

ESCOLA UNIVERSITÀRIA POLITÈCNICA DE MANRESA

Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals

**ESTUDI DELS MARCADORS
BIOMARCADORS DE CONQUES
ALTAMENT REDUCTORES**

Autor: Miquel Cabrera Ortega
Director: F. Xavier de las Heras i Cisa

Juny, 1999

Memòria presentada per Miquel Cabrera Ortega
per tal d'accedir al grau de *Doctor en Ciències Químiques*

Director de la Tesi: F. Xavier de las Heras i Cisa
Programa de Tercer Cicle: Recursos Naturals i Contaminació
Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals
(EUPM) Escola Universitària Politècnica de Manresa

AGRAÏMENTS

Voldria expressar el meu reconeixement i agraïment a totes aquelles persones que, amb el seu suport i col.laboració, han contribuït a la realització d'aquesta tesi.

En primer lloc, el meu sincer agraïment al Dr. Francesc Xavier de las Heras i Cisa, director d'aquesta tesi, per la seva constant ajuda i orientació durant els quatre anys que ha durat aquest treball. Li estic particularment agraït per la seva revisió de la tesi i pacient, que ha contribuït a la millora del manuscrit original.

També vull mostrar el meu reconeixement a l'equip del laboratori de química, especialment al Jordi Portabella i a l'Olga Parra.

Així mateix, manifesto la meva reconeixença al Dr. Alejandro Lansac, al Joanjo Castany i a la Francesca Sala pel seu assessorament en el camp de la informàtica.

La meva gratitud també al Lluís Gibert per la seva aportació sobre els aspectes geològics de la conca d'Orce.

Al mateix temps, vull fer palesa la valuosa ajuda de la Lúcia Rexach en la tramitació de la documentació a les diferents fases de la tesi.

I, naturalment, no puc oblidar el recolzament, en ocasions tan poc valorat, com és el de la pròpia família.

Finalment, vull expressar el meu agraïment a totes aquelles persones no esmentades i que, d'una manera o altra, han col.laborat en l'elaboració d'aquest treball.



ÍNDEX

RESUM	1
1. INTRODUCCIÓ	5
2. PART EXPERIMENTAL	
2.1 Preparació del material	13
2.2 Recollida de mostres	14
2.3 Anàlisi de la fracció lipídica	14
3. LA CONCA D'ORCE	
3.1 Introducció	21
3.2 Situació geològica	22
3.3 Anàlisi elemental	27
3.4 Anàlisi de la fracció lipídica	28
3.5 Conclusions	83
4. LA CONCA DE RIBESALBES	
4.1 Introducció	89
4.2 Situació geològica	89
4.3 Anàlisi elemental	92
4.4 Anàlisi de la fracció lipídica	94
4.5 Conclusions	184
5. LA CONCA D'ORGANYÀ	
5.1 Introducció	191
5.2 Situació geològica	192
5.3 Anàlisi elemental	204
5.4 Anàlisi de la fracció lipídica	209
5.5 Conclusions	237
6. LA CONCA DE MEQUINENSA	
6.1 Introducció	241
6.2 Situació geològica	241
6.3 Anàlisi elemental	246
6.4 Anàlisi de la fracció lipídica	248
6.5 Conclusions	325
7. NOUS BIOMARCADORS IDENTIFICATS	
7.1 Biomarcadors nitrogenats	331
7.2 Biomarcadors oxigenats	331
7.3 Biomarcadors sofrats	334
8. CONCLUSIONS GENERALS	339
9. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	345

RESUM

El treball descrit en aquesta tesi té com a objectiu l'estudi de la matèria orgànica soluble de conques geològiques reductores amb un elevat contingut en sofre. Els estudis previs de geoquímica orgànica endegats en conques reductores posen de manifest que els biomarcadors sofrats són de gran importància per a la descripció dels paleoambients, donat que reflecteixen els biocompostos funcionalitzats, que, d'altra forma s'haurien alterat.

Per aquest estudi s'han seleccionat quatre conques sedimentàries que destaquen de forma significativa per la seva anoxicitat, així com, per haver experimentat una important sulfato-reducció. Les conques escollides són: **Orce**, **Ribesalbes**, **Mequinensa** i **Organyà**.

