

**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

### 3.4.2 COMPOSTOS CÍCLICS

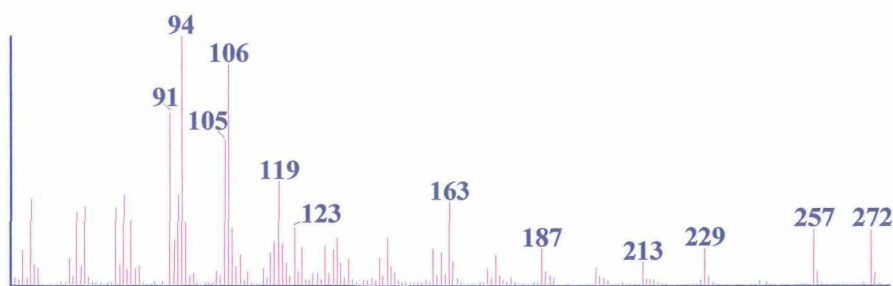
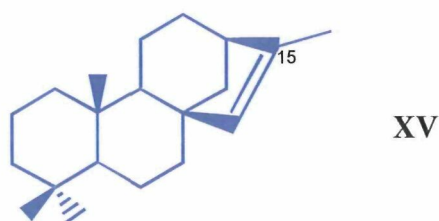
#### 3.4.2.1 DITERPENOIDES

Els abietanoides es presenten en quantitats petites a totes les mostres estudiades. Els principals compostos trobats a les mostres **Orce-7** i **Barranco León-6** són el 15-kaurè (XV) (espectre de masses, **figura 34**) i isòmers d'aquest.

L'àcid deshidroabiètic s'ha trobat en petites quantitats en totes les mostres. Els precursors d'aquest àcid són les plantes superiors: fins ara, només ha estat identificat en petites quantitats en ceres epicuticulars d'algunes coníferes (Tulloch, 1987), en resines (Anderson i Winans, 1991; Anderson *et al.*, 1992; Anderson i Botto, 1993), a la fusta de coníferes (Mahood i Rogers, 1975) i també en altres resines i teixits estructurals de plantes superiors (Simoneit, 1977).

Els kaurens són un grup de compostos orgànics que han estat identificats en plantes superiors (Shao *et al.*, 1996).

Els diterpenoides constitueixen un important grup de compostos de molts teixits, resines de plantes superiors i mostres geològiques. Tradicionalment han estat considerats biomarcadors d'origen terrestre i s'ha descrit en sediments (Simoneit, 1977; Livsey *et al.*, 1984), en carbons (Noble *et al.*, 1985; Stefanova *et al.*, 1995) i en resines (Grimalt *et al.*, 1988). Un dels grups de diterpenoides més abundants en mostres geològiques són els *abietanoides*, localitzats en molts diversos tipus de mostres: fustes fòssils (Simoneit, 1977; Simoneit *et al.*, 1986), aerosols (Simoneit i Mazurek, 1982), carbons (White i Lee, 1980; Simoneit *et al.*, 1986; Grimalt *et al.*, 1988; Dehmer, 1989; Li *et al.*, 1990; Heppenheimer *et al.*, 1992; Stefanova *et al.*, 1995), sòls (Laflamme i Hites, 1978; Simoneit *et al.*, 1986), sediments recents (Wakeham *et al.*, 1980; Barnes i Barnes, 1983; Albaigés *et al.*, 1984a,b; Pu i Jinggui, 1991; Otto *et al.*, 1997) fins i tot cendres volcàniques (Pereira i Rostad, 1983). En menor ordre d'abundància es troben els kaurans, filocladans, podocarpans, pimarans i labdans (Philp, 1985).



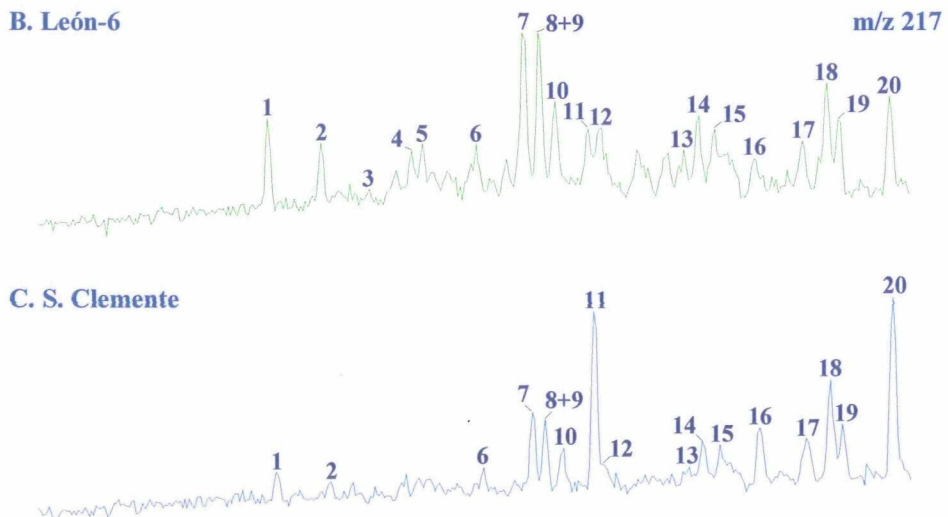
**Figura 34:** Espectre de masses del 15-kaurè.

### 3.4.2.2 ESTEROIDES

Les distribucions dels compostos d'estructura esteroidal comprenen els homòlegs de C<sub>27</sub> a C<sub>29</sub> i es presenten en forma d'esterans, estanols, esterols i estanones. El predomini dels esteroides C<sub>27</sub> i C<sub>29</sub>, depenent de les mostres, suggereix una barreja d'aports autòctons i al·lòctons (Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1993, 1998).

#### 3.4.2.2.1 ESTERANS

Els esterans tan sols han estat trobats en quantitats importants en les mostres **Barranco León-6** i **Canal de San Clemente (Botardo)**. Els fragmentogrames de masses de la **figura 35** mostren el perfil dels esterans (m/z 217, **taula 2**). Com es pot observar, en la mostra **Barranco León-6** hi predomina l'esterà de 27 àtoms de carboni de la sèrie menys estable ( $\alpha\alpha\alpha$ ), mentre que en la mostra **Canal de San Clemente (Botardo)** tant l'homòleg C<sub>27</sub> com el C<sub>29</sub> són els més abundants. Així mateix, els diasterans són força abundants en la primera mostra.



**Figura 35:** Fragmentogrames de masses dels hidrocarburs d'estructura esteroidal (m/z 217) de les mostres **B. León-6** i **C. S. Clemente** (**taula 2**).

El predomini de l'esterà de 27 àtoms de carboni en la mostra **B. León-6** indica que els aports autòctons (Volkman, 1986) foren més abundants, en canvi, en la mostra **Canal de San Clemente** s'observa una barreja d'aports autòctons i al·lòctons, donada la similar abundància relativa dels esterans C<sub>27</sub> i C<sub>29</sub> (Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1993, 1998).

