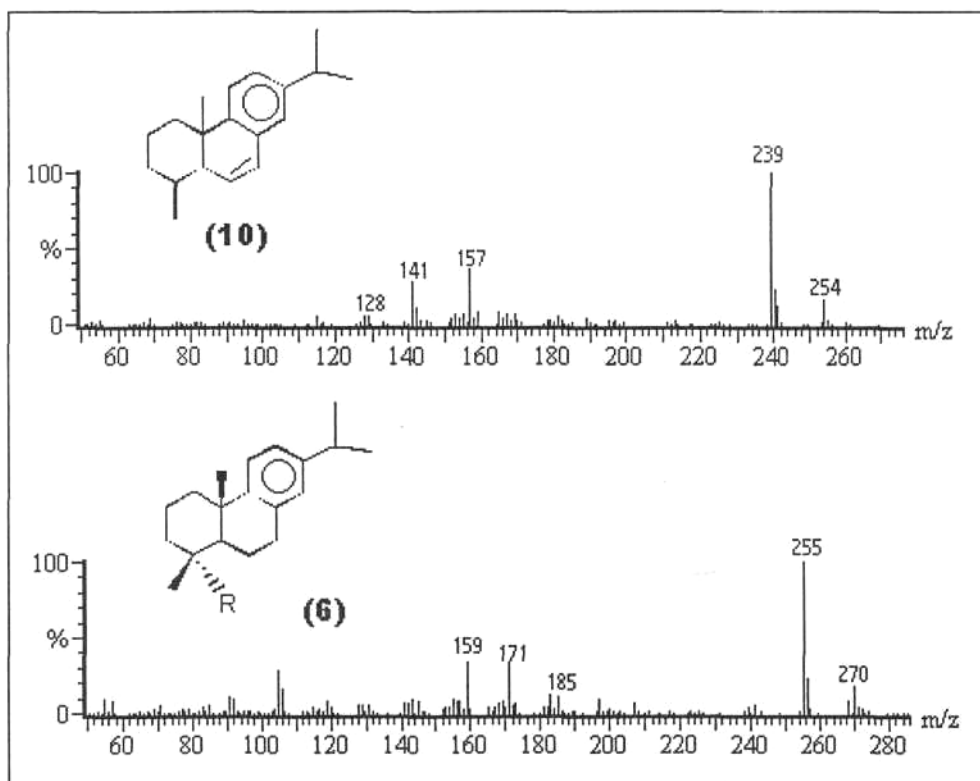


Figura 4.40 Es mostren els espectres de masses d'alguns antecedents diagenètics del retè procedents de l'àcid abiètic. Un d'ells és el dehidroabieta (6) i l'altre el 19-norabieta-4,8,11,13-tetraè (10).

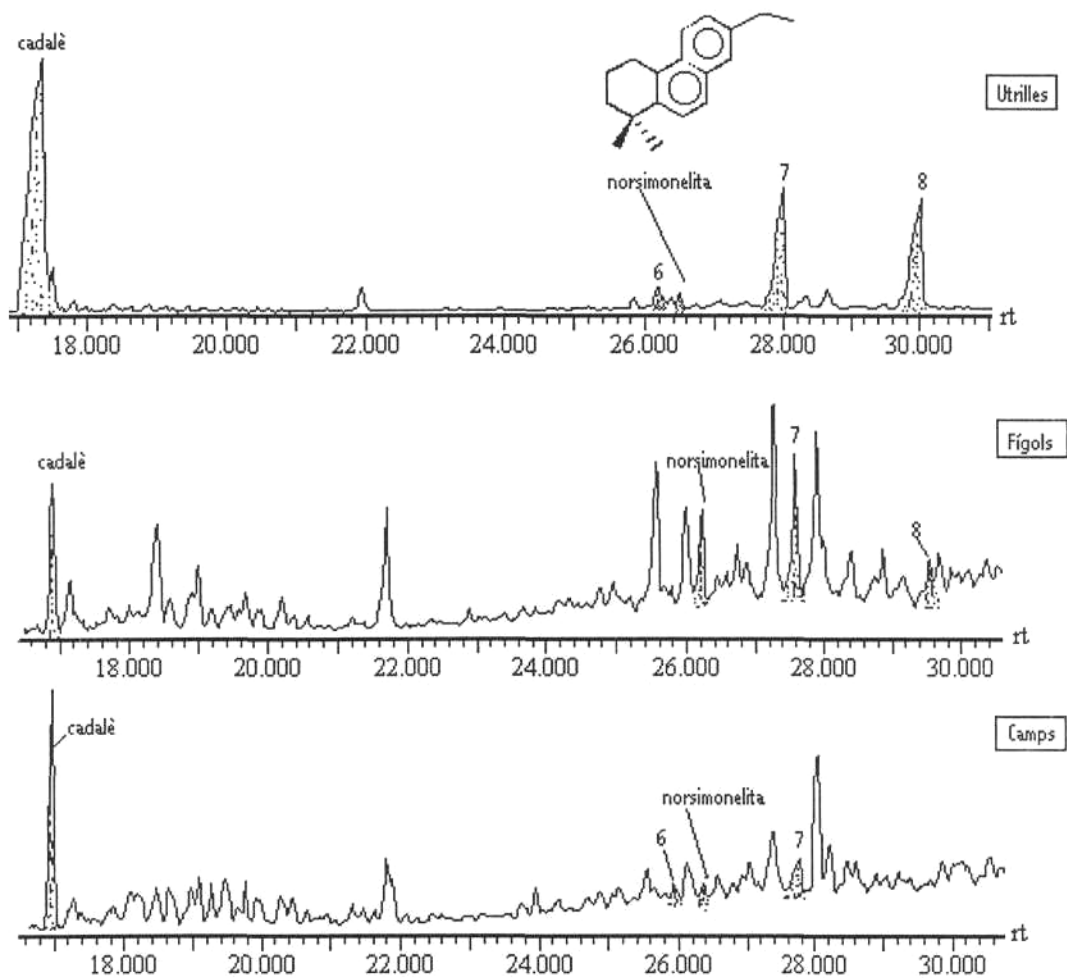


Figura 4.41 Es mostra el fragmentograma sumatori  $m/z$  183+255+223+237+219 indicatiu de diterpenoides aromatitzats en relació al cadalè. Els números corresponen a: (6) dehidroabietà, (7) simonelita i (8) retè.





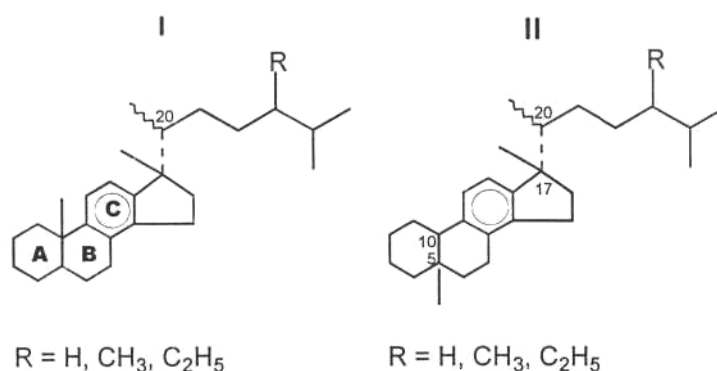
## 4.7 ESTEROIDES AROMÀTICS

### 4.7.1 SUMARI

#### 4.7.1.1 ESTEROIDES MONOAROMÀTICS (EMA)

Els esteroides són biomarcadors àmpliament difosos pel seu potencial com a paràmetre geoquímic (*Tissot et al, 1974*).

Les estructures  $5\beta(\text{H}),10\beta(\text{CH}_3)$ ,  $5\alpha(\text{H}),10\beta(\text{CH}_3)$  i  $5\beta(\text{CH}_3),10\beta(\text{H})$  són les més habituals. A continuació es mostra les estructures dels compostos I (esterans regulars) i II (esterans transposats).



Genèricament els esteroides monoaromàtics (EMA) es caracteritzen a través del fragment  $m/z$  253 i s'utilitzen com a mesura de la història tèrmica de la conca sedimentària (*Mackenzie et al, 1981, 1983*) i els corresponents esteroides triaromàtics (ETA) caracteritzats a través del fragmentograma  $m/z$  231, s'utilitzen en estudis de correlació de petrolis (*Moldowan, 1991*).

Els EMA de cadena curta ( $\text{C}_{21}$  i  $\text{C}_{22}$ ;  $\text{R}=\text{H}$  i  $\text{R}=\text{CH}_3$  respectivament) solen ser els més significatius en mostres madures (*Hussler., 1984; Restle, 1983*), d'altra banda també s'han trobat en concentracions altes en algunes mostres immadures (*Haven et al., 1985*) i en

conseqüència no és pot descartar la influència del tipus d'aportació i l'ambient deposicional en la seva distribució.

La utilització del diagrama ternari d'EMA  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  en petrolis com a indicador de la contribució orgànica és poc fiable, ja que aquests varien més que els seus homòlegs saturats (Peters et al., 1989).

El predomini del  $C_{28}$  es dona en petrolis d'origen marí (Moldowan et al., 1985) i el  $C_{29}$  en la contribució terrestre que a més és pobre en  $C_{27}$  i  $C_{28}$  EMA (Peters et al., 1989).

Com a contrapartida, la distribució  $C_{27}$ - $C_{29}$  es considera un paràmetre vàlid en estudis de correlació ja que no canvia significativament en la finestra de petroli (Peters et al., 1989).

De fet les cadenes llargues són més susceptibles del craqueig tèrmic que els de cadena curta, augmentant la significació d'aquests últims amb la maduresa.

En conseqüència la relació  $C_{21}$  i  $C_{22}$  vs  $C_{27}$ - $C_{29}$  s'interpreta en termes de maduresa (Mackenzie et al., 1981).

La disposició dels anells A/B en *cis* en relació amb la *trans*, és a dir l'epimerització al C-5, depèn de la maduresa (Riolo, 1985). S'ha observat disminució del isòmers *trans* en augmentar la maduresa però és difícil mesurar-la ja que hi ha coelucions.

La transformació d'una estructura del tipus (I) a (II) es dona al principi de la *diagènesi* (Riolo et al., 1986).