La conca d'**Orce** és d'origen lacustre i de tipus endorreica, data del **Plio-Plistocè** (1-5 milions d'anys) i es localitza al nord de la província de Granada. El seu interès rau en el descobriment d'importants jaciments paleontològics amb restes antropogèniques.

La conca de **Ribesalbes** també és lacustre i endorreica, pertany al **Miocè mitjà** (Serraval·lià, de 12 a 13 milions d'anys) i es situa a l'oest de la província de Castelló. A principis d'aquest segle s'hi van explotar les pissarres bituminoses mitjançant tècniques de piròlisi.

La conca de **Mequinensa** igualment és d'origen lacustre i de caràcter endorreica, pertany a l'**Oligocè superior** (Catià, al voltant dels 30 milions d'anys) i es localitza al sud del Sistema dels Monegros, a la província de Terol. La importància d'aquesta conca es deu a l'explotació de lignits molt rics en sofre.

La conca d'**Organyà** és d'origen marí i data del **Cretaci inferior** (més de 100 milions d'anys). Es situa a la província de Lleida, a la comarca de l'Alt Urgell. Els materials que formen aquesta conca constitueixen una roca mare de petroli.

Els objectius d'aquest treball són:

1. L'anàlisi dels biomarcadors per a la determinació de l'**origen de les aportacions de la matèria orgànica** que reberen les conques estudiades, caracteritzant-ne les contribucions més significatives.
2. La **descripció de les condicions paleoambientals** que donaren lloc a aquests dipòsits sedimentaris.
3. L'avaluació de la **maduresa de la matèria orgànica**.

La tesi consta de **nou capítols**: en el **primer capítol** es fa una introducció general sobre les paleocondicions del medi deposicional que afavoreixen la preservació de la matèria orgànica. En el **segon capítol** es descriu el mètode experimental que s'ha fet servir per a l'extracció de la fase orgànica soluble. En els quatre capítols posteriors es fa l'estudi geoquímic orgànic de les conques seleccionades: en el **tercer capítol** es descriu la conca d'**Orce**, en el **quart capítol**, la conca de **Ribesalbes**, en el **cinquè capítol**, la conca d'**Organyà** i en el **sisè capítol**, la conca de **Mequinensa**. Aquesta ordenació de les conques es fonamenta en el tipus de querogen que tenen; les mostres de la conca d'Orce es caracteritzen per un querogen de tipus I, les de Ribesalbes són de tipus I-S, les d'Organyà, de tipus II-S i el querogen de Mequinensa és de tipus III-S. La descripció de les conques es comença amb una introducció on es destaquen alguns aspectes rellevants, es continua amb les descripcions geològiques i petrogràfiques, tot localitzant les mostres estudiades a la corresponent columna estratigràfica. Després, es mostra l'anàlisi elemental de la matèria orgànica, per prosseguir amb la descripció dels biomarcadors apolars i polars: en primer lloc es descriuen els compostos acíclics, lineals i ramificats, tot començant pels compostos hidrocarbonats, després els oxigenats i finalment els sofrats; en segon lloc, els biomarcadors cíclics, començant pels diterpenoides i continuant amb els triterpenoides, amb especial rellevància dels esteroides i els hopanoides, i finalment, els oleanoides, ursanoides i lupanoides. Per a cadascun dels biomarcadors s'indiquen els resultats obtinguts en cada mostra, per després continuar amb la discussió i les conclusions, i es finalitza amb un recull bibliogràfic de la presència d'aquests compostos en organismes biològics i materials geològics.

La descripció de les conques finalitza amb les conclusions sobre els aportats de la matèria orgànica, l'ambient deposicional i la maduresa.

En el cas de la conca d'**Organyà** només s'han estudiat les fraccions apolars, degut a l'escassa abundància mostrada pels compostos polars, atribuïda a l'elevada maduresa de la matèria orgànica.

Al **setè capítol** també es fa un recull dels biomarcadors identificats per primera vegada en aquesta tesi, indicant en el seu cas si els seus precursors biològics estan descrits i al **vuitè capítol** es presenten les conclusions generals d'aquest estudi.

Finalment, al **novè capítol** s'inclou les referències bibliogràfiques que s'han fet servir per a l'elaboració d'aquest treball.