La significativa presència de diasterans en la mostra **B. León-6** es podria associar a litologies clàstiques (Sieskind *et al.*, 1979; Connan *et al.*, 1986; Philp i Lewis, 1987; Mello *et al.*, 1988) o a l'oxicitat del medi deposicional (Pu *et al.*, 1991; Soyulu i Philp, 1991). No

obstant això, la bona correlació trobada entre la relació de diasterans i el quocient (argila/carboni orgànic total) en mostres geològiques demostra que la formació de diasterans és molt sensible a la presència de minerals argilosos i justifica el fet que alguns carbonats presentin valors grans de la relació de diasterans (van Kaam-Peters *et al.*, 1999).

El domini dels homòlegs  $\alpha\alpha\alpha$  (20R) en ambdues mostres suggereix que la litologia del medi deposicional fou silicatada (Requejo *et al.*, 1994). No obstant això, el predomini de la configuració biològica  $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$  en les mostres estudiades es correlaciona amb l'escassa maduresa de la matèria orgànica (Requejo *et al.*, 1994) i la manca de biodegradació (Philp, 1985).

**Taula 2:** Identificació dels pics del fragmentograma  $m/z$  217.

Nº de pic	Nom del compost
1	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)-diacolestà (20S)
2	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)-diacolestà (20R)
3	13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H)-diacolestà (20S)
4	13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H)-diacolestà (20R)
5	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H), 24(S)-metildiacolestà (20S)
6	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H), 24(R)-metildiacolestà (20S)
7	5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-colestà (20S)
8	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H), 24-etildiacolestà (20S)
9	5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-colestà (20R)
10	5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-colestà (20S)
11	5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-colestà (20R)
12	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H), 24-etildiacolestà (20R)
13	5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 24-metilcolestà (20S)
14	5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H), 24-metilcolestà (20R)
15	5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H), 24-metilcolestà (20S)
16	5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 24-metilcolestà (20R)
17	5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 24-etilcolestà (20S)
18	5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H), 24-etilcolestà (20R)
19	5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H), 24-etilcolestà (20S)
20	5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 24-etilcolestà (20R)

### 3.4.2.2.2 ESTEROIDES OXIGENATS

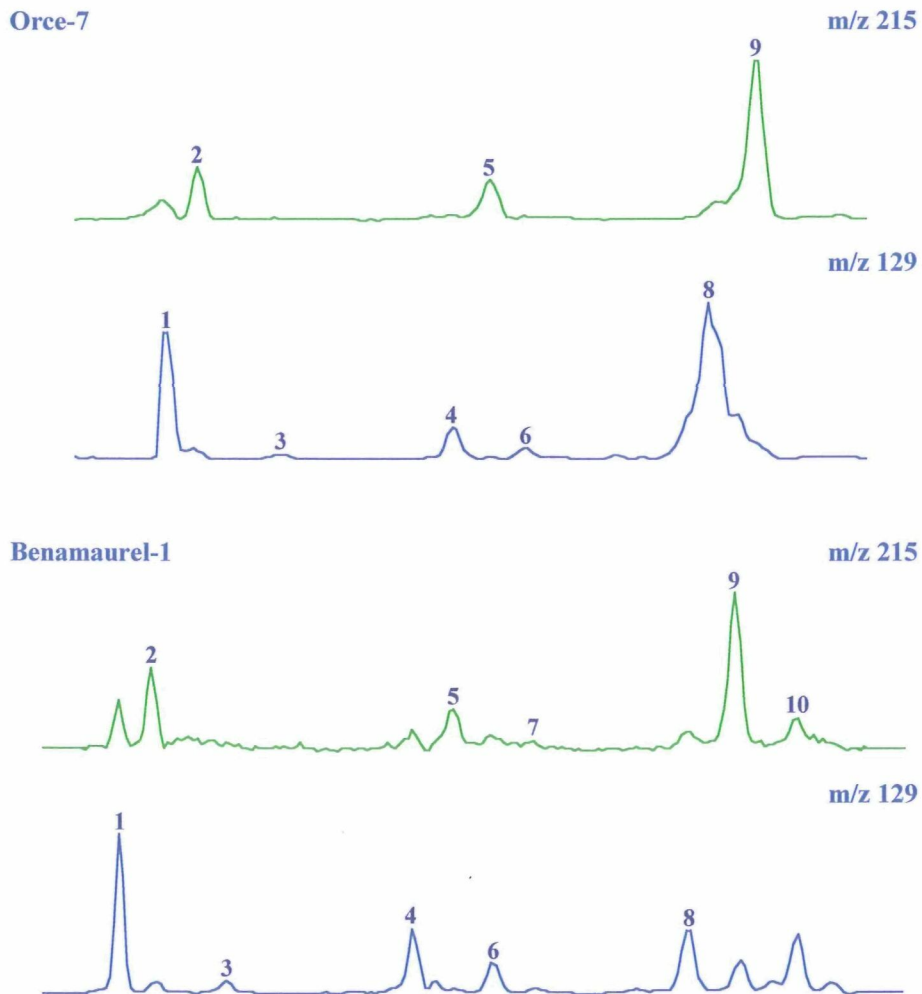
#### ESTANOLS I ESTEROLS

Entre els esteroides oxigenats predominen els de funció hidroxil. Aquests són relativament abundants a la sisena fracció, en forma d'esterols i estanols. A la **figura 36** s'il·lustren els fragmentogrames de masses dels estanols ( $m/z$  215) i dels esterols ( $m/z$  255) de les mostres **Orce-7** i **Benamaurel-1**. Com es pot observar, els estanols de  $C_{29}$  són més abundants que els de  $C_{27}$ . A la sèrie dels esterols, els més abundant són els de  $C_{27}$  (colesterol), excepte a **Orce-7** on el majoritari és l'esterol de  $C_{29}$ . Els esterols de vint-i-vuit àtoms de carboni són els menys abundants.

També s'han trobat altres esteroides hidroxilats minoritaris a partir dels seus espectres de masses (Brooks *et al.*, 1968). Es tracta d'una sèrie de compostos molt poc abundants

que s'han trobat a la mostra **Benamaurel-1**: el 24-metil-5,22-colestadien-3 $\beta$ -ol, 24-etil-5,22-colestadien-3 $\beta$ -ol, 24-etil-22-colesten-3 $\beta$ -ol i, per últim, el 4 $\alpha$ ,23,24-trimetil-5 $\alpha$ -22-colesten-3 $\beta$ -ol.

La semblança entre les distribucions dels  $\Delta^5$ -esterols i 5 $\alpha$ (H)-estanols (també observada amb els derivats amb una insaturació a  $\Delta^{22}$ ) és indicativa dels processos d'hidrogenació (Grimalt *et al.*, 1991b). Aquesta transformació es creu que transcorre a través de  $\Delta^4$  esten-3-ones (Robinson *et al.*, 1984b).