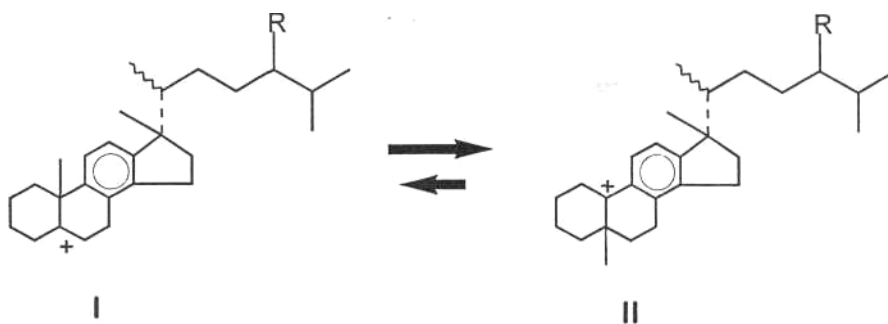


Figura 4.42 Es mostra la transformació d'una estructura tipus (I) a (II) (Riolo et al., 1986)

En la relació “*estructures transposades (II) vs no transposades (I)*” no es pot descartar la influència de l'ambient deposicional ni de la maduresa (*Riolo, 1985; Moldowan i Fago, 1986; Moldowan et al., 1986*) donat que pels homòlegs C<sub>27</sub> es va trobar correlació entre la relació d'EMA C<sub>27</sub> *dia/dia+regular* i els esterans C<sub>27</sub> *dia/dia+regular* (*Moldowan et al., 1986*) i d'altra banda en augmentar la maduresa, les estructures transposades (II) predominen enfront de les no transposades (I).

La contribució del 5β(CH<sub>3</sub>) transosat (II) és variable tant en sediments com en petrolis mentre que el 5α(CH<sub>3</sub>) sembla que va lligada a ambients carbonato-evaporítics (*Riolo et al., 1985; Connanetal, 1986*)

Donat que té un centre quiral a C-20 (20R o 20S), per un nombre de carbonis donat podrien aparèixer múltiples isòmers. També en algunes mostres apareixen els isòmers 20R i 20S 5β(CH<sub>3</sub>)detipus(II).

Cal afegir-hi la possibilitat d'aparèixer doblats segons sigui el programa que s'ha aplicat degut a l'epimerització a C-24 (R i S).

El grau d'epimerització a C-20 en els EMA no dóna informació donat que és inherent a l'aromatització.

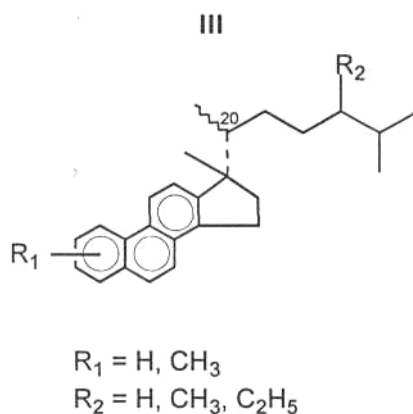
El fragmentograma *m/z* 239 presumiblement atribuïble a EMA desmetilats o bé esterans transposats tipus antraesteroides, s'utilitza en estudis de correlació "petroli-roca mare" i "petroli-petroli" (*Seifert i Moldowan, 1978; Seifert et al., 1980*), encara que no està resolt ja que hi ha molts pics amb estructura desconeguda.

Ara com ara el fragmentograma *m/z* 267 té poca aplicació ja que com l'anterior se'n desconeixen les estructures però probablement es tracta de metilderivats (2, 3 i/o 4-MEMA).

#### 4.7.1.2 ESTEROIDES TRIAROMÀTICS (ETA)

En petrolis, és més fiable la quantificació d'ETA de cadena curta que de cadena llarga (*Riolo et al., 1986*).

Els esteroides triaromàtics (ETA) s'han utilitzat per reflectir la litologia, les aportacions de matèria orgànica o el paleoambient en petrolis, els quals mostren menys variacions que els homòlegs monoaromàtics (EMA), sobretot els desmetilats caracteritzats pel fragment  $m/z$  231.



En estudis de maduresa s'utilitza la relació entre cadenes curtes ( $\text{C}_{20}\text{-C}_{22}$ ) “C-monoaromàtics vs homòlegs de cadena llarga” ( $\text{C}_{26}\text{-C}_{29}$ ) EMA i ETA.

Les reaccions d'aromatització podrien ser accelerades o induïdes per la presència de sofre en el medi (*Schmid, 1986*).

#### 4.7.2 RESULTATS

L'elucidació de les estructures dels components aromàtics s'ha fet en base a *Riolo et al. (1986)* i *Moldowan i Fago (1986)*.

Tal com es mostra en la *figura 4.43*, en tots els carbonis hi ha predomini dels homòlegs de cadena llarga sobre els  $\text{C}_{21}\text{-C}_{22}$ .

D'una banda la disminució dels pics 5,9,13,16 podria indicar l'augment de maduresa, però no es descarta la interferència de l'ambient deposicional que se suposa indicatiu de carbonats l'augment de 9,13,16 i d'anhidrites (argiles) l'augment dels pics 11,12 i 15.

En conseqüència les distribucions d'EMA podria reflectir l'ordre de maduresa següent:

*Figols > Calaf i Camps > Utrilles i Mequinensa*

Caldria esperar un considerable augment relatiu dels pics 11, 12 i 15 a Calaf basat en el predomini dels diasterans sobre els esterans/-ens, però no és així.

Com a contrapartida sobresurt el predomini del pic 16 (C<sub>29</sub>, I) a Mequinensa que presumiblement es podria atribuir a l'ambient carbonatat així com a la immaduresa.

En proporcions semblants encara que amb distribucions diferents, apareixen els desmetil-EMA (*m/z* 239, figura 4.44) i els metilderivats dels EMA (*m/z* 267, figura 4.45).

pic	nº carbonis	estructura	isomeria
1	C <sub>27</sub>	I	5β(H),10β(CH <sub>3</sub> ) 20S
2	C <sub>27</sub>	II	5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H) 20S
3	C <sub>27</sub>	II	5α(CH <sub>3</sub> ),10α(H) 20S
4	C <sub>27</sub>	I	5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )
		II	5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)
5	C <sub>27</sub>	I	5α(H),10β(CH <sub>3</sub> ) 20S
6	C <sub>28</sub>	I	5β(H),10β(CH <sub>3</sub> ) 20S
7	C <sub>27</sub>	II	5α(CH <sub>3</sub> ),10α(H)
	C <sub>28</sub>	II	5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H) 20S
8	C <sub>28</sub>	II	5α(CH <sub>3</sub> ),10α(H) 20S
9	C <sub>27</sub>	I	5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )
	C <sub>28</sub>	I	5α(H),10β(CH <sub>3</sub> ) 20S
10	C <sub>28</sub>	I	5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )
	C <sub>28</sub>	II	5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)
	C <sub>29</sub>	I	5β(H),10β(CH <sub>3</sub> ) 20S
	C <sub>29</sub>	II	5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H) 20S
11	C <sub>28</sub>	II	5α(CH <sub>3</sub> ),10α(H)
12	C <sub>29</sub>	II	5α(CH <sub>3</sub> ),10α(H) 20S
13	C <sub>29</sub>	I	5α(H),10β(CH <sub>3</sub> ) 20S
14	C <sub>28</sub>	I	5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )
	C <sub>29</sub>	I	5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )
		II	5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)
15	C <sub>29</sub>	II	5α(CH <sub>3</sub> ),10α(H)
16	C <sub>29</sub>	I	5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )

Taula 4.4 Es mostra el tipus d'estructura així com la isomeria i el nombre de carbonis dels compostos que elueixen en cadascun dels pics

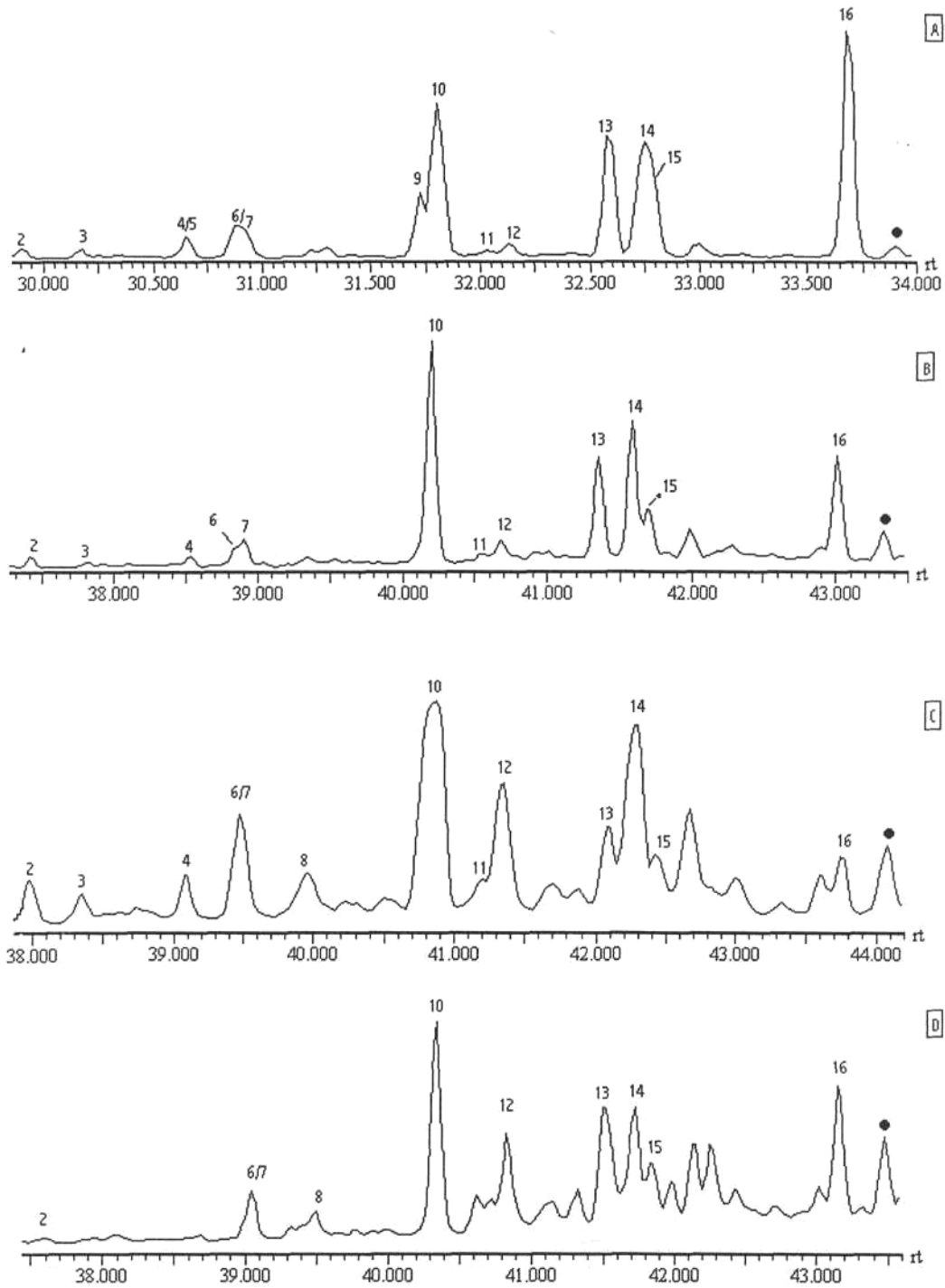


Figura 4.43 Es mostra el fragmentograma  $m/z$  253 indicatiu d'EMA corresponents als carbons (A) Mequinensa, (B) Calaf, (C) Figols i (D) Utrilles. Els números que hi ha sobre els pics es mostren a la taula 4.4.

