

**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

## **4. LA CONCA DE RIBESALBES**

## 4. LA CONCA DE RIBESALBES

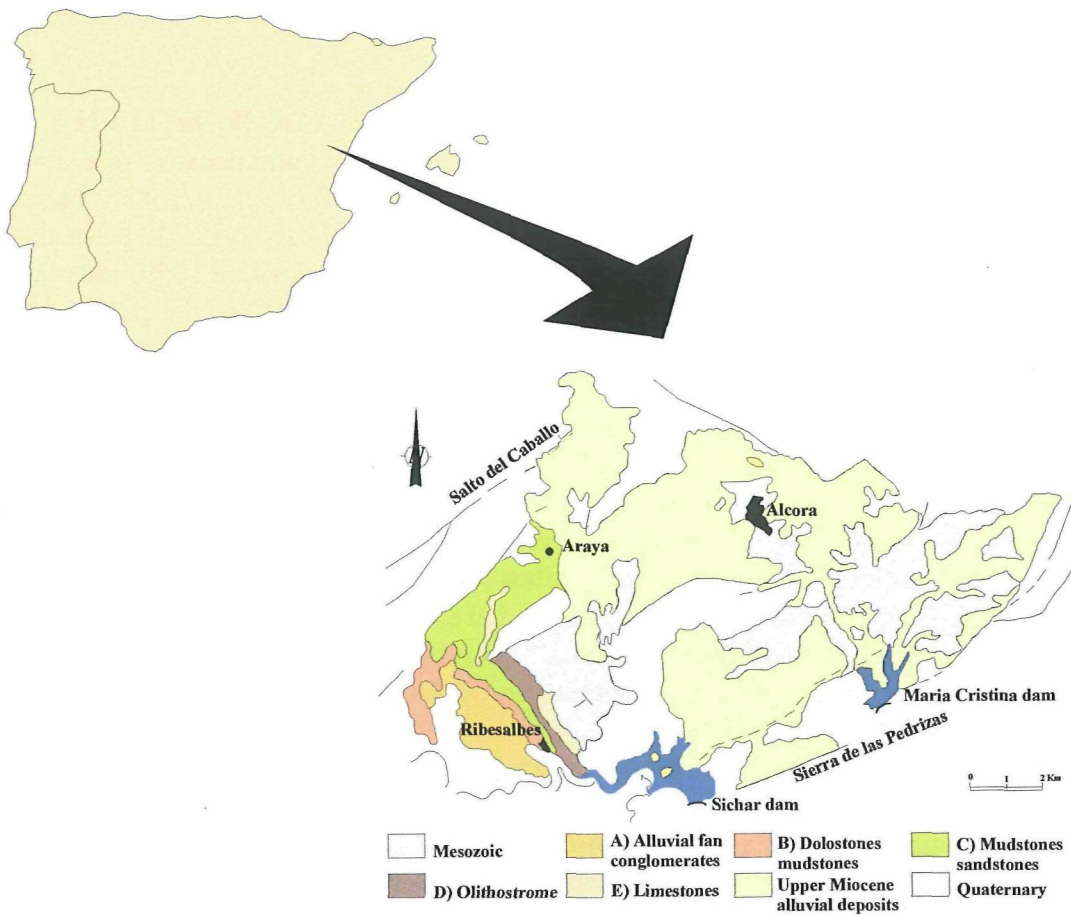
### 4.1 INTRODUCCIÓ

La conca lacustre de Ribesalbes, situada a la província de Castelló de la Plana, és coneguda des de molt antic per la presència de materials bituminosos, que foren explotats mitjançant tècniques de destil·lació entre els anys 1892 i 1922, aproximadament (Hernández i Cincuénegui, 1926). Els materials bituminosos de la conca de Ribesalbes van ser citats per primera vegada en *Los Anales de Historia Natural*, al 1799. Més tard, se'n fa una referència, en la memòria descriptiva de la província de Castelló, publicada al 1859, per la Real Academia de Ciencias. Els veritables descobridors en el sentit industrial, van ser Antonio Ruiz, de Ribesalbes i el Mestre Villalba, qui va endegar una destil·lació rudimentària a l'any 1892. Van ser declarades mines al 1894, pel vice-cònsol anglès a Castelló August Stubbs, de la Societat Geològica de França, qui va fer un estudi del jaciment i instal·là una retorta escocesa vertical de 6 metres per a la destil·lació del mineral. Posteriorment, cap a l'any 1904 es constituí la societat anglesa "Castellón Oil Company" que explotà el jaciment de Ribesalbes i durant la Primera Guerra Mundial es van interrompre els treballs d'explotació fins al 1918, any en què van ser arrendats a la Sociedad Comercial e Industrial Española, que, després d'una sèrie de continus fracassos, es va veure obligada a abandonar-les de forma definitiva cap a l'any 1922 (Hernández i Cincuénegui, 1926).

Els afloraments en explotació arribaren a ser quatre i es trobaven a ambdós costats del riu Millars, on s'hi van obrir diverses galeries. El material extret estava format per margues, amb uns gruixos que oscil·laven entre 1.5 i 2 m. Les margues eren força ben llitades, exfoliables, de color gris o verdós, quan eren fresques. Quan perdien l'aigua d'impregnació, la disodila cremava fàcilment. La piròlisi era feta en unes retortes escoceses verticals per als assaigs, i en forns basats en el mètode "Del Monte" de baixa temperatura per a l'explotació industrial. La cubicació de les reserves de la conca s'estimaren en uns 59 Mt fent una explotació fins a 200 m de profunditat (Anadón, 1992).