**Figura 36:** Fragmentogrames de masses dels estanols ( $m/z$  215) i dels esterols ( $m/z$  129) de les mostres **Orce-7** i **Benamaurel-1**. Les distribucions estan formades pels esteroides: 5-colesten-3 $\beta$ -ol (1), 5 $\alpha$ (H)-colestan-3 $\beta$ -ol (2), 24-metil-5,22-colestadien-3 $\beta$ -ol (3), 24-metil-5-colesten-3 $\beta$ -ol (4), 24-metil-5 $\alpha$ (H)-colestan-3 $\beta$ -ol (5), 24-etil-5,22-colestadien-3 $\beta$ -ol (6), 24-etil-5 $\alpha$ (H)-colest-22-en-3 $\beta$ -ol (7), 24-etil-5-colesten-3 $\beta$ -ol (8), 24-etil-5 $\alpha$ (H)-colestan-3 $\beta$ -ol (9) i 4,23,24-trimetil-22-colesten-3 $\beta$ -ol (10).

La distribució d'esterols i estanols de la **figura 36** és pròpia d'una barreja d'aports autòctons i al·lòctons (Volkman *et al.*, 1981, 1987). S'accepta que els esterols de C<sub>27</sub> i C<sub>28</sub> provenen majoritàriament d'organismes del fitoplàncton (Wakeham, 1989) mentre

que els  $C_{29}$  s'assignen a plantes superiors. No obstant això, no s'ha d'excloure un origen algal, com per exemple d'Eustigmatofites d'aigua dolça (Volkman *et al.*, 1999).

El colesterol és molt abundant en sediments marins i el seu origen més probable és el zooplàncton (Gagosian i Nigrelli, 1979; Gagosian *et al.*, 1980), els organismes del bentos i d'origen microalgal (Nishimura i Koyama, 1977; Volkman, 1986).

Els estenols més abundants en plantes superiors són el 24-etil-5-colesten-3 $\beta$ -ol (sitosterol) i el 24-etil-5,22-colestadien-3 $\beta$ -ol (Huang i Meinschein, 1976; Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1987). Aquests també poden provenir del fitoplàncton (Barrett *et al.*, 1995; Jaffé *et al.*, 1995), així, el 24-etil-5-colesten-3 $\beta$ -ol és l'estenol majoritari a la diatomea *Asterionella glacialis* (Volkman, 1986), a la Primnesiofita *Pavlova lutheri* (Lin *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1990) i determinats flagel.lats (Nichols *et al.*, 1987). Els estenols de  $C_{29}$  s'han identificat en concentracions més petites en clorofites (Volkman, 1986), en la diatomea *Thalassiosira* (Volkman i Hallegraeff, 1988) i, per primera vegada, es va trobar en algues vermelles d'origen marí (*Gracilaria edulis*) a la costa oriental de l'Índia (Das i Srinivas, 1992). Matsumoto *et al.* (1982) van identificar el 24-etilcolesterol com l'esterol dominant a les algues dels llacs salins de Victoria Land, Antàrtida.

La presència de 5,22-colestadien-3 $\beta$ -ol i 23,24-dimetil-5,22-colestadien-3 $\beta$ -ol suggereix un possible origen algal (Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1987).

Els estanols es poden formar *in situ* en els sediments per hidrogenació bacteriana dels estenols i també poden provenir directament d'aports algals (Volkman *et al.*, 1990).

Els 4-metilesterols han estat identificats en quantitats importants tant en microalgues dinoflagel.lades d'origen marí (Alan *et al.*, 1979) com d'aigua dolça (Robinson *et al.*, 1984b, 1987; Cranwell, 1988). També s'han trobat en algues marines primnesiofites (Volkman *et al.*, 1990; Volkman *et al.*, 1994b) i en plantes aquàtiques que viuen en llacs, com és el cas de la *Utricularia neglecta* (Klink *et al.*, 1992). La presència del dinosterol en sediments marins immadurs s'ha fet servir com a indicatiu d'aports de dinoflagel.lats (Boon *et al.*, 1979; de Leeuw *et al.*, 1983), encara que no es pot descartar una contribució minoritària d'algues diatomees (Volkman *et al.*, 1993; Barrett *et al.*, 1995).

## ESTANONES

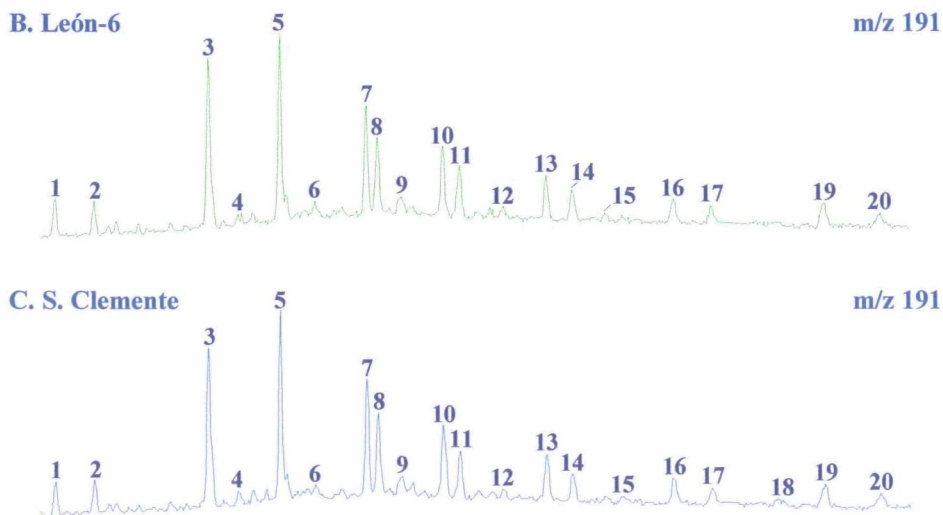
A les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente (Botardo)** s'han identificat les cetones 24-etil-5 $\alpha$ (H)-3-colestanona i 5 $\alpha$ (H)-3-colestanona el perfil de les quals és semblant al dels estanols.

Les estanones es poden associar als primers estadis de diagènesi dels esterols (Jaffé *et al.*, 1996a). En aquest sentit, les colestanones probablement siguin productes d'oxidació microbiana dels estanols (Gaskell i Eglinton, 1976), dels aports del fitoplàncton (Robinson *et al.*, 1984a) o, fin i tot, podrien ser intermedis de la transformació microbiana dels  $\Delta^5$ -esterols a 5 $\alpha$ (H)- i 5 $\beta$ (H)-estanols (Mermoud *et al.*, 1984; Jaffé *et al.*, 1996b).