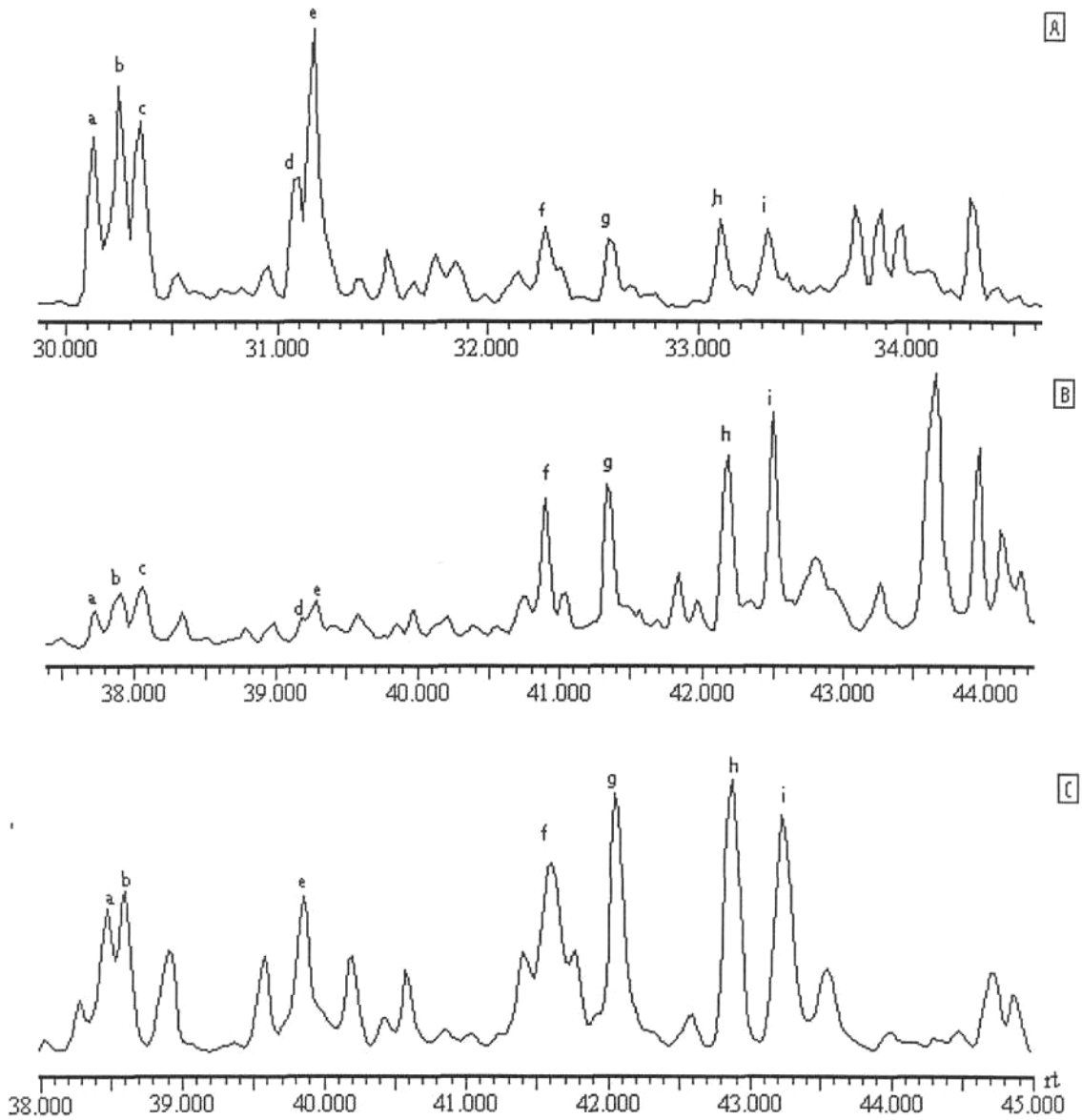


Figura 4.44 Es mostra el fragmentograma  $m/z$  239 indicatiu de desmetil-EMA corresponents a (A) Mequinensa, (B) Calaf i (C) Figols d'estructura desconeguda.



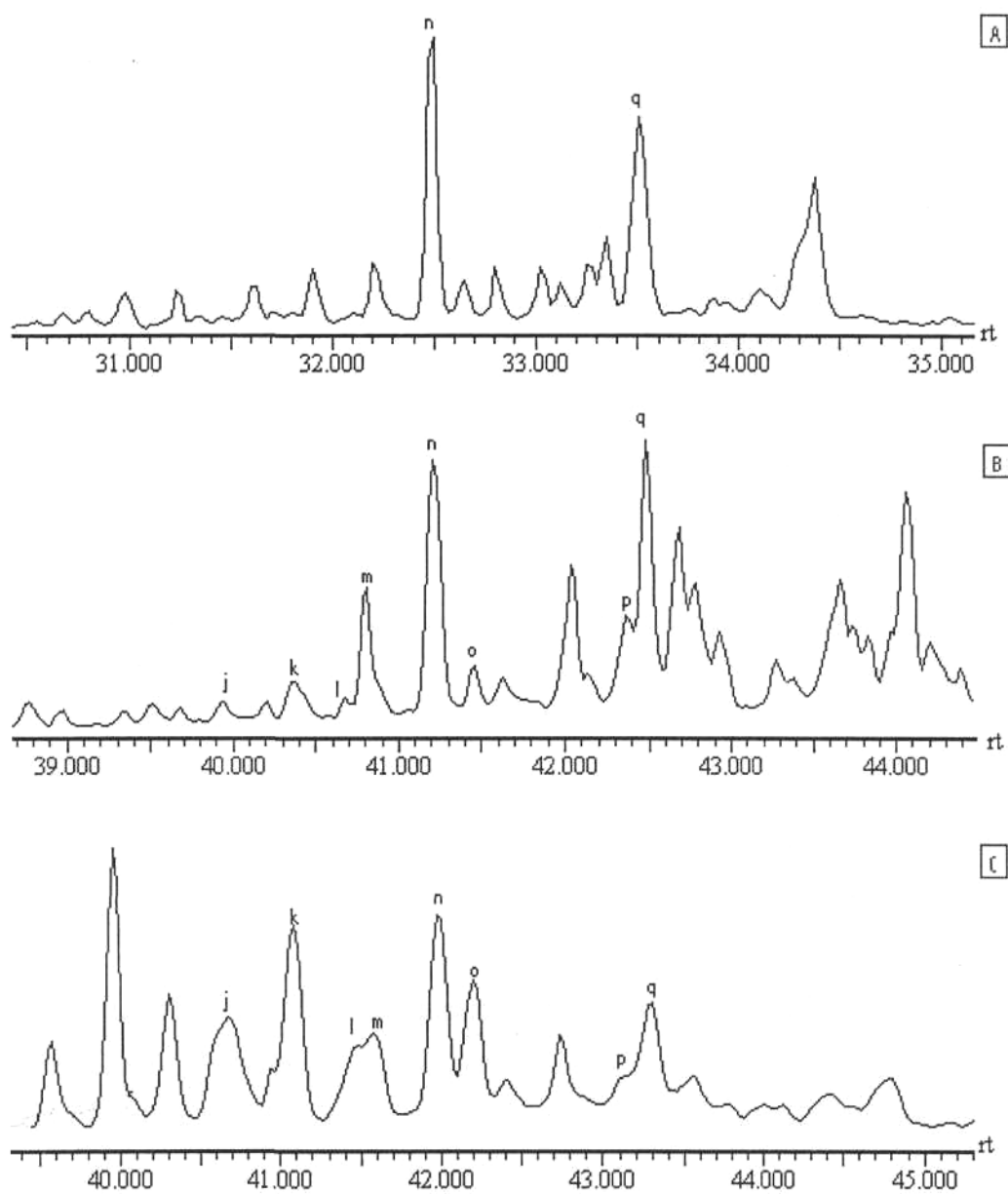


Figura 4. 45 Es mostra el fragmentograma m/z 267 indicatiu de metilderivats dels EMA d'estructura desconeguda, corresponents a (A) Mequinensa, (B) Calaf i (C) Figols.

En els esteroides triaromàtics estudiats a partir del fragment  $m/z$  231 (*figura 4.46a*) cal destacar el predomini dels homòlegs de cadena llarga en tots els lignits i entre aquests el  $C_{28}$  és en general el més significatiu, seguit del  $C_{27}$  en ordre d'importància resultant congruent amb el que caldria esperar (*Riolo et al., 1986*) segons el qual ETA es generen per aromatització i pèrdua d'un grup metil dels EMA.



Ogassa mostra un perfil diferent, tal com es mostra en la *figura 4.46b*, de manera que predominen els isòmers  $17\beta(H)$ .

En la *figura 4.47* es mostra l'espectre de masses de l'homòleg (19)  $17\alpha(H) C_{27}$  (20S) i el seu isomer  $17\beta(H) C_{27}$ .