### 4.2 SITUACIÓ GEOLÒGICA

La conca de Ribesalbes està situada a l'extrem SE del sector meridional de la zona d'enllaç entre la serralada Costanera i la Ibèrica, en la comarca de la Plana Baixa, a 30 Km de Castelló de la Plana (**figura 1**). La conca és una fossa tectònica limitada en els seus extrems occidental i sud-oriental per falles normals en direcció NNE-SSO i ENE-OSO, respectivament. En aquesta zona es poden observar un conjunt d'afloraments drenats pel riu Millars, situats a Ribesalbes, Onda i Fanzara. Els afloraments es troben en disposició allargassada, de NO a SE, en nombre de quatre, són parcialment recoberts per esbaldregats quaternaris, i formats per terrenys d'origen lacustre rics en argiles bituminoses. Els millors afloraments dels materials lacustres es situen al voltant de la localitat de Ribesalbes.



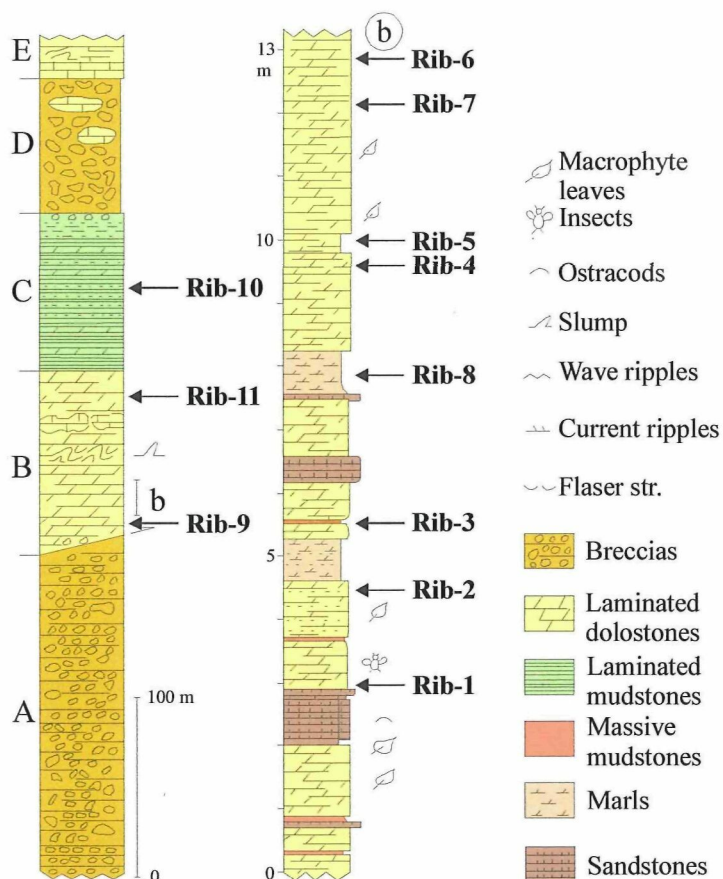
**Figura 1:** Situació i descripció geològica de la conca de Ribesalbes (Anadón *et al.*, 1989a).

La successió estudiada va tenir el seu origen en un llac del Miocè mitjà, pertanyent a l'estatge del Serraval·lià, fa uns 12 milions d'anys. L'anàlisi estratigràfica dels sediments permeten reconèixer un llac de grans dimensions d'uns 50 Km<sup>2</sup> de superfície i una conca hidrològica d'uns 150 Km<sup>2</sup> (Anadón *et al.*, 1989a).

El contingut de matèria orgànica és força elevat i la seva distribució no és uniforme en tots els estrats de la conca. Els nivells més rics es localitzen principalment entre la part mitja i alta de la seqüència d'ompliment de la conca, mentre que la part basal n'és la més pobre.

Els ions predominants del llac probablement foren l'hidrogenocarbonat i el sulfat, així com els cations calci i magnesi (Anadón *et al.*, 1988). L'àrea font es caracteritza pel domini dels carbonats del Cretaci i del Juràssic, així com petits afloraments de gresos i lutites, carbonats i evaporites del Triàsic.

La vegetació identificada correspon a plantes superiors de clima subtropical a tropical, juntament amb algues *Botriococcus braunii* (Hernández i Cincuénegui, 1926).



**Figura 2:** Columna estratigràfica de la conca de Ribesalbes i situació de les mostres estudiades (Anadón *et al.*, 1989a).

La seqüència d'ompliment de la conca és formada per les unitats que es mostren a la **figura 2** (Anadón *et al.*, 1989a). La unitat A comprèn uns 300 m de material detrític consistent en dipòsits de fluxos de masses d'origen col.luvial-al.luvial.

La unitat B, d'origen lacustre, és formada fonamentalment per uns 100 m de dolomies pobres en magnesi. La presència de fulles de plantes, insectes i amfibis, ben preservats en el registre fòssil, així com l'existència de laminació i l'absència de fauna bentònica, suggereixen que en aquest període es formà un llac meromíctic amb unes condicions anòxiques. La presència de pirita del tipus framboidal associada a nivells rics en matèria orgànica, denota condicions reductores del medi sedimentari i confirmaria les condicions d'anoxicitat, l'estratificació de la capa d'aigua i paral·lelament el caràcter relativament profund del llac (Permanyer i García Vallès, 1986).