### 3.4.2.3 HOPANOIDES

#### 3.4.2.3.1 HOPANS

Les distribucions dels hidrocarburs d'estructura hopanoide són molt semblants en la major part de les mostres. Aquests són més abundants a **Barranco León-6** i a **Canal de San Clemente (Botardo)**. A la **figura 37** es presenten les distribucions representatives dels hopans de les darreres mostres mitjançant el fragmentograma  $m/z$  191. La distribució està formada pels derivats: Ts, Tm,  $\alpha\beta C_{29}$ ,  $\beta\alpha C_{29}$ ,  $\beta\beta C_{29}$ ,  $\alpha\beta C_{30}$ - $\alpha\beta C_{35}$  (**taula 3**). La relació  $\alpha\beta C_{29}/\alpha\beta C_{30}$  és inferior a la unitat en totes les mostres, llevat de la mostra **Orce-7** on és superior a aquest valor. Aquest resultat permet correlacionar les mostres **Barranco León-6**, **Canal de San Clemente (Botardo)** i **Benamaurel-1** amb una litologia clàstica (ten Haven *et al.*, 1986), mentre que la mostra **Orce-7** s'associaria a un ambient deposicional carbonato-evaporític (Zumberge, 1984; Connan *et al.*, 1986; Clark i Philp, 1989; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b).



**Figura 37:** Fragmentograma de masses ( $m/z$  191, **taula 3**) dels hopans de les mostres **Barranco León-6** i **Canal de San Clemente (Botardo)**.

Els compostos hopanoïdes es troben àmpliament distribuïts en mostres geològiques, constitueixen un dels grups de biomarcadors més utilitzats en estudis de geoquímica orgànica (Ourisson *et al.*, 1979). Aquests triterpenoïdes es troben preferentment a les membranes dels bacteris procariotes i provenen de la ciclació de l'esqualè (Ourisson i Albrecht, 1992; Ourisson i Rohmer, 1992). Els hopans es presenten en mostres geològiques: sediments, roques i petrolis, en forma de mesclades d'estereoisòmers. Els organismes vius sintetitzen els hopans amb configuració  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$  i els homòlegs amb més de 30 àtoms de carboni, a més a més, disposen d'un centre quiral amb configuració R a l'àtom de carboni número 22. Durant el procés de diagènesi, aquesta configuració evoluciona a d'altres de més estables. Aquest fet s'ha fet servir per tal d'avaluar el grau de maduresa dels sediments (Mackenzie *et al.*, 1980; Rullkötter i

Marzi, 1988; van Graas, 1990; Jones i Philp, 1990; Waples i Machihara, 1990; Peters i Moldowan, 1991).

**Taula 3** Identificació dels hopans de la **figura 37**.

Nº de pic	Nom del compost
1	22,29,30-18 $\alpha$ (H)-trisorhopà (Ts)
2	22,29,30-17 $\beta$ (H)-trisorhopà (Tm)
3	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopà
4	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-normoretà
5	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopà
6	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretà
7	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopà (22S)
8	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopà (22R)
9	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretà
10	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopà (22S)
11	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopà (22R)
12	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-bishomohopà
13	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopà (22S)
14	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopà (22R)
15	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-trishomohopà
16	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetraquishomohopà (22S)
17	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetraquishomohopà (22R)
18	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-tetraquishomohopà
19	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentaquishomohopà (22S)
20	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentaquishomohopà (22R)

### 3.4.2.3.2 HOPANOIDES OXIGENATS

#### HOPANONES

La metilhopenilcetona de 32 àtoms de carboni de la sèrie  $\beta\beta$  s'ha identificat en les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente (Botardo)**. Els derivats oxigenats dels hopans presenten la configuració menys estable, pròpia de sediments immadurs (Ensminger *et al.*, 1974).

Les hopanones constitueixen un grup de derivats oxigenats que formen una sèrie homòloga de C<sub>30</sub> a C<sub>35</sub>. Aquestes cetones són productes de degradació bacteriana dels hopatetrols. La norhopanona amb configuració  $\beta\beta$  (adiantona) s'ha identificat en falgueres (Berti i Bottari, 1968; Shiojima i Ageta, 1994). La isoadiantona és un producte de diagènesi que deriva del compost natural i presenta configuració  $\beta\alpha$ . La trisorhopanona ha estat considerat un producte de diagènesi del diplopterol (Albaigés i Albrecht, 1979).

Les hopanones s'han trobat en pissarres bituminoses, en materials geològics marins i lacustres (Dastillung, 1976; Simoneit, 1977; Dastillung *et al.*, 1980b; ten Haven, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; de las Heras, 1989; Barakat i Yen, 1990; Schaeffer, 1993; Logan i Eglinton, 1994; Cabrera *et al.*, 1997) i en carbons (Chaffée *et al.*, 1986; de las Heras, 1989).



## ÀCIDS HOPANOICS

A les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente (Botardo)** s'han identificat els esters metilats dels àcids hopànics de la sèrie  $\beta\beta$  de  $C_{30}$  a  $C_{32}$ ; els homòlegs de 32 àtoms de carboni són els més abundants. La configuració  $\beta\beta$  presentada per aquests compostos indica l'escassa maduresa de la matèria orgànica (Ensminger *et al.*, 1974).

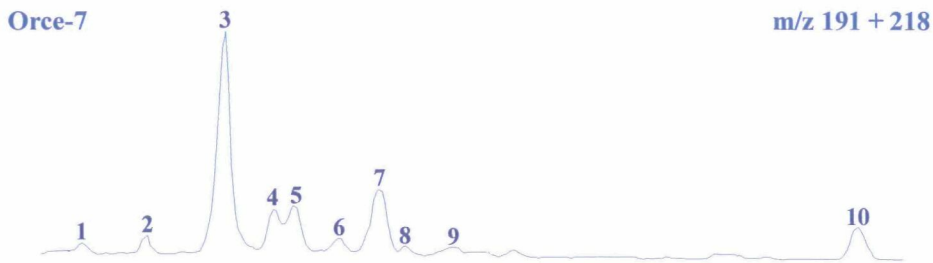
Els àcids hopànics identificats en els sediments es formen per diagènesi dels polihidroxibacteriohopans (Ourisson *et al.*, 1979; Rohmer i Ourisson, 1976a; Ourisson i Albrecht, 1992; Rohmer *et al.*, 1992), els quals s'han mostrat com els principals constituents d'eubacteris i cianobacteris (Rohmer i Ourisson, 1976a; Ourisson i Rohmer, 1992).

Aquests compostos han estat identificats en mostres geològiques marines, lacustres i en materials fòssils: pissarres bituminoses i carbons (van Dorsselaer, 1974; Dastillung, 1976; Simoneit, 1977; Boon *et al.*, 1978b; Cranwell, 1978, 1984; Quirk, 1978; Ourisson *et al.*, 1979; Hatcher *et al.*, 1982; Cardoso *et al.*, 1983; Chaffee *et al.*, 1986; ten Haven, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; de las Heras, 1989; Barakat i Yen, 1990; Grimalt i Albaigés, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b; Jaffé *et al.*, 1992, 1993, 1996a,b; Wolff *et al.*, 1992; Hormes i Rullkötter, 1993; Schaeffer, 1993; Logan i Eglinton, 1994; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998; Huang *et al.*, 1995, 1996; Madureira *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Innes *et al.*, 1997; Yamamoto *et al.*, 1997). També han estat trobats en sòls (Ambles *et al.*, 1993), llots d'algues diatomees (Boon *et al.*, 1978b) i torbes (Quirk *et al.*, 1984; Gramberg *et al.*, 1995).