La família de metilderivats dels ETA podria tenir relació amb els esterols A-metilats (*Riolo et al., 1986*).

Cal destacar la significació dels homòlegs metilderivats caracteritzats per  $m/z$  245, fins i tot en els lignits de Camps i Fígols predominen respecte als no-metilderivats, els quals es mostren en la *figura 4.48a*.

Tal com es mostra *figura 4.48a* hi ha diferències en la distribució dels metilats en les diferents mostres. A Camps el Me- $C_{27}$  és igual d'abundant que el Me- $C_{26}$ , però a Fígols el Me- $C_{27}$  és poc significatiu, fet que possiblement es podria relacionar amb la diferent maduresa.

Ogassa també mostra un perfil diferent de metilderivats dels ETA, on l'homòleg Me- $C_{27}$   $\beta$  és l'isomer més significatiu. Es mostra l'espectre de masses en la *figura 4.48b*.

A Utrilles els metilderivats dels ETA de cadena curta són quantitativament els més importants i els de cadena llarga hi són en relativa menor proporció que a Camps i Fígols.

Els metilderivats dels ETA són poc significatius a Mequinensa amb perfil semblant a Calaf.

### 4.7.3 DISCUSSIÓ

Els C<sub>29</sub> EMA i C<sub>28</sub> ETA són els compostos més abundants més abundants en tots els carbons degut al predomini dels aportos terrestres menys a Utrilles on hi són també abundants els homòlegs C<sub>27</sub> ETA propis d'influència marina.

La interrelació entre el tipus d'aportacions, l'ambient deposicional i la maduresa així com la coelució dels EMA fa que sols es puguin utilitzar en estudis de correlació.

L'abundància de l'isomer 5 $\alpha$ (H)10 $\beta$ (CH<sub>3</sub>) EMA (16) a Mequinensa, en relació als isòmers 5 $\beta$ (H)10 $\beta$ (CH<sub>3</sub>) + 5 $\beta$ (CH<sub>3</sub>)10 $\beta$ (H) que coelueixen (10), podria estar relacionada amb l'ambient carbonato-evaporític (*Riolo et al., 1985; Connan et al., 1986*) però cal continuar-ne l'estudi en altres lignits.

La poca significació dels ETA a *Mequinensa* és congruent amb la *baixa maduresa* d'aquest carbó.

En els lignits com a *carbons immadurs* que són, *predominen els EMA i ETA* de cadena llarga (*Mackenzie et al., 1981*).

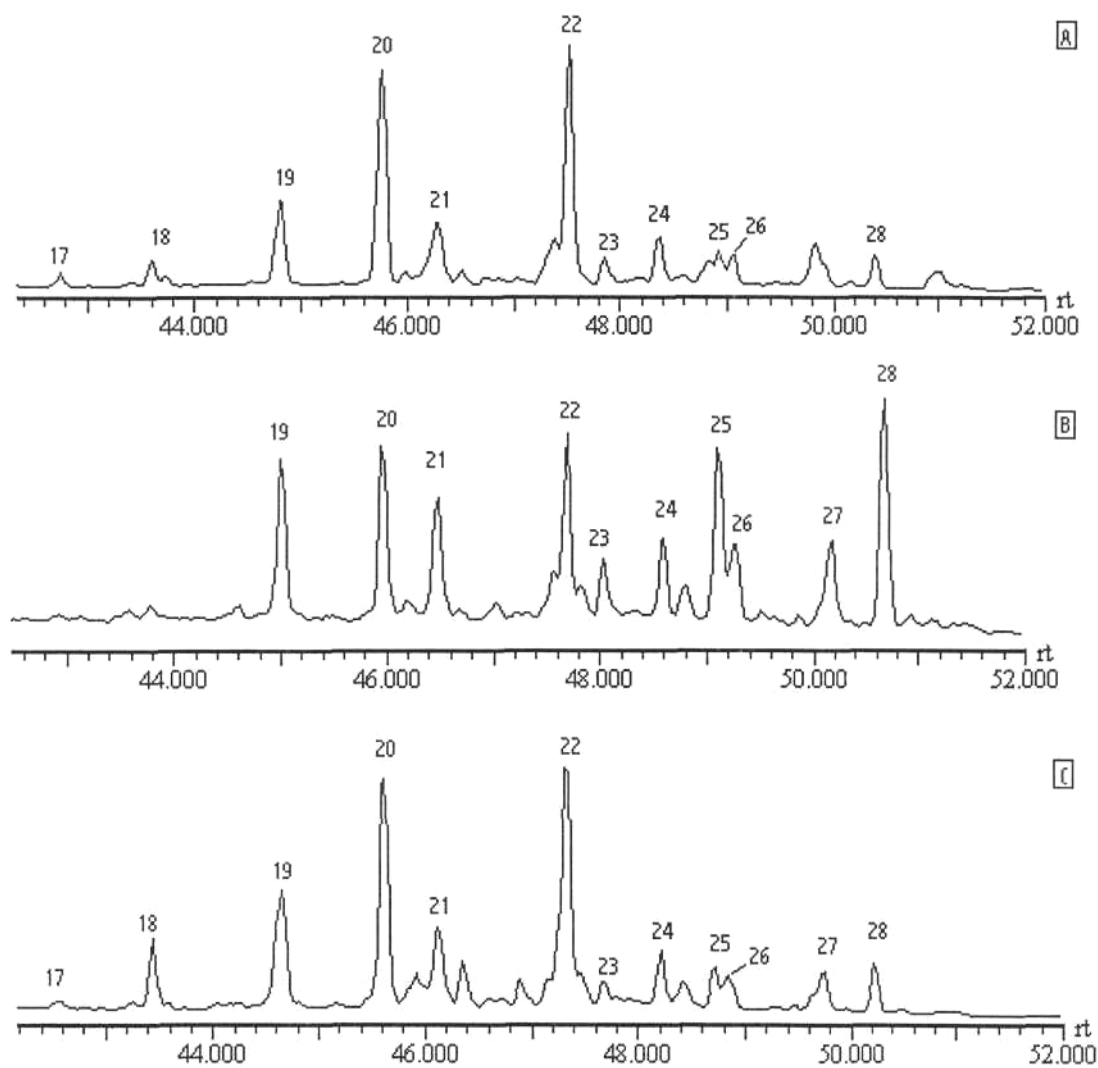


Figura 4. 46a Es mostra el fragmentograma  $m/z$  231 indicatiu de ETA (estructura III,  $R_1=H$ ) corresponents a (A) Camps, (B) Utrilles i (C) Figols. Els pics assenyalats d'acord *Riolo et al. (1986)* són:

(18) $C_{26}$ (20S)	(21) $C_{27}$ (20R)
(19) $C_{26}$ (20R) + $C_{27}$ (20S)	(22) $C_{28}$ (20R)
(20) $C_{28}$ (20S)	(24) $C_{29}$ (20R)

Els altres pics assenyalats no s'han pogut identificar.

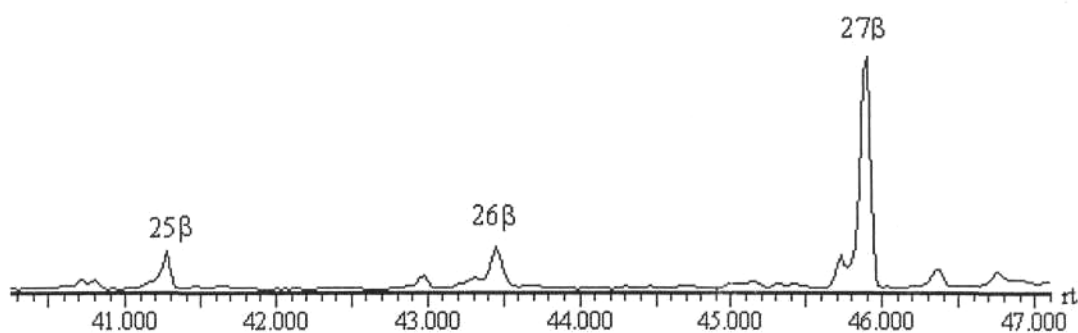


Figura 4.46b Es mostra el fragmentograma  $m/z$  231+232 indicatiu d'ETA (estructura III,  $R_1=H$ ) corresponent a Ogassa

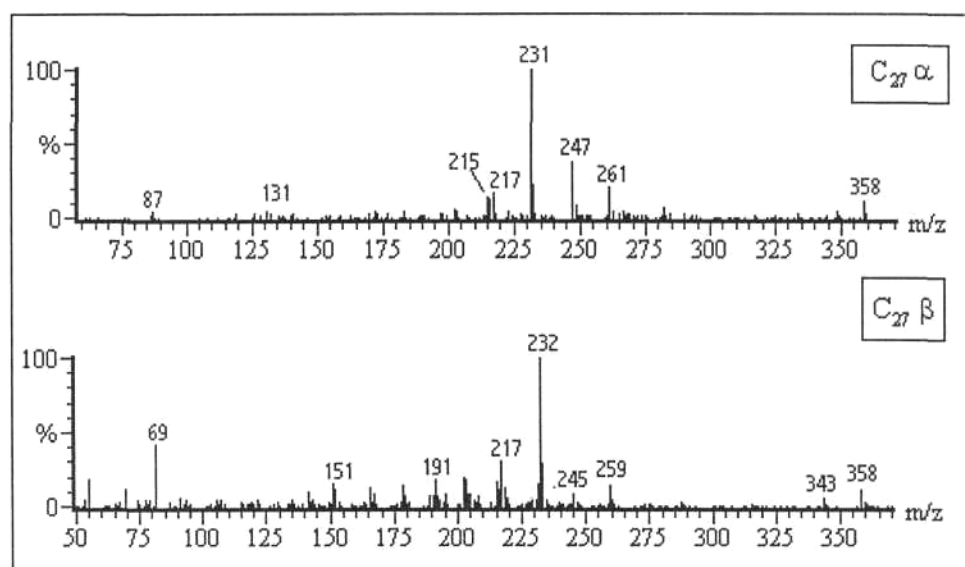


Figura 4.47 Es mostra l'espectre de masses de l'isomer  $C_{27} \alpha$  (20S) ETA que es troba en tots els carbons, assenyalat com (19) en la figura 4.45a, menys a Ogassa on s'hi troba el seu isomer  $C_{27} \beta$ .