La unitat C està constituïda fonamentalment per limolites i gresos amb un gruix de 90 m. L'aportació de material detrític es fa més notòria en aquesta unitat, així la presència d'estructures d'onatge suggereixen l'existència d'episodis d'agitació en un fons de llac menys profund.

La unitat D és formada per un nivell olistostròmic de calcàries del Cretaci d'uns 70 m de gruix. Finalment, la unitat E, formada per una alternança de calcàries amb intercalacions d'argiles d'uns 25 m de gruix, es degué formar en un ambient lacustre obert d'aigües somes. Les mostres analitzades provenen de la unitat B i C, i la seva situació es mostra a la columna estratigràfica (**figura 2**).

### 4.3 ANÀLISI ELEMENTAL

La **taula 1** recull el resultat de l'anàlisi elemental (%C, %H, %N, %S,  $S_{org}/C$  i C/N) i el percentatge en carbonat.

La majoria de les mostres estudiades es poden considerar roques mare del tipus carbonat, perquè el percentatge en carboni és superior al 0.3% (Tissot i Welte, 1984; Köster *et al.*, 1988).

L'elevat contingut de sofre de les mostres de la conca de Ribesalbes (**taula 1**) s'atribueix als aports terrestres de guixos evaporítics del Keuper (Triàsic). La reducció del sulfat en les aigües de lixiviació, juntament amb un ambient deposicional anòxic, probablement foren les condicions necessàries per a la formació de les pissarres bituminoses (Anadón *et al.*, 1989a). Així mateix, les elevades concentracions de sofre i carboni orgànic juntament amb l'absència de ferro van incrementar la formació i preservació dels compostos orgànics sofrats (de las Heras *et al.*, 1997).

Les dades Rock-Eval (Permanyer i García Vallés, 1987; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993b) indiquen que la matèria orgànica és de procedència algal (**Tipus I**).

Mentre que la relació entre el sofre incorporat en la matèria orgànica i el carboni orgànic confirmen el **tipus I-S** del querogen de la majoria d'aquestes mostres.

**Taula 1:** Anàlisi elemental de les mostres de la conca de Ribesalbes.

Mostra	%C	%H	%N	%S	$S_{org}/C$	C/N	%CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Rib-1	0.5	0.85	0.16	0.97	0.640	4.4	30.2
Rib-2	11.5	1.75	0.15	1.68	0.048	89.4	44.3
Rib-3	<b>10.7</b>	<b>1.75</b>	<b>0.15</b>	<b>1.92</b>	<b>0.055</b>	<b>83.2</b>	<b>29.4</b>
Rib-4	1.4	0.27	0.03	0.20	0.041	54.4	50.4
Rib-5	13.3	1.43	0.09	1.13	0.027	172.4	24.6
Rib-6	<b>13.3</b>	<b>2.06</b>	<b>0.11</b>	<b>2.40</b>	<b>0.064</b>	<b>141.1</b>	<b>40.3</b>
Rib-7	10.3	n.c.	0.66	0.33	0.056	18.2	n.c.
Rib-8	3.5	0.58	0.08	0.70	0.068	51.1	60.9
Rib-9	1.3	0.41	0.04	0.13	0.026	32.5	70.3
Rib-10	<b>1.1</b>	<b>0.15</b>	<b>0.04</b>	<b>0.55</b>	<b>0.018</b>	<b>27.5</b>	<b>89.7</b>
Rib-11	0.2	0.16	0.02	0.02	n.c.	11.7	87.3

Els valors del paràmetre  $S_{org}/C$  (**taula 1**) oscil·len entre un valor mínim de 0.018 (**Rib-10**) i un valor màxim de 0.640 (**Rib-1**). Aquesta relació permet classificar les mostres en tres grups: el primer dels quals estaria format per la mostra **Rib-1**, la qual presenta el valor més gran de la relació  $S_{org}/C$ ; el segon grup el formarien les mostres **Rib-2**, **Rib-3**, **Rib-4**, **Rib-6**, **Rib-7** i **Rib-8**, les quals es podrien associar a medis deposicionals diferents en funció del percentatge en sofre, finalment, el tercer grup estaria format per les mostres amb una relació  $S_{org}/C$  més petita (**Rib-5**, **Rib-9** i **Rib-10**).

Donat que la relació  $S_{org}/C$  és superior a 0.04 en la major part de les mostres, es pot afirmar que el querogen és de tipus I-S (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993b), el qual s'ha suggerit genera petroli a madureses relativament més baixes que el querogen de tipus I (Tomic *et al.*, 1995). Aquest tipus de querogen s'acostuma a formar principalment en medis deposicionals caracteritzats per una litologia carbonatada on es desenvolupa el procés de sulfato-reducció, i a més el Fe és el reactiu limitant; en aquestes condicions el sofre s'incorpora a la matèria orgànica per formar querògens del tipus I-S.

Els valors de la relació C/N (**taula 1**) oscil·len entre un valor mínim de 4.4 (**Rib-1**) i un màxim de 172.4 (**Rib-5**). Les mostres que presenten valors més grans són: **Rib-5** i **Rib-6**. Després vindrien les mostres **Rib-2** i **Rib-3** que presenten una relació C/N entre 83 i 90, el següent grup estaria format per les mostres **Rib-4**, **Rib-7** a **Rib-11** les quals presenten una relació C/N entre 11-55. Dins d'aquest grup destaquen les diferències entre els valors de les mostres **Rib-4** i **Rib-8** amb la resta de mostres. Els valors grans de la relació C/N en les mostres **Rib-2**, **Rib-3**, **Rib-5** i **Rib-6** es podrien correlacionar amb importants aportos de fitoplàncton (Tyson, 1995). En canvi, els valors més baixos es troben en les mostres **Rib-7** i **Rib-11**, que correspondrien a aportos principalment lacustres, més baixos com més autòctons siguin els aportos i més anòxic sigui el medi (Cranwell, 1986; Pillon *et al.*, 1986). Finalment, el valor més baix li correspondria a la mostra **Rib-1**.