### 3.4.2.4 ALTRES TRITERPENOIDES

Els derivats oxigenats dels triterpenoides pentacíclics: oleanoides, ursanoides i lupanoides tan sols apareixen en la mostra **Orce-7**. Aquests compostos són poc abundants, d'un ordre lleugerament inferior als esteroides. La identificació d'aquests compostos s'ha fet per comparació dels espectres de masses i dels temps de retenció amb els publicats per diferents autors (Djerassi *et al.*, 1962; Budzikiewicz *et al.*, 1963; Karliner i Djerassi, 1966; Shiojima *et al.*, 1992; Killops i Frewin, 1994). A la **figura 38** s'il·lustra el cromatograma de masses ( $m/z$  191+218) dels triterpenoides. Com es pot observar, els triterpenoides identificats inclouen a la seva estructura el grup funcional alcohol, entre aquests, destaquen el taraxerol, la  $\delta$ -amirina, la  $\beta$ -amirina i l'ursenol, els quals foren identificats en base a Killops i Frewin (1994).

La presència dels alcohols pentacíclics s'associa a aports terrestres, provinents de plantes superiors. Els triterpenols han estat identificats en les ceres epicuticulars de plantes superiors (Wannigama *et al.*, 1981; Ghosh *et al.*, 1985; Hauke *et al.*, 1992; Bennett *et al.*, 1993; Akashi *et al.*, 1994; Tanaka *et al.*, 1995), a les flors d'algunes plantes de l'espècie *Calendula officinalis* (Kasprzyk i Pyrek, 1968) i *Compositae* (Akihisa *et al.*, 1996), a les escorces d'algunes plantes (Hisham *et al.*, 1996; Duan *et al.*, 1997), en algues marines (Gillan *et al.*, 1984; Nichols i Johns, 1985; Hai *et al.*, 1996) i en bacteris (Jaffé i Hausmann, 1995).



**Figura 38:** Fragmentograma de masses dels triterpenoides pentacíclics: oleanoides, ursanoides i lupanoides ( $m/z$  191 + 218) de la mostra **Orce-7**. La distribució comprèn els compostos: 9(11),12-oleadien-3 $\beta$ -ol (1), 9(11),12-ursadien-3 $\beta$ -ol (2), 14-taraxen-3 $\beta$ -ol (taraxerol) (3), 13(18)-oleen-3 $\beta$ -ol ( $\delta$ -amirina) (4), 12-oleen-3 $\beta$ -ol ( $\beta$ -amirina) (5), 18-oleen-3 $\beta$ -ol (germanicol) (6), 12-ursen-3 $\beta$ -ol (7), olean-3 $\alpha$ -ol ( $\alpha$ -amirina) (8), 20(29)-lupen-3 $\beta$ -ol (lupeol) (9) i friedelan-3 $\beta$ -ol (10).

La  $\beta$ -amirina s'ha trobat en el fruit (llavor i pericarp) de les plantes *Jurinea anatolica* Boiss i *J. consanguinea* DC. (Mikolajczak i Smith, 1967), en les flors de l'espècie *Calendula officinalis* (Kasprzyk i Pyrek, 1968), en la llavor i el pericarp del card *Carduus nigrescens* (Madrigal *et al.*, 1975) i es coneix per ser un biomarcador d'angiospermes monocotiledònies i dicotiledònies, que es pot presentar en estat lliure o combinat (Bianchi *et al.*, 1993; Akashi *et al.*, 1994; Gülz, 1994; Killops i Frewin, 1994; Otto *et al.*, 1994; Rieley *et al.*, 1995; Akihisa *et al.*, 1996). Recentment, ha estat identificada, per primera vegada, en cianobacteris (Hai *et al.*, 1996). També s'han descrit en mostres geològiques, fonamentalment en carbons (Villar *et al.*, 1988), en sediments lacustres recents (Chaffee *et al.*, 1986; Grimalt *et al.*, 1991b; Frewin *et al.*, 1993), en mostres geològiques antigues (Huang *et al.*, 1995; Logan i Eglinton, 1994; Logan *et al.*, 1995), en sediments fluvials (Jaffé *et al.*, 1995, 1996b), en sediments marins (ten Haven *et al.*, 1992; Killops i Frewin, 1994; Rüllkötter *et al.*, 1994; Shanchun *et al.*, 1994; van der Smissen *et al.*, 1995) i també en altres resines (Anderson i Botto, 1993).

La  $\alpha$ -amirina també s'ha trobat en el fruit (llavor i pericarp) de les plantes *Jurinea anatolica* Boiss i *J. consanguinea* DC. (Mikolajczak i Smith, 1967) i en les flors de l'espècie *Calendula officinalis* (Kasprzyk i Pyrek, 1968), en la llavor i el pericarp del card *Carduus nigrescens* (Madrigal *et al.*, 1975) i en plantes angiospermes (Bianchi *et al.*, 1993; Akashi *et al.*, 1994; Gülz, 1994; Rieley *et al.*, 1995; Akihisa *et al.*, 1996), en cianobacteris (Hai *et al.*, 1996) i sembla que es pugui formar a partir de la  $\beta$ -amirina. També s'ha descrit en diferents mostres sedimentàries: torba, carbó, sediments recents (Grimalt *et al.*, 1991b; Jaffé *et al.*, 1996b), sediments antics (Logan *et al.*, 1995), aerosols (Simoneit, 1986), en conques marines (Dastillung, 1976; ten Haven *et al.*, 1992; Shanchun *et al.*, 1994) i en resines (Anderson i Botto, 1993).

La presència de lupans en mostres geològiques s'associa a aportos de plantes superiors (Akashi *et al.*, 1994; Ekweazor *et al.*, 1979a,b), ja que han estat identificats a les angiospermes dicotiledònies. El lupeol s'ha trobat en el fruit (llavor i pericarp) de les plantes *Jurinea anatolica* Boiss i *J. consanguinea* DC. (Mikolajczak i Smith, 1967), en les flors i teixits de plantes superiors (Kasprzyk i Pyrek, 1968; Gülz, 1994; Akihisa *et al.*,

1996; Razdan *et al.*, 1996), en la llavor i el pericarp del card *Carduus nigrescens* (Madrigal *et al.*, 1975), derivats d'aquest es troben en les ceres epicuticulars de palmes (Garcia *et al.*, 1995), en torbes (Lehtonen i Ketola, 1993), en sediments fluvials (Jaffé *et al.*, 1995, 1996b) i en conques marines (ten Haven *et al.*, 1989, 1992; Killops i Frewin, 1994; Rullkötter *et al.*, 1994).