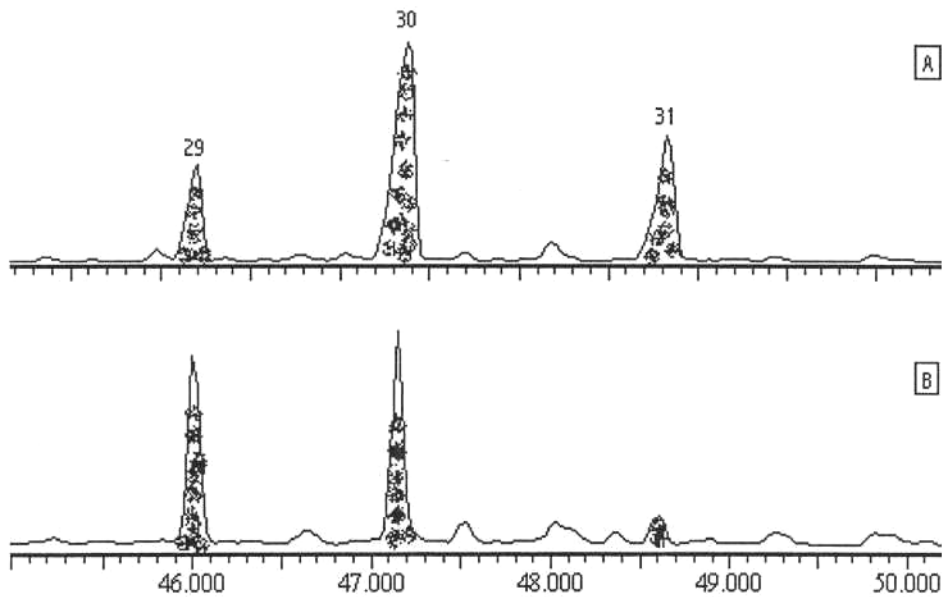


Figura 4.48a Es mostra el fragmentograma  $m/z$  245 indicatiu de metilderivats d'ETA corresponent a (A) Camps i (B) Figols on els pics són (29) Me-C<sub>26</sub> (20S), (30) Me-C<sub>26</sub> (20R) + Me-C<sub>27</sub> (20S) i (31) Me-C<sub>27</sub> (20R).

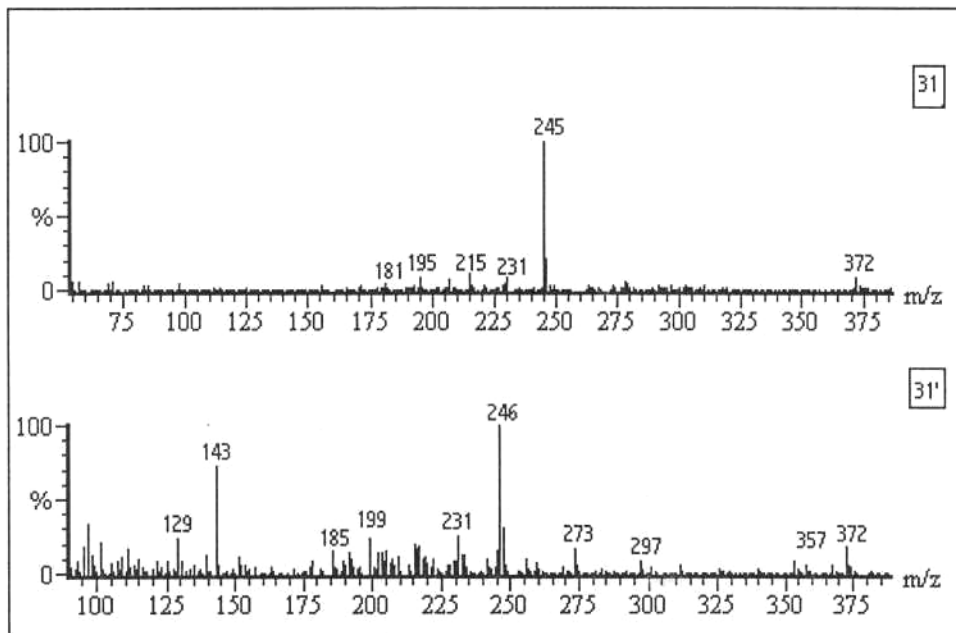


Figura 4. 48b Es mostra l'espectre de masses del Me-C<sub>27</sub> (31) que es troba en la majoria dels carbons i del seu isomer (31') que es troba a Ogassa.

## 4.8 BENZOHOPANS

### 4.8.1 SUMARI

Els benzohopans s'han descrit en sediments, roques sedimentàries i en petrolis (*Hussler et al, 1984*) però és en roques carbonatades o d'origen evaporític on són quantitativament significatius.

Els benzohopans més habituals resulten de la ciclació en la posició 20 (Sèrie A), en el rang C<sub>32</sub>-C<sub>35</sub> caracteritzats pels fragments  $m/z$  191,  $(226+14n)$  i  $(211+14n)$  ( $1 < n < 4$ ).

En algunes mostres s'hi troba una altra família de benzohopans que són el resultat de la ciclació en el C-16 (Sèrie B), en el rang C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> caracteritzats bàsicament pel fragment  $m/z$   $(197+14n)$  així com els fragments  $m/z$   $(158+14n)$  i 191 ( $0 < n < 4$ ).

Ambdues series (A i B) es mostren a la següent figura amb els corresponents trencament obtinguts per espectrometria.

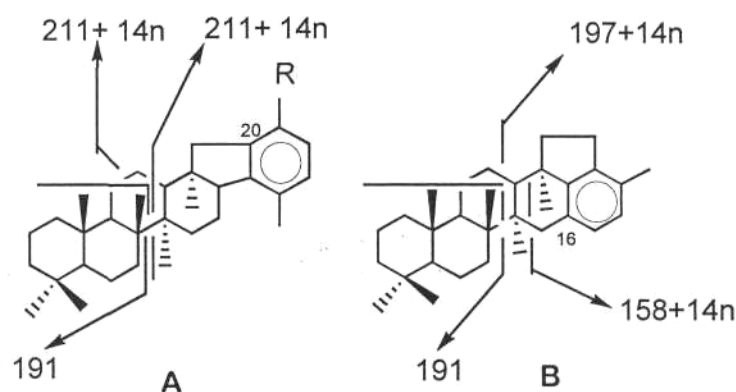


Figura 4.49 Es mostren les estructures dels benzohopans de ciclació en el C-20 (sèrie A) i ciclació en el C-16 (sèrie B)

(2) C<sub>32</sub> R=H (1) C<sub>31</sub>  
 (3) C<sub>33</sub> R=CH<sub>3</sub>  
 (4) C<sub>34</sub> R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 (5) C<sub>35</sub> R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Els metilderivats dels benzohopans descrits en una pissarra bituminosa (Serpiano, McEvoy i Giger, 1986) es formen per ciclació i aromatització dels metilhopans, per tant poden utilitzar-se com biomarcadors indicatius del tipus d'aportació i de l'ambient deposicional esmentats anteriorment.

S'ha descrit els 3-metilhopans en organismes procariotes i en mostres geològiques (Ourrisson *et al.*, 1979; Dastillung *et al.*, 1980) sobretot en mostres carbonatades i en ambients hipersalins.

Els 2 $\beta$ -metilhopans s'han identificat en cianobacteris i en diversos bacteris metilotròfics. Aquests homòlegs són més abundants que els homòlegs 2 $\alpha$  en sediments immadurs. La isomerització 2 $\beta$  a 2 $\alpha$  va lligada a la maduresa de la mostra (Summons *et al.*, 1990).

#### 4.8.2 RESULTATS

En els lignits estudiats, és comú la distribució C<sub>32</sub>-C<sub>35</sub> entre els benzohopans (A) amb predomini de l'homòleg C<sub>32</sub>, a excepció de Mequinensa que és el C<sub>34</sub> el més significatiu tal com es mostra en la *figura 4.50a*.

En totes les mostres s'hi troba l'homòleg C<sub>31</sub> (B) de ciclació a C-16 encara que a nivell de traces. Es mostra l'espectre de masses en la *figura 4.50b*.

És notòria la presència dels homòlegs metilats sobretot en el lignit de Fígols, caracteritzats pel fragment (*m/z* 205) tal com es mostra en la *figura 4.51*. Els més abundants són els 2 $\beta$ -metilbenzohopans en el rang C<sub>32</sub>-C<sub>35</sub>. S'hi observen també els 3-metilbenzohopà C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub> i C<sub>35</sub> a temps de retenció més alts, assignats en funció del paral·lelisme amb els metilhopans descrits per Summons *et al* (1990). Es mostren els espectres de masses dels homòlegs C<sub>34</sub> (C<sub>34</sub> benzohopà junt als 2-metil i 3-metilderivats del C<sub>33</sub> benzohopà) en la *figura 4.52*.



### 4.8.3 DISCUSSIÓ

El predomini de l'homòleg C<sub>34</sub> a *Mequinensa* indica que *l'ambient deposicional fou evaporític*.

Els metilbenzohopans que es descriuen en aquests carbons no es corresponen amb els descrits per *Me Evoy i Giger (1986)* ja que apareixen a diferents temps de retenció respecte el benzohopà corresponent.

El predomini dels 2β-metilbenzohopans pot explicar la baixa maduresa del carbó tot i que a Fígols hi són més abundants.