Atenent al percentatge en carbonat (**taula 1**), les mostres es poden classificar en dos grups: les que presenten un percentatge superior al 60 i aquelles amb un percentatge inferior al 51. El primer grup estaria constituït per les mostres: **Rib-8** a **Rib-11**, on el valor màxim correspondria a la mostra **Rib-10**. Aquestes mostres caldria associar-les a medis lacustres altament bioturbats (Jones, 1984), o ambients marginals sotmesos a fluctuacions en el nivell de les aigües i, per tant sotmesos a una major evaporació. La resta de mostres es podrien incloure dins el segon grup: **Rib-1** a **Rib-6**, on el valor mínim correspon a la mostra **Rib-5**. Aquestes mostres es poden associar a un medi lacustre poc bioturbat (Jones, 1984) que en el context d'aquesta conca podrien correspondre a talussos allunyats dels aportos al·lòctons o bé a la conca més profunda. Aquelles mostres marginals amb un contingut relativament baix en carbonat es podrien associar a zones sotmeses a aportos siliciclàstics d'origen fluvial.

## 4.4 ANÀLISI DE LA FRACCIÓ LIPÍDICA

L'anàlisi de la composició lipídica de les mostres de Ribesalbes ha permès agrupar les onze mostres en tres grups ben diferenciats. Cadascun d'ells comprèn una sèrie de mostres que es caracteritzen per presentar una distribució semblant en els cromatogrames estudiats. Per aquest motiu, la discussió de l'anàlisi lipídica es fa sobre una mostra representativa de cada grup, fent extensius els resultats a la resta de mostres, tot indicant, si s'escau, les possibles diferències.

Així, el primer grup el formarien les mostres **Rib-1** a **Rib-5**, representat per la mostra **Rib-3**, la qual pertany a la seqüència de color gris fosc formada per dolomies laminades de la unitat B. La matèria orgànica s'acompanya de material clàstic procedent d'aports terrestres. El segon grup el formen les mostres **Rib-6** a **Rib-8** i està representat per la mostra **Rib-6**, la qual ha estat recollida en la part superior de la seqüència, on dominen les dolomies no laminades de coloració fosca. Finalment, el tercer grup comprèn les mostres **Rib-9** a **Rib-11** i ve representat per la mostra **Rib-10**, la qual pertany a la unitat C de la columna estratigràfica i està formada per calcària negra fètida.

### 4.4.1 COMPOSTOS HIDROCARBONATS

#### 4.4.1.1 ALCANS LINEALS

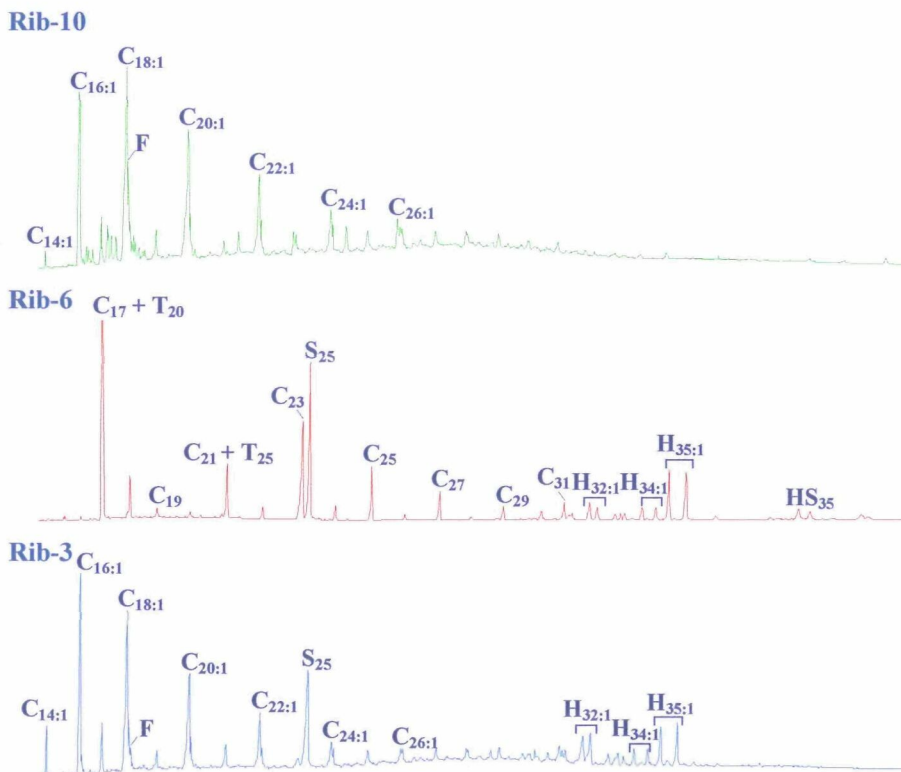
A la **figura 3** es mostren els cromatogrames de masses de la primera fracció de les mostres **Rib-3**, **Rib-6** i **Rib-10**. Els compostos majoritaris en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** són els hidrocarburs saturats, concretament, en la mostra **Rib-6** predomina l'hydrocarbur isoprenoide altament ramificat de  $C_{20}$ , mentre que en la mostra **Rib-10** hi dominen els alcans insaturats. També destaca en la mostra **Rib-6** la presència dels derivats tiofènics altament ramificats de 20 i 25 àtoms de carboni, els hopens i els tienilhopans.