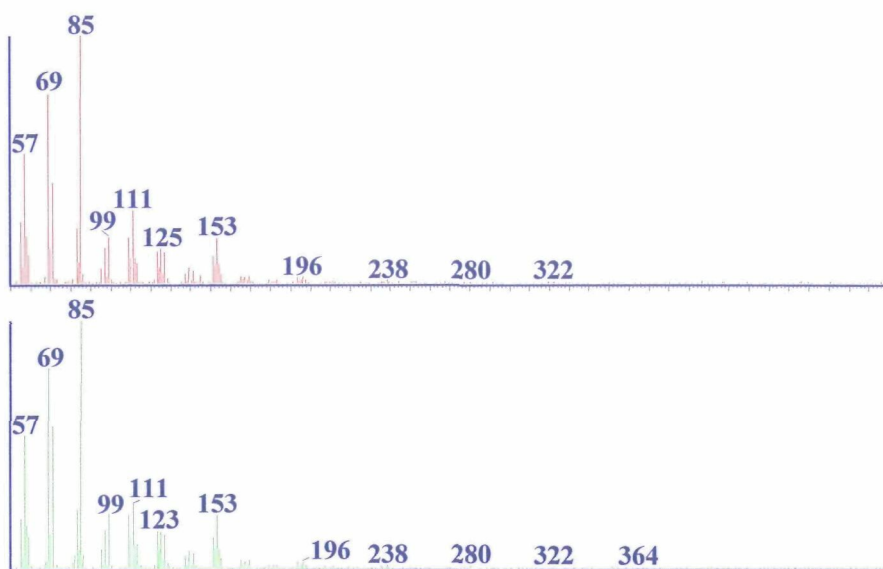
El taraxerol s'ha identificat en el fruit (llavor i pericarp) de les plantes *Jurinea anatolica* Boiss i *J. consanguinea* DC. (Mikolajczak i Smith, 1967), en les flors d'algunes plantes (Kasprzyk i Pyrek, 1968; Akihisa *et al.*, 1996), en la llavor i el pericarp del card *Carduus nigrescens* (Madrigal *et al.*, 1975), en les moltes (*Sphagnum* i *Myricales*) i líquens (Dehmer, 1995), en les ceres epicuticulars d'angiospermes (Akashi *et al.*, 1994; Gülz, 1994), en mostres geològiques marines, terrestres i en torbes (Frewin *et al.*, 1993; Middelburg *et al.*, 1993; Killops i Frewin, 1994).

El friedelanol s'ha identificat en l'escorça de plantes superiors (Chandler i Hooper, 1979) com la *Cratoxylum cochinchinense* de Singapur (Bennett *et al.*, 1993), en les ceres epicuticulars de plantes superiors d'origen àrtic (Rieley *et al.*, 1995), derivats d'aquest han estat descrits en l'escorça de la planta superior *Caloncoba glauca* del Camerun (Giner *et al.*, 1993). També s'han trobat en sediments recents d'origen lacustre (Cranwell, 1984; Grimalt *et al.*, 1991b), en mostres de sòls de la conca del riu Orinoco (Jaffé *et al.*, 1996b), en els testimonis procedents de prospeccions marines (ten Haven *et al.*, 1992) i en torbes (Lehtonen i Ketola, 1993).

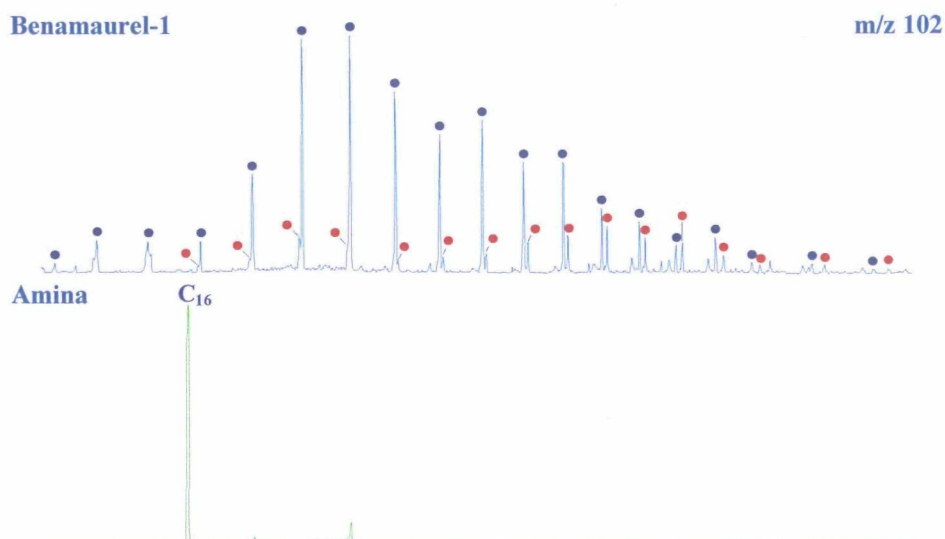
### 3.4.3 COMPOSTOS DESCONEGUTS

A la quarta fracció de la mostra **Oree-7** s'ha identificat una sèrie homòloga poc abundant formada per una vintena de compostos, els quals presenten una distribució modal, amb predomini parell/senar. L'espectre de masses d'aquesta sèrie es caracteritza per un pic base  $m/z$  85 i pels pics:  $m/z$  69,  $m/z$  71 i  $m/z$  57. Altres pics, molt menys abundants, són:  $[M-15]^+$ ,  $[M-31]^+$  i  $[M-72]^+$ , tal i com es pot observar a la **figura 39**.