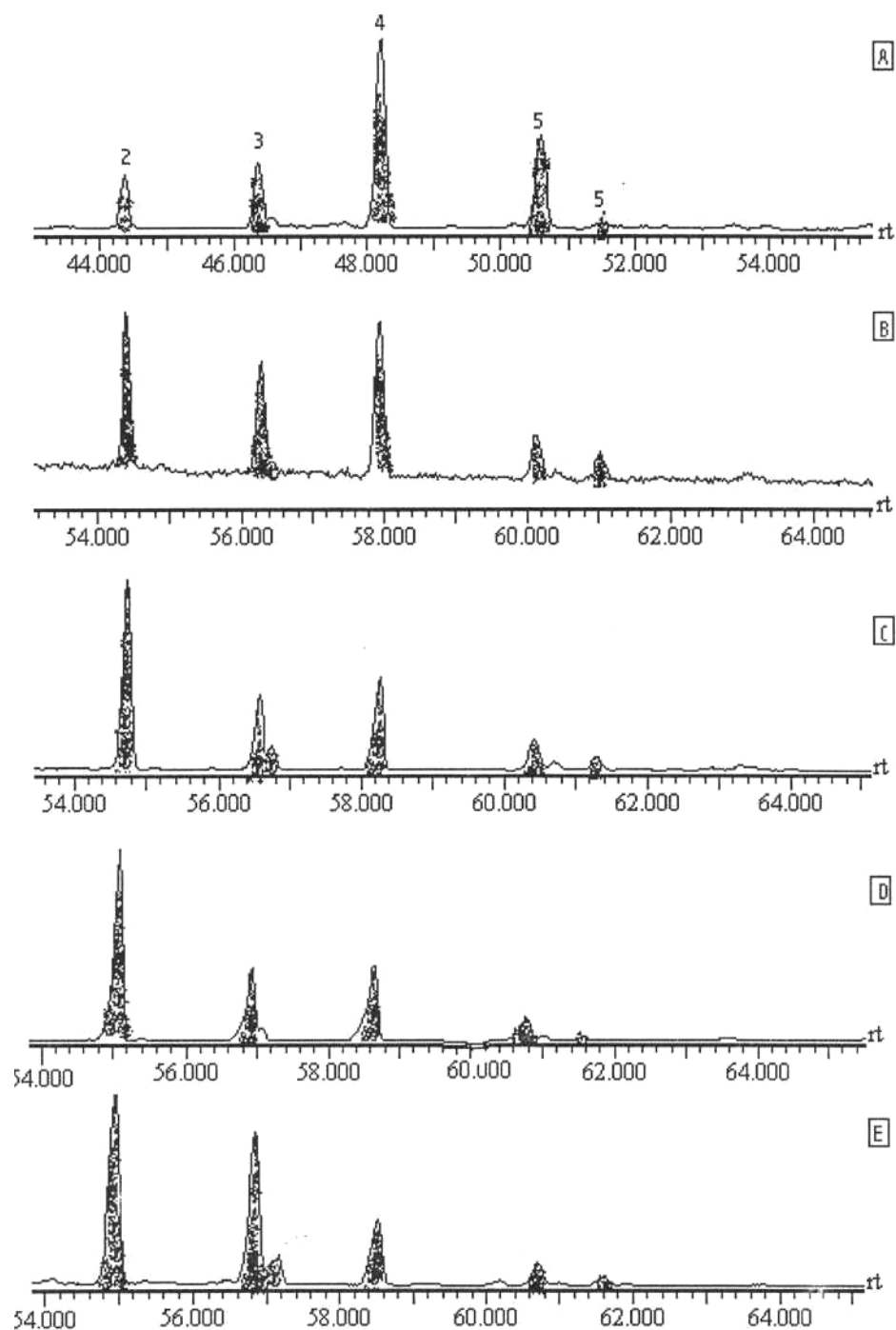


Figura 4. 50a Es mostra el fragmentograma  $m/z$  191 indicatiu de benzohopans corresponents a (A) Mequinensa, (B) Calaf, (C) Camps, (D) Figols i (E) Utrilles. Els números es corresponen amb els assenyalats en les estructures A i B dels benzohopans, representades en la figura 4.49.

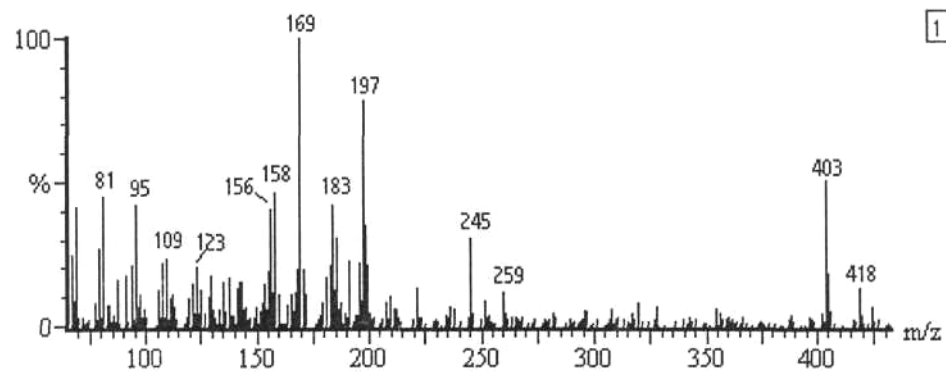


Figura 4.50b Es mostra l'espectre de masses del C<sub>31</sub> benzhopà (sèrie B)

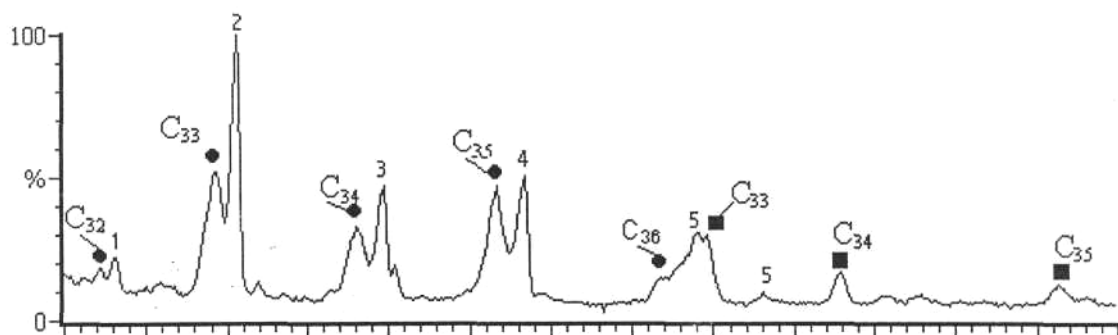


Figura 4. 51 Es mostra el fragmentograma  $m/z$  205 corresponent a Figols. Els números es corresponen amb els assenyalats en les estructures dels benzhopans A i B (figura 4. 49). Els 2-metilbenzhopans (●, 2-Me-C<sub>n</sub>) surten just abans que el benzhopà (C<sub>n</sub>), a diferència dels 3-metilbenzhopans (■, 3-Me-C<sub>n</sub>) que surten a temps de retenció superiors que el corresponen benzhopà.

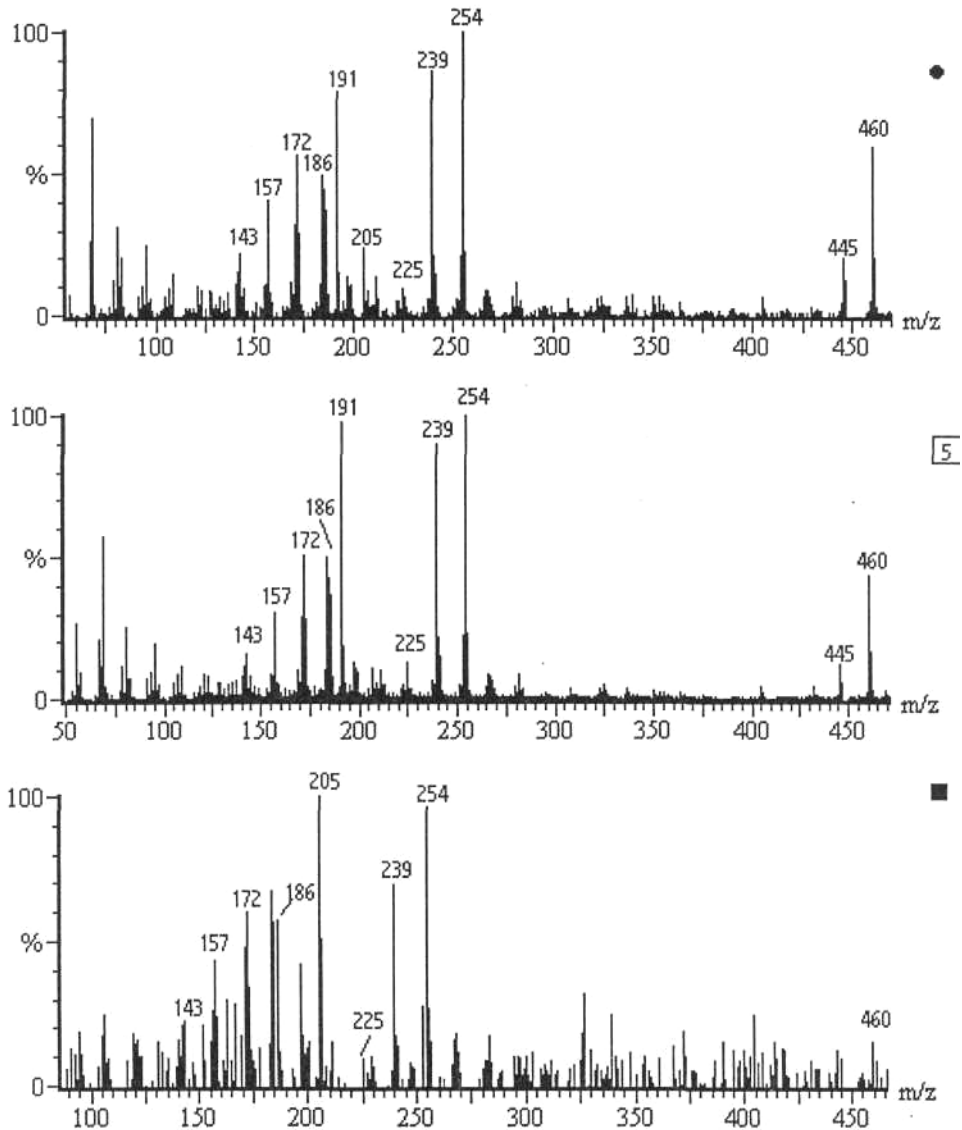


Figura 4.52 Es mostren els espectres de masses dels  $C_{34}$  benzohopans i els metilderivats del  $C_{33}$  [(2-metil (●) i 3-metil (■)].