Els fragmentogrames de masses  $m/z$  85 dels alcans saturats es presenten en la **figura 4**. Els perfils de les distribucions de les mostres **Rib-3** i **Rib-10** són molt semblants. En aquest sentit, es pot observar que el rang de la sèrie comprèn els homòlegs de  $C_{16}$  a  $C_{35}$ , amb predomini parell entre  $C_{18}$ - $C_{26}$  i senar de  $C_{27}$ - $C_{35}$ ; l'alca més abundant és l'octadecà. El rang de la mostra **Rib-6** també oscil·la entre  $C_{16}$  i  $C_{35}$ , per contra, el predomini és senar de  $C_{19}$  a  $C_{37}$ , i el màxim es troba a  $C_{23}$ .

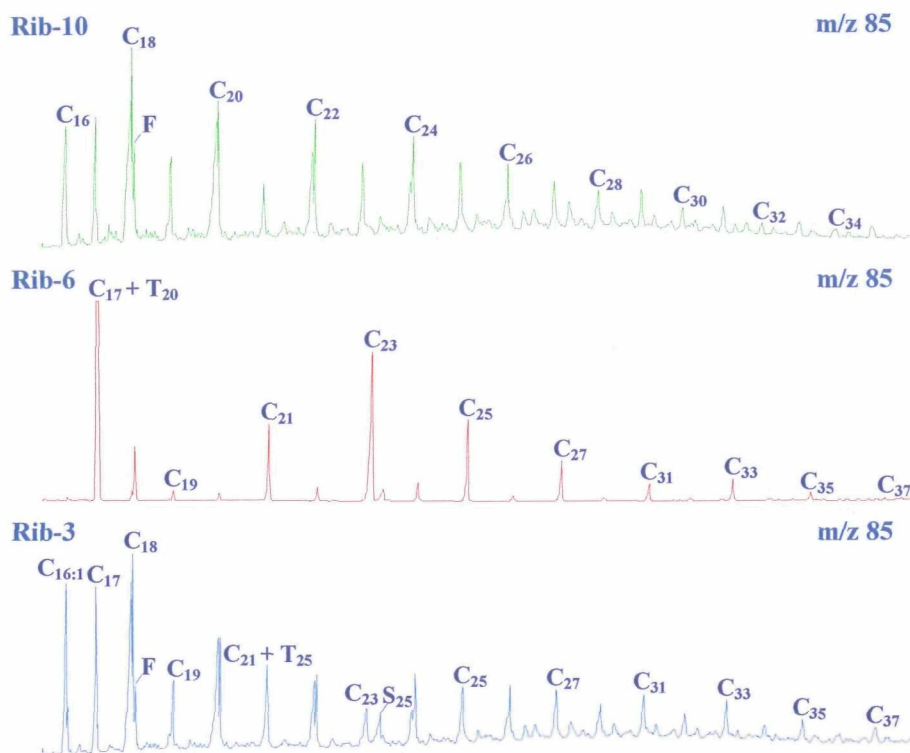
El predomini dels alcans de cadena curta en les mostres **Rib-3** i **Rib-10** indica que les contribucions més importants van ser d'origen autòcton, procedents d'algues i de bacteris. La major abundància de l'alca  $C_{18}$  en les mostres **Rib-3** i **Rib-10** caldria atribuir-lo al domini dels aports fonamentalment bacterians (Grimalt i Albaigés, 1987), mentre que la distribució de la mostra **Rib-6** apunta a una barreja d'aports autòctons i al·lòctons, amb domini dels primers i caracteritzats pel seu origen algal, donada la gran intensitat del pic de l'hydrocarbur altament ramificat de  $C_{20}$ . Els aports al·lòctons de la mostra **Rib-6** són minoritaris en relació a la probable contribució algal i podrien procedir principalment de les plantes superiors (Eglinton *et al.*, 1962; Eglinton i Hamilton, 1963, 1967; Tulloch, 1976; Kawamura *et al.*, 1987; Bianchi *et al.*, 1993; Disnar i Harouna,



1994; Vioque *et al.*, 1994; Hietala *et al.*, 1995; Rieley *et al.*, 1995; Osborne i Stevens, 1996). No obstant, no s'hauria d'excloure la contribució d'altres fonts, com pot ser el cas de vegetacions de prades o pantans, les quals també es caracteritzen per presentar distribucions amb màxims entre  $C_{29}$ - $C_{31}$  (Eglinton i Hamilton, 1967; Nishimoto, 1974; Kawamura i Ishiwatari, 1984a; Simoneit *et al.*, 1984) o aportats algals (Nichols *et al.*, 1988; Viso *et al.*, 1993; Lichtfouse *et al.*, 1994; Colombo *et al.*, 1996, 1997). Recentment, també s'han identificat distribucions d'alcans de longitud de cadena gran en molses (màx:  $C_{25}$ - $C_{31}$ ), joncs (màx:  $C_{27}$ ) i líquens (màx:  $C_{31}$ ) (Zygodlo *et al.*, 1993; Ficken *et al.*, 1998).