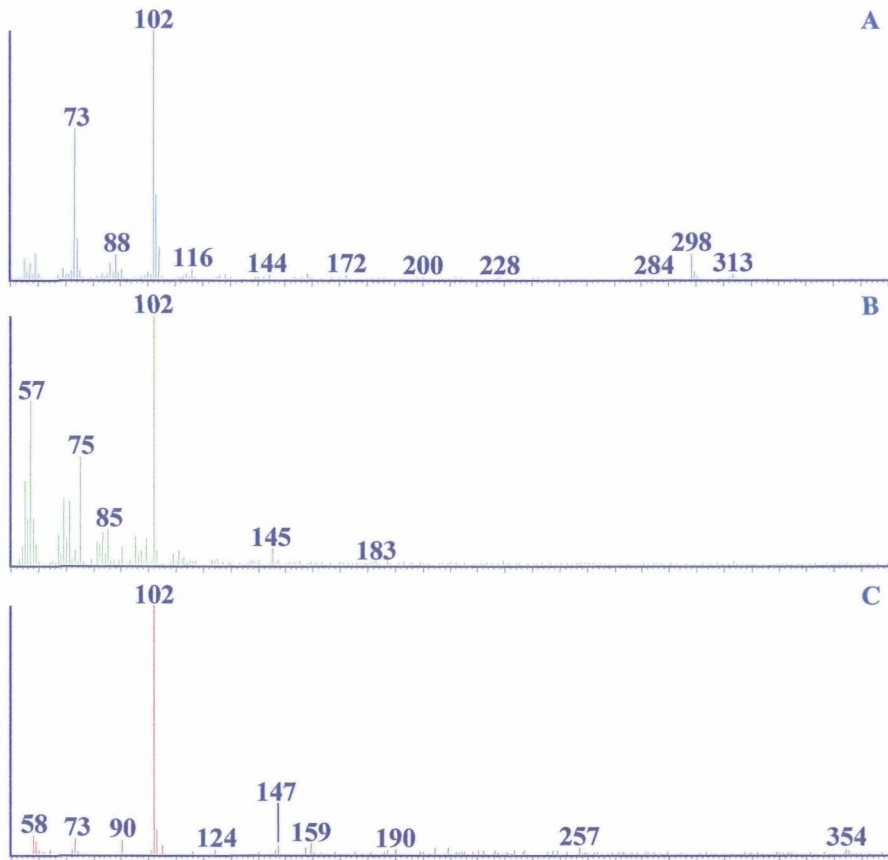
A la cinquena fracció de la mostra **Benamaurel-1** s'han trobat dues sèries de compostos relativament abundants que es caracteritzen pel pic base  $m/z$  102 (**figura 40**). L'espectre de masses dels homòlegs de la sèrie més abundant va fer pensar que es podia tractar d'amines lineals sililades. Les alquilamines de  $C_9$  a  $C_{28}$  van ser descrites en pissarres bituminoses per Regtop *et al.* (1982). Per comprovar aquesta hipòtesi, es va partir d'un patró d'hexadecanamina que es va derivatitzar amb BSTFA i s'injectà a l'espectròmetre de masses-cromatògraf de gasos. El resultat d'aquesta prova va descartar les amines, ja que el temps de retenció de l'amina patró no coincidia amb cap dels pics del cromatograma problema, tal i com es pot observar a la **figura 40**. Per altra banda, l'espectre de masses de l'amina patró difereix significativament dels espectres de la sèrie objecte d'estudi. A la **figura 41** s'inclou l'espectre de masses de l'amina derivatitzada de setze àtoms de carboni i, també, els dels homòlegs majoritaris de cadascuna de les sèries. La segona de les sèries és molt menys abundant que la primera i tampoc no s'ha pogut establir la naturalesa dels compostos que la formen. L'espectre d'aquests compostos s'assembla força al dels carbamats d'etil i metil. Per tal de comprovar si es tracta d'algun d'aquests carbamats, s'hauria d'endegar la seva síntesi.



**Figura 39:** Espectres de masses de compostos d'estructura desconeguda, trobats en la quarta fracció de la mostra **Orce-7**.



**Figura 40:** Fragmentograma de masses ( $m/z$  102) de dues sèries homòlogues de compostos desconeguts, trobats en la cinquena fracció de la mostra **Benamaurel-1**. També s'inclou el cromatograma de masses del patró trimetilsilil derivat de l'hexadecanamina.



**Figura 41:** Espectre de masses del trimetilsilil derivat de l'hexadecanamina (A). B i C són, respectivament, els espectres de masses dels l'homòlegs majoritaris de cadascuna de les distribucions (•,  $m/z$  102) i (•,  $m/z$  102) de la figura 40.

## 3.5 CONCLUSIONS

### 3.5.1 APORTS PREDOMINANTS

#### Aports de plantes superiors

Els aports principals de matèria orgànica probablement siguin d'origen al·lòcton, propis de plantes superiors, donat que els màxims en les distribucions dels alcans es troben entre C<sub>29</sub>-C<sub>31</sub> i el predomini d'aquests és senar entre C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub> (Eglinton i Hamilton, 1963). No obstant això, caldria fer un estudi isotòpic del <sup>13</sup>C, donat que les algues també poden presentar distribucions semblants (Gelpi *et al.*, 1970; Volkman *et al.*, 1998).

El marcat predomini senar en les distribucions dels *n*-alcanols entre C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub> (Tulloch, 1976), així com el predomini parell de les distribucions dels aldehyds C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub> (Prahl i Pinto, 1987) suggereixen que els aports majoritaris foren d'origen terrestre.

La presència dels alcanols secundaris en la mostra **Benamaurel-1** (7-C<sub>24</sub>, 8-C<sub>25</sub>, 9-C<sub>26</sub>, 10-C<sub>27</sub>, 11-C<sub>28</sub>, 12-C<sub>29</sub>, 13-C<sub>30</sub>, 14-C<sub>31</sub>, 15-C<sub>32</sub> i 16-C<sub>33</sub>), amb el grup hidroxil situat en posicions més centrades a la cadena hidrocarbonada, s'atribueix a aports terrestres (Grimalt *et al.*, 1991b).

La identificació dels compostos diterpenoides (àcid deshidroabiètic i kaurens) en les mostres de les zones marginals del llac (**Orce-7** i **Barranco León-6**) evidencien una significativa contribució de les plantes superiors, fonamentalment de gimnospermes (*coníferes*). Així mateix, la presència dels compostos triterpenoides en la mostra **Orce-7**: oleanoides, ursanoides i lupanoides s'atribueixen a aports de plantes *angiospermes* mono- i dicotiledònies.

Els compostos d'estructura esteroidal de vint-i-nou àtoms de carboni trobats tant en la mostra del centre del llac (**Benamaurel-1**), com en les mostres pròpies de les zones marginals (**Orce-7** i **Canal de San Clemente**) no permeten assignar-li un origen exclusivament terrestre (Huang i Meinschein, 1976; Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1987), donat que també han estat descrits en algues (Lin *et al.*, 1982; Volkman, 1986; Volkman i Hallegraeff, 1988; Volkman *et al.*, 1990, 1998, 1999; Barrett *et al.*, 1995; Jaffé *et al.*, 1995).

Els 4-metilesterols trobats en la mostra **Benamaurel-1** es podria associar també a contribucions de plantes aquàtiques que viuen en llacs (Klink *et al.*, 1992).

La significativa presència dels compostos diasterans en les mostres marginals, especialment en la mostra **Barranco León-6** es pot correlacionar amb aportacions terrestres, associades a les càrregues de materials inorgànics (argiles) transportats pels sistemes fluvials (torrents, rierols o rius) propers a les zones marginals del llac.

### Aports algals

Els aports algals són especialment significatius en la mostra del centre del llac (**Benamaurel-1**), donada la presència dels 1,15-alcandiols de C<sub>30</sub>-C<sub>34</sub>, els quals han estat identificats en microalgues del gènere *Nannochloropsis* de la classe **Eustigmatofites**. No obstant això, no s'ha d'excloure que provinguin d'una altra classe d'algues (Gelin *et al.*, 1999). En aquest sentit, la identificació dels ( $\omega$ -18)-hidroxiàcids en la mostra **Benamaurel-1** constitueix una prova addicional de la contribució de les microalgues, probablement, del gènere *Nannochloropsis* (Gelin *et al.*, 1997). Així mateix, la presència de 4-metilesterols en aquesta mostra apunta a un possible origen algal propi de microalgues *dinoflagel·lades* d'aigua dolça (Robinson *et al.*, 1984b, 1987; Cranwell, 1988) i probablement també d'algues *diatomees* (Volkman *et al.*, 1993; Barrett *et al.*, 1995).