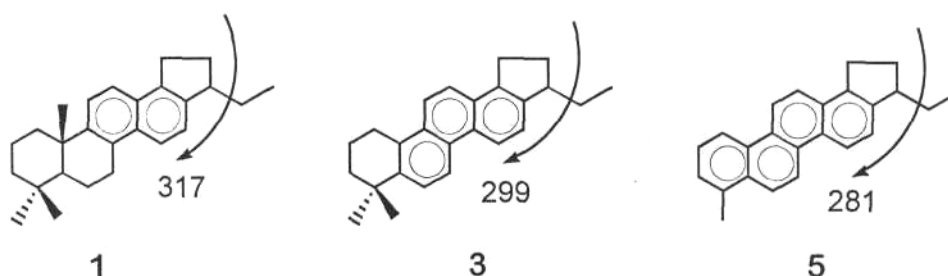
## 4.9 TRITERPENOIDES MONO I POLIAROMÀTICS

### 4.9.1 SUMARI

#### 4.9.1.1 HOPANOIDES

L'aromatització dels hopans comença pel cycle D i avança del cycle D fins a l'A.

En ordre creixent de temps de retenció elueixen l'hopà C,D-diaromàtic seguit de l'hopà B,C,D-triaromàtic i l'hopà A,B,C,D-tetraaromàtic, caracteritzats pels fragments  $m/z$  (346, 317), (328, 299) i (310, 281) respectivament.



Aquests hopanoides amb diferent grau d'aromatització s'han trobat en sediments *recents* (Greiner *et al.*, 1977) i en petrolis immadurs, i per tant associats a l'aromatització dels hopans que es dona en el principi de la diagènesi. D'altra banda hi ha sediments recents on no s'hi han trobat i per tant no necessàriament es formen sempre al principi de la diagènesi (Sinninghe Damsté, 1997).

Recentment s'ha trobat el C<sub>28</sub> 28,30-dinorneohop-13(18)-è que es considera precursor de la sèrie d'hopans aromàtics amb el grup etil a C-21 (Sinninghe Damsté, 1997) tal com es mostra a la figura 4.53.

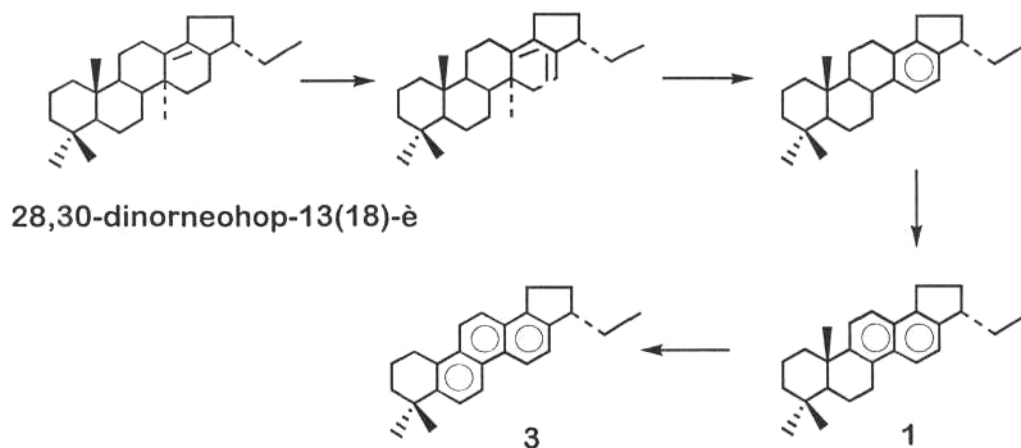


Figura 4.53 Procés de formació d'hopans aromàtics a partir del C<sub>28</sub> neohop-13(18)-è (Sinninghe Damsté, 1997)

#### 4.9.1.2 ALTRES TRITERPENOIDES

S'han trobat triterpenoides policíclics poliaromàtics en sediments recents que reben aportacions terrestres (Laflamme i Hites, 1979) i en carbons de baix rang (Chaffee i Johns, 1983; Hazai et al., 1986).

Aquests compostos a diferència dels hopans, comencen a aromatitzar-se per l'anell A (Wolff et al., 1987), on es troba la funció oxigenada. Posteriorment l'aromatització avança progressivament fins l'anell E. En el procés d'evolució diagenètica hi ha pèrdua de metils i formació d'enllaços dobles.

En el darrer estadi de la diagènesi es troben els picens, derivats totalment aromatitzats, caracteritzats pels fragments  $m/z$  320, 306, 292 i 278 corresponents a trimetilpicè, dimetilpicè, metilpicè i sense cap metil respectivament. Aquest fragment és el pic base alhora que el pic molecular.

### 4.9.2 RESULTATS

Tal com s'observa en la *figura 4.54* l'hopà tetraaromàtic és el més abundant en els carbons de Mequinensa, Fígols i Utrilles mentre que es troben a nivell de traces a Calaf i Camps.

L'hopà B,C-diaromàtic mostra dos pics, probablement isòmers.

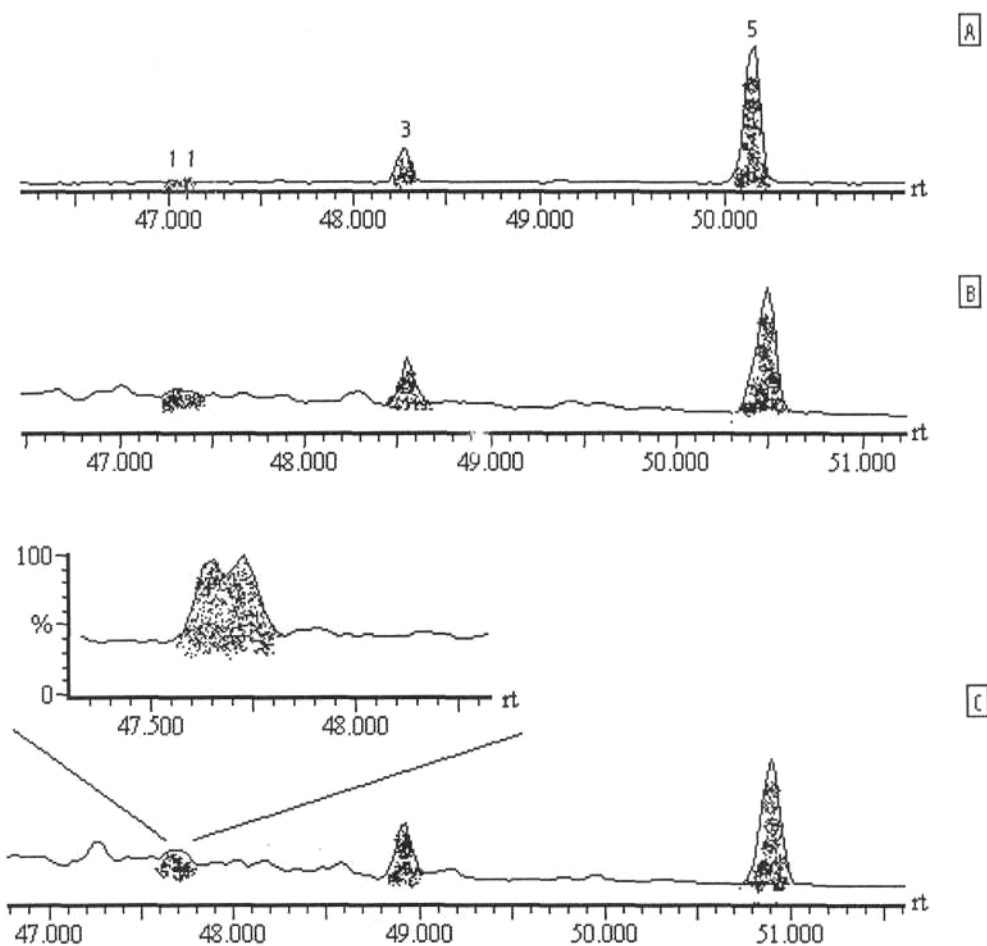


Figura 4.54 Es mostra el fragmentograma sumatori  $m/z$  317+299+281 indicatiu d'hopans poliaromàtics corresponents a (A) Mequinensa, (B) Fígols i (C) Utrilles. La numeració es correspon amb els de les estructures representades en el sumari ((1) hopà C,D-diaromàtic, (3) hopà B,C,D-triaromàtic i (5) hopà A,B,C,D-tetraaromàtic.

En el carbó de Fígols s'hi troben significativament alguns triterpenoides tetraaromàtics tal com s'observa en *la figura 4.55* essent un secohopà (2) el més abundant mentre que a Mequinensa no se'n troben altres que els hopanoides. A Calaf, Camps i Utrilles no són significatius.

Els metilderivats del picè (8 a 11) que es mostren en *la figura 4.56* tan sols es troben a Fígols.

En *la figura 4.57* es mostren els espectres de masses d'alguns triterpenoides.

Cal destacar que a Fígols es troben diversos triterpenoides tetracíclics poliaromàtics, mentre que a Utrilles i Mequinensa semblen més abundants els monoaromàtics però cal aprofundir més per tal de poder-los assignar amb certesa.

### 4.9.3 DISCUSSIÓ

L'abundància dels hopanoides d'alt grau d'aromatització en els carbons de *Fígols i Utrilles* s'atribueix a la *relativa maduresa* d'aquests carbons, mentre que a *Mequinensa fa suposar que és degut a l'ambient deposicional més salí* d'aquesta conca. La gairebé absència d'aquests hopanoides aromàtics a Calaf i Camps, d'ambient deposicional àcid, sembla reforçar-ho.

La contribució d'altres triterpenoides poliaromàtics a *Fígols*, i entre aquests els metilderivats del picè, reforça el *grau elevat de maduresa* d'aquest carbó alhora que suposa una *important contribució terrestre*.