**Figura 3:** Fragmentograma de masses de la primera fracció de les mostres **Rib-10**, **Rib-6** i **Rib-3**.  $C_n$  es refereix al nombre d'àtoms de carboni dels alcans lineals,  $C_{n:1}$  és el símbol emprat per designar els alquens de  $n$  àtoms de carboni amb una insaturació en la posició 1, **F** és el fità, **T<sub>20</sub>**, **T<sub>25</sub>** i **S<sub>25</sub>** són els alcans altament ramificats de 20 i 25 àtoms de carboni, i el 2-isobutil-4-[6'-(3',9',13'-trimetil)tetradecil]tiofè, respectivament. **H<sub>n:1</sub>** són els 17(21)-hopens de  $n$  àtoms de carboni i **HS<sub>35</sub>** són els tienilhopans de 35 àtoms de carboni.



**Figura 4:** Fragmentograma de masses dels alcans lineals  $m/z$  85 de les mostres **Rib-10**, **Rib-6** i **Rib-3**. Els hidrocarburs alifàtics lineals s'indiquen amb el símbol  $C_n$ , on  $n$  és el nombre d'àtoms de carboni de l'alcà i  $C_{n-1}$  és la simbologia emprada per designar els hidrocarburs alifàtics lineals insaturats. Finalment, també destaquen el fità **F**, els hidrocarburs altament ramificats **T<sub>20</sub>** i **T<sub>25</sub>**, de 20 àtoms i 25 àtoms de carboni, respectivament, i el tiofè **S<sub>25</sub>**, que deriva de l'hydrocarbure **T<sub>25</sub>**.

#### 4.4.1.2 ISOPRENOIDES LINEALS

El pristà i el fità són menys abundants que els alcans lineals. La relació pristà/fità és lleugerament inferior a la unitat en les mostres **Rib-3** i **Rib-10**, i molt proper a la unitat en la mostra **Rib-6**. Els resultats d'aquest paràmetre suggereixen que les mostres **Rib-3** i **Rib-10** van pertànyer a ambients deposicionals lleugerament anòxics (Didyk *et al.*, 1978), mentre que l'escàs predomini del pristà sobre el fità en la mostra **Rib-6** s'associa a un ambient no gaire diferent de les altres mostres, però sí, amb un cert caràcter òxic; això sí, sense tenir present les limitacions del paràmetre per tal d'avaluar l'oxicitat del medi (Goossens *et al.*, 1984; Tissot i Welte, 1984; ten Haven *et al.*, 1987d).

A banda d'aquests compostos, també s'han trobat els hidrocarburs isoprenoides 2,6,10,14,18-pentametileicosà ( $I_{25}$ ), 2,6,10,14,18,22-hexametiltetracosà ( $I_{30}$ ), 2,6,10,14,18,22,24-heptametiloctacosà ( $I_{35}$ ) en les mostres **Rib-3** i **Rib-10**. L'homòleg  $I_{25}$  s'ha descrit en bacteris metanògens (Brassell *et al.*, 1981), halòfils (Waples *et al.*, 1974; Brassell *et al.*, 1981; ten Haven *et al.*, 1985) i termoacidòfils (Holzer *et al.*, 1979; Risatti *et al.*, 1984).

Els precursors biològics més importants dels isoprenoides de més de 20 àtoms de carboni són d'origen bacterià. Per exemple, els lípids dels arqueobacteris es caracteritzen per contenir estructures isoprenoides de 40 àtoms de carboni en forma de gliceril èter. Aquests compostos provenen de la unió cap-cap de dues cadenes de fità.

Els arqueobacteris (metanògens, termoacidòfils i halòfils) es poden trobar en ambients molt diferents. Els bacteris metanògens són els més freqüents, es troben fonamentalment en sediments anòxics per sota de la zona de sulfato-reducció. Aquests contenen els isoprenoides regulars de C<sub>18</sub> a C<sub>25</sub> i els irregulars d'unió "cua-cua" de C<sub>22</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>30</sub> (esqualè) i C<sub>40</sub> (licopà) (Brassell *et al.*, 1981; Risatti *et al.*, 1984; Rowland, 1990). D'aquests en destaquen els de 20, 25 i 30 àtoms de carboni. Els isoprenoides C<sub>25</sub> i C<sub>40</sub> (licopà) han estat proposats com a biomarcadors dels bacteris metanògens (Brassell *et al.*, 1981).

Els bacteris halòfils contenen lípids d'estructura isoprenoide que inclouen el d'estructura irregular C<sub>30</sub> (esqualè) i, particularment, l'homòleg d'estructura regular 2,6,10,14,18-pentametileicosà de 25 àtoms de carboni. Aquest últim podria tractar-se d'un biomarcador propi dels bacteris halòfils i haloalcòfils, així com de la hipersalinitat del medi (Waples *et al.*, 1974; Brassell *et al.*, 1981; ten Haven *et al.*, 1985). No obstant, la seva aplicació com a biomarcador és limitada, donat que també ha estat identificat en bacteris termoacidòfils (Brassell *et al.*, 1981).

L'origen de l'isoprenoide de 35 àtoms de carboni no ha estat descrit en cap microorganisme ni tampoc en mostres geològiques.

Altres precursors dels hidrocarburs isoprenoides C<sub>29</sub>, C<sub>34</sub>, C<sub>39</sub> i C<sub>40</sub> en disposició "cap-cua" són els oligoterpenols de les coníferes (Philp i Gilbert, 1986).