Les mostres recollides en les zones marginals del llac també reflecteixen els aports d'origen algal. Així, la distribució dels alcandiols (1,9-; 1,10- i 1,11-) C<sub>23</sub>; (1,10-; 1,11- i 1,12-) C<sub>24</sub>; (1,11-; 1,12- i 1,13-) C<sub>25</sub>; (1,12-; 1,13- i 1,14-) C<sub>26</sub>; (1,13-; 1,14- i 1,15-) C<sub>27</sub> i (1,14 i 1,15-) C<sub>28</sub> identificada en la mostra **Canal de San Clemente (Botardo)** es podria atribuir a aports algals els precursors dels quals difereixen dels 1,15-alquil diols identificats en la mostra **Benamaurel-1**.

En el mateix sentit apunta la presència de l'hidrocarbur isoprenoide altament ramificat de 25 àtoms de carboni 2,6,10,14-tetrametil-7-(3-metilpentil)nonadecà trobat en la mostra **Barranco León-6**. Aquest compost constitueix una prova de la contribució de les algues *diatomees* (Sinninghe Damsté *et al.*, 1999). La presència exclusiva de l'homòleg C<sub>25</sub> probablement s'atribueixi a aports de diatomees que únicament sintetitzen aquest compost (com és el cas de la diatomea *Rhizosolenia* de l'Atlàntic Nord; Sinninghe Damsté *et al.*, 1999), degut, possiblement, a les condicions paleoclimàtiques que afectaren el llac durant el cicle deposicional (període de refredament).

El predomini de l'hexadecanoat de metil en la fracció àcida tant de les mostres marginals com del centre del llac és propi dels sediments lacustres de llacs productius (Cranwell *et al.*, 1987), en els quals els organismes aquàtics constitueixen la font més important de la matèria orgànica (Volkman *et al.*, 1980b; Cranwell, 1982; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Rieley *et al.*, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993).

Així mateix, la presència dels esters metílics dels àcids 9,10-dihidroxiocetadecanoics en totes les mostres sembla confirmar la contribució de les algues del gènere *Nannochloropsis* (Gelin *et al.*, 1997).

Finalment, els compostos d'estructura esteroidal de vint-i-nou àtoms de carboni no permeten discernir entre els aports algals (Volkman *et al.*, 1990, 1998, 1999) i els terrestres (Huang i Meinschein, 1976; Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1987).

### Aports bacterians

Els aports bacterians es posen de manifest en totes les mostres de la conca. Les distribucions dels compostos orgànics oxigenats, com els alcohols, les cetones i els

cetoalcohols són indicatives d'aports algals i terrestres sotmesos a processos de degradació bacteriana. La semblança mostrada per les distribucions dels *n*-alcans, 1- i 2-alcans suggereix que els alcohols s'hagin format per oxidació bacteriana a partir dels alcans (Killinger, 1970; Allen *et al.*, 1971; Hayasaka i Klishe, 1971).

En el mateix sentit apunta la presència d'*iso*- i *anteiso*-alcans identificats en la mostra **Orce-7** (Cranwell, 1980; de Leeuw *et al.*, 1985).

Els ( $\omega$ -1)-cetoàcids identificats en la mostra **Orce-7** i **Benamaurel-1** es poden haver format per l'acció oxidant dels bacteris sobre els compostos ( $\omega$ -1)-hidroxiàcids de les ceres epicuticulars de les plantes superiors.

La semblança entre les distribucions dels àcids mono- i dicarboxílics és una prova més de la important contribució bacteriana (Kusunose *et al.*, 1964; Ishiwatari i Hanya, 1975).

Els compostos d'estructura hopanoide àmpliament observats en totes les mostres evidencien la presència d'*eubacteris* i de *cianobacteris* (Rohmer i Ourisson, 1976a).

La contribució bacteriana també es posa de manifest per la presència de quantitats significatives d'*iso*- i *anteiso*-àcids en totes les mostres (Brooks *et al.*, 1977). En el mateix sentit apunten les distribucions dels àcids lliures (quarta fracció) i enllaçats (fracció àcida).

Per altra banda, també s'observen aports específics atribuïts a *bacteris procariotes heteròtrofs*, com així es reflecteix en les distribucions dels àcids hopanoics i l'àcid C<sub>18</sub> amb una insaturació a la posició 11. Així mateix, la presència de  $\omega$ -hidroxiàcids suggereix la contribució dels *arqueobacteris*.

### 3.5.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

La distribució dels àcids carboxílics és característica dels sediments lacustres de llacs productius (Cranwell *et al.*, 1987). Els organismes aquàtics constitueixen la font més important de matèria orgànica (Volkman *et al.*, 1980b; Cranwell, 1982; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Rieley *et al.*, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993).

El medi deposicional és de naturalesa òxica tal i com es dedueix de la relació pristà/fità superior a la unitat (Didyk *et al.*, 1978), així com també, pel gran nombre de compostos orgànics oxigenats, com per exemple, els 1,15-diols i els cetoàcids els quals són característics d'ambients deposicionals òxics. No s'observen diferències significatives entre les condicions redox del centre del llac i de les zones marginals d'aquest, la qual cosa podria atribuir-se a una bona oxigenació de l'aigua, probablement deguda a l'acció del vent, i, potser, afavorida per l'escassa profunditat del sistema lacustre.

No s'ha observat estratificació de la columna d'aigua per efecte de la salinitat o per diferències d'oxigenació. Tanmateix, la relació norhopà/hopà superior a la unitat en la mostra **Orce-7** es podria correlacionar amb un ambient carbonato-evaporític (Zumberge,



1984; Connan *et al.*, 1986; Clark i Philp, 1989; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b), que concordaria amb el caràcter marginal de la mostra, on l'oscil·lació del nivell base del llac i els fenòmens d'evaporació foren més significatius. Així mateix, la significativa presència dels compostos diterpenoides i triterpenoides pentacíclics: oleanoides, ursanoides i lupanoides en la mostra **Orce-7** suggereix que l'ambient deposicional fou bioturbat on destacaren els aports terrestres provinents principalment de coníferes, que en el context d'aquest paleollac podrien confirmar el caràcter marginal del medi deposicional.

La destacada presència de diasterans en les mostres **Barranco León-6**, sobretot, i **Canal de San Clemente (Botardo)** es pot atribuir a una litologia clàstica, probablement, provocada per la relativa proximitat als sistemes fluvials (torrents, rierols o rius). La relació norhopà/hopà superior a la unitat en la major part de les mostres confirmaria el caràcter clàstic de la litologia (ten Haven *et al.*, 1986).

### 3.5.3 MADURESA

La matèria orgànica de la conca d'Orce es caracteritza per la seva immaduresa, que es veu confirmada per la presència de quantitats significatives d'alquens, àcids insaturats (Barakat i Rullkötter, 1995), kaurens i cetones d'estructura hopanoide. Així mateix, la important contribució dels àcids carboxílics lliures (quarta fracció) indica un estadi diagenètic primerenc on la hidròlisi de les macromolècules (exemple, membranes) encara és altament efectiva (Barakat i Rullkötter, 1995).