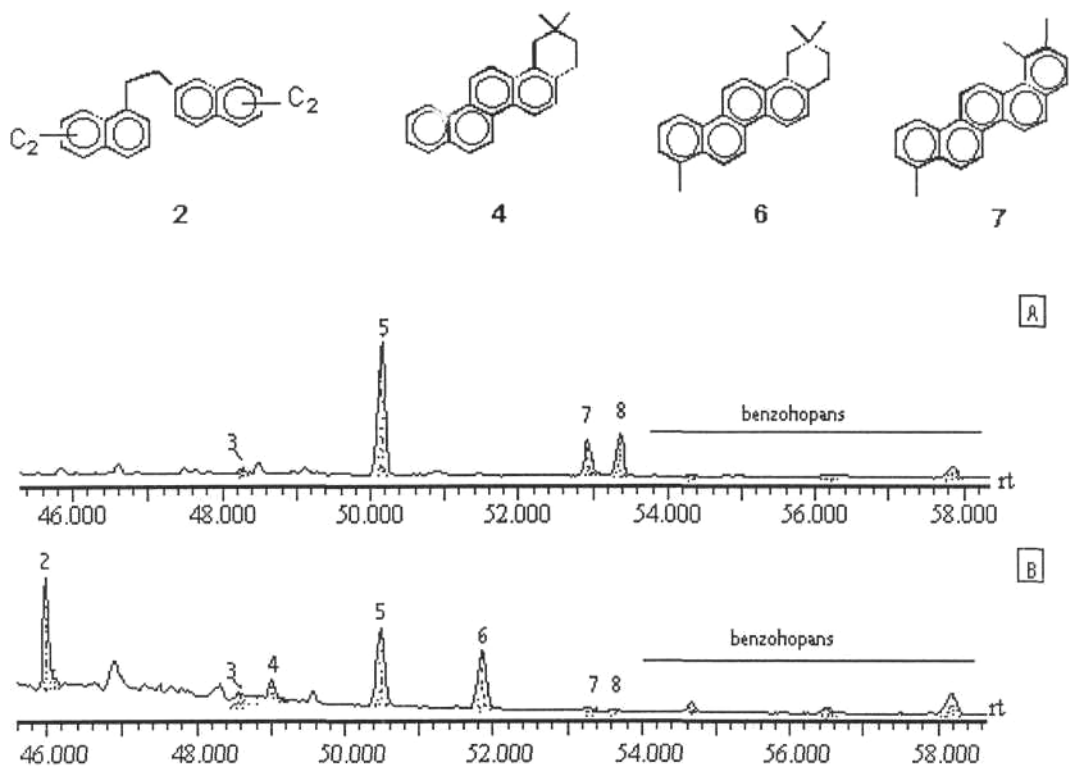


Figura 4.55 Es mostra el fragmentograma sumatori  $m/z$  169+281+254+268 que caracteritza alguns triterpenoides i entre ells alguns hopanoides els quals corresponen a (A) Mequinensa i (B) Figols. Els números assenyalats es corresponen amb els triterpenoides del sumari: (1) hopà-C,D-diaromàtic, (2) secohopanoide, (3) hopà-B,C,D-triaromàtic, (4) 4-desmetil- $\beta$ -amirina-A,B,C,D-tetraaromàtic, (5) hopà-A,B,C,D-tetraaromàtic, (6) 4-metil- $\beta$ -amirina-A,B,C,D-tetraaromàtic i el (7) i (8) són probablement metilpicens.

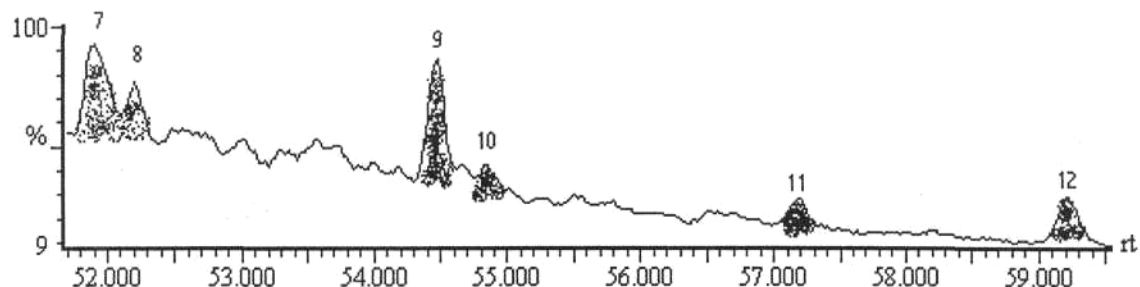


Figura 4.56 Es mostra el fragmentograma sumatori  $m/z$  278+292+306+320 indicatiu de picè. (7) i (8) probablement metilpicè, des del compost (9) fins al temps de retenció del (11) s'hi troben isòmers del dimetilpicè i el (12) és el trimetilpicè.

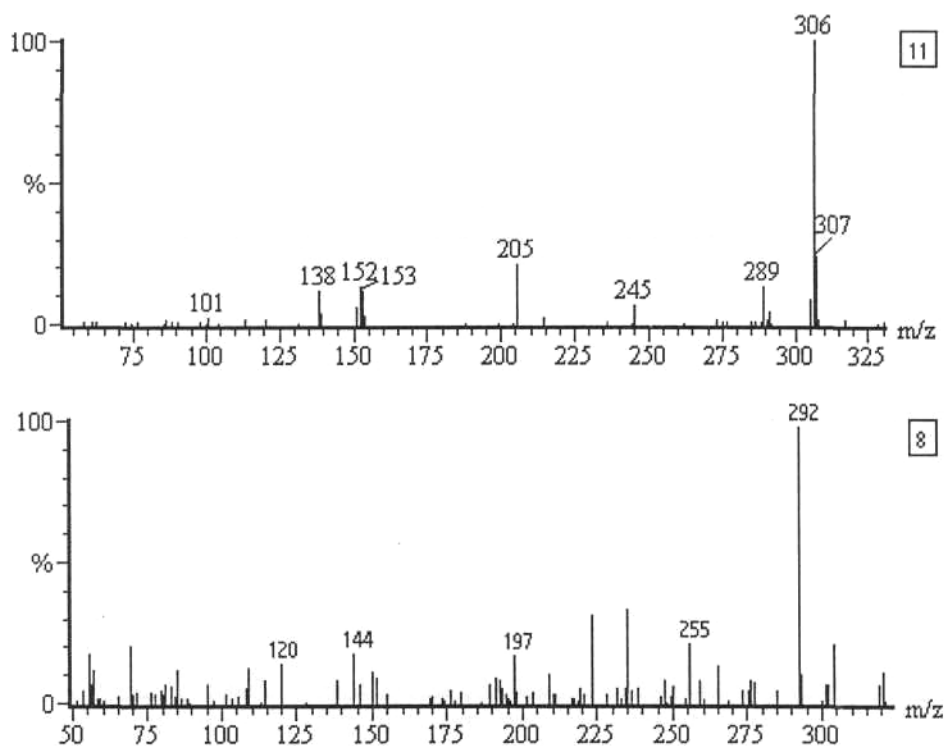


Figura 4.57a Es mostren els espectres de masses corresponents a (12) trimetilpicè, (11) dimetilpicè i (8) metilpicè.

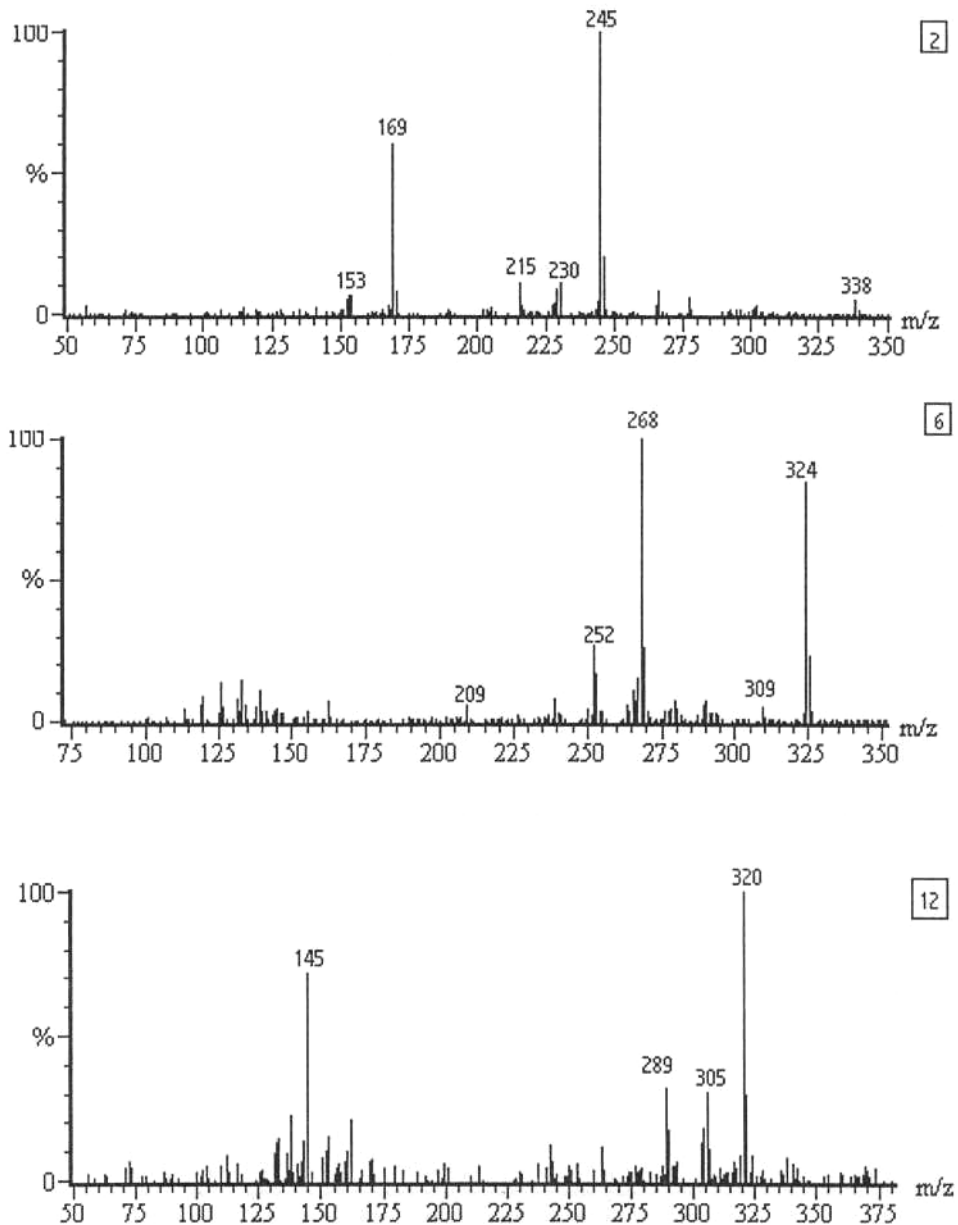


Figura 4.57b Es mostren els espectres corresponents a (2) seco-hopà A,B,D,E-tetraaromàtic i (6) 4-metil- $\beta$ -amirina-A,B,C,D-tetraaromàtic