#### 5.4.1.3 ISOPRENOIDES ALTAMENT RAMIFICATS

A totes les mostres s'ha observat la presència dels hidrocarburs d'estructura isoprenoide altament ramificats. Aquests són molt menys abundants que els alcans lineals, excepte en la mostra **Rib-6**, on predomina l'hidrocarbur C<sub>20</sub>. D'entre els més abundants destaquen els homòlegs 2,6,10,14-tetrametil-7-(3-metilpentil)pentadecà (C<sub>25</sub>) i 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà (C<sub>20</sub>), els quals es troben àmpliament distribuïts en sediments recents (Albaigés *et al.*, 1984a; Rowland *et al.*, 1985; Robson i Rowland, 1986). L'origen d'aquests hidrocarburs encara no està totalment resolt. Fins al moment, només s'ha identificat el 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà a l'alga verda *Enteromorfa prolifera* (Rowland *et al.*, 1985) i en algunes algues diatomees, com per exemple la *Haslea ostrearia* (Nichols *et al.*, 1988; Volkman *et al.*, 1994a; Rowland *et al.*, 1995; Belt *et al.*, 1996; Wraige *et al.*, 1997, 1998). Hernández i Jaffé (1997) van identificar l'hidrocarbur isoprenoide altament ramificat de 20 àtoms de carboni amb una insaturació en sediments recollits als Everglades de Florida. Aquest compost es va comprovar que era particularment abundant en els extractes dels lípids de les mostres del perífiton, per aquest motiu va ser proposat com un biomarcador de la biomassa en l'ecosistema dels Everglades (Hernández i Jaffé, 1997). A més d'aquests hidrocarburs, s'ha descrit un homòleg ramificat de C<sub>25</sub> amb dues insaturacions (Yruela *et al.*, 1990; Hird *et al.*, 1992; Belt *et al.*, 1994) i la cadena isoprenoide de 10 àtoms de carboni situada al carboni 3 de

la cadena farnesil en comunitats bentòniques amb abundant presència de diatomees (Summons *et al.*, 1993) i l'hidrocarbur altament ramificats de C<sub>21</sub> amb un metil addicional situat al carboni 5 de la cadena lateral (Dunlop i Jefferies, 1985; Kenig *et al.*, 1995a). Els estudis recents posen de manifest que les algues diatomees són els precursors biològics dels alquens isoprenoides altament ramificats C<sub>25</sub> i C<sub>30</sub> trobats en mostres geològiques i possiblement també dels homòlegs C<sub>20</sub> i C<sub>35</sub> (Sinninghe Damsté *et al.*, 1999). En aquest sentit, Volkman *et al.* (1998) i Sinninghe Damsté *et al.* (1999) han comprovat, respectivament, que la diatomea marina *Rhizosolenia setigera* sp. d' Austràlia i de l'Atlàntic Nord, sintetitzen l'alquè altament ramificat de 25 àtoms de carboni. Sinninghe Damsté *et al.* (1999) també observaren que en augmentar la temperatura de l'aigua, disminuïa relativament la contribució de l'IAR C<sub>25:5</sub> respecte els hidrocarburs totals.

Els hidrocarburs isoprenoides altament ramificats es troben àmpliament distribuïts en la geosfera (Rowland i Robson, 1990) en forma d'alcans, alquens i compostos orgànics sofrats. Aquests compostos presenten esquelets de 20, 25, 30 o 35 àtoms de carboni. L'estructura de l'homòleg alcà de 20 àtoms de carboni, el 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà està formada per quatre unitats isoprenil (Yon *et al.*, 1982). Les estructures de la resta dels homòlegs es creu que deriven del C<sub>20</sub> per addició d'una unitat isoprenil al final de la cadena lateral tal i com es va suggerir per l'hidrocarbur ramificat C<sub>25</sub> (Bayona *et al.*, 1983). Les estructures dels hidrocarburs altament ramificats de C<sub>20</sub> [2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà] (Yon *et al.*, 1982), C<sub>25</sub> [2,6,10,14-tetrametil-7-(3-metilpentil)pentadecà] (Robson i Rowland, 1986) i C<sub>30</sub> [2,6,10,14,18-pentametil-7-(3-metilpentil)nonadecà] (Robson i Rowland, 1986) van ser determinades per síntesi. Hoefs *et al.* (1995a) van identificar l'esquelet de l'homòleg de C<sub>35</sub> [2,6,10,14,18,22-hexametil-7-(3-metilpentil)tricosà], el qual es presenta en forma d'alquè amb 7 insaturacions. A part d'aquests, Rospondek *et al.* (1997) van identificar per primera vegada l'alquè ramificat de 26 àtoms de carboni [2,6,10,13,14-pentametil-7-(3-metilpentil)pentadecà] en mostres de la Formació Menilite de Polònia.

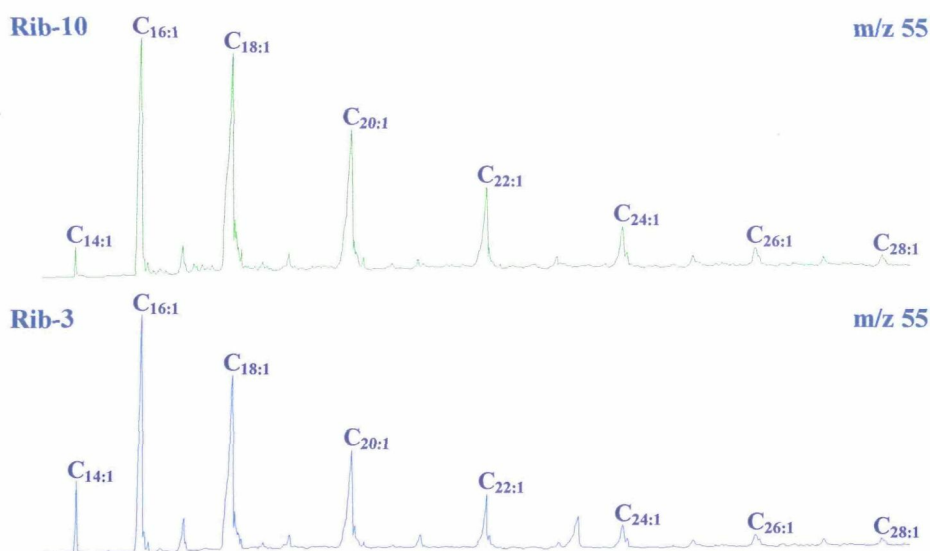
Aquests compostos han estat descrits en una gran varietat de materials geològics tant recents com antics i des d'ambients lacustres a hipersalins. Entre altres exemples de mostres recents, destaquen els sediments marins costaners de Florida (Gearing *et al.*, 1976) on es van descriure per primera vegada aquests compostos, posteriorment van ser identificats en regions marines com Puget Sound (Barrick *et al.*, 1980), Perú (Volkman *et al.*, 1993), Espanya (Albaigés *et al.*, 1984a,b) i a l'Antàrtida (Nichols *et al.*, 1988). També han estat descrits en ambients evaporítics, com Shark Bay (Dunlop i Jefferies, 1985), Abu Dhabi (Kenig *et al.*, 1990), en llacs hipereutròfics (Grimalt *et al.*, 1991b), en petits llacs hipersalins d'origen continental (Albaigés *et al.*, 1984a; Kurakolova *et al.*, 1991) o salines (Barbé *et al.*, 1990; Grimalt *et al.*, 1992; Teixidor, 1996), en sediments del Mar Negre (Kohnen *et al.*, 1990b), del Mar Caspi (Belt *et al.*, 1994), del Mar d'Aràbia (Hoefs *et al.*, 1995a,b), en llacs salats de l'Antàrtida i en fiords (Robertson *et al.*, 1995), en el gel d'origen marí que envolta l'Antàrtida (Nichols *et al.*, 1988) i en mostres d'aigua de les costes de Terranova (Bieger *et al.*, 1997).

En aquests ambients, els hidrocarburs ramificats apareixen en forma de poliens tant en la columna d'aigua com en els sediments (Rowland *et al.*, 1995). En canvi, en les mostres antigues es presenten, principalment, en forma d'hidrocarburs saturats o combinats amb sofre (de las Heras, 1989; Sinninghe Damsté *et al.*, 1989b, 1993b; Kohnen *et al.*, 1990b;

Köster *et al.*, 1995a; Rowland i Robson, 1990; Hauke *et al.*, 1993; Koopmans *et al.*, 1993; Schaeffer, 1993; McKirdy *et al.*, 1995; Schouten *et al.*, 1995a; Yamamoto i Watanabe, 1995; Bouloubassi *et al.*, 1997; Rospondek *et al.*, 1997).

#### 4.4.1.4 ALQUENS

També s'han trobat hidrocarburs lineals amb una insaturació a la posició 1 ( $\Delta^1$ ). Els alquens són els hidrocarburs més abundants a les mostres **Rib-3** i **Rib-10** (figura 5). Les distribucions es caracteritzen pels homòlegs de cadena curta entre  $C_{14}$  i  $C_{28}$ , amb predomini parell i el màxim es situa entre  $C_{16}$ - $C_{18}$  (les distribucions amb predomini parell no han estat gaire descrites). En la mostra **Rib-6**, els alquens són minoritaris en relació als hidrocarburs saturats. Els hidrocarburs insaturats trobats en aquestes mostres podrien procedir d'aports bacterians (Grimalt i Albaigés, 1987).



**Figura 5:** Fragmentograma de masses dels hidrocarburs alifàtics insaturats lineals  $m/z$  55 de les mostres **Rib-10** i **Rib-3**. La distribució dels alquens comprèn els homòlegs de  $C_{14}$  a  $C_{28}$ , amb una insaturació a la posició 1 de la cadena hidrocarbonada.

Els *n*-alquens amb menys de 22 àtoms de carboni i predomini senar *n*- $C_{15:1}$ , *n*- $C_{17:1}$  i *n*- $C_{19:1}$  han estat identificats en algues (Winters *et al.*, 1969; Youngblood *et al.*, 1971; Weete, 1976) i en el plàncton. Les plantes superiors produeixen *n*-alquens de massa molecular gran, paral·lelament a la distribució dels *n*-alcans de les ceres epicuticulars, amb un rang entre  $C_{22}$  i  $C_{35}$  (Tulloch, 1976; Giger *et al.*, 1980; Albaigés *et al.*, 1984b). Les distribucions entre  $C_{23}$  i  $C_{31}$ , amb predomini senar, s'han descrit en altres ambients deposicionals lacustres (Giger *et al.*, 1980; Cardoso *et al.*, 1983; Albaigés *et al.*, 1984a; Cranwell *et al.*, 1987). La sèrie de  $C_{21}$  a  $C_{27}$ , amb predomini senar, s'ha trobat al cianobacteri, *Anacystis montana* (Gelpí *et al.*, 1970). Els alquens de  $C_{19}$  a  $C_{35}$  van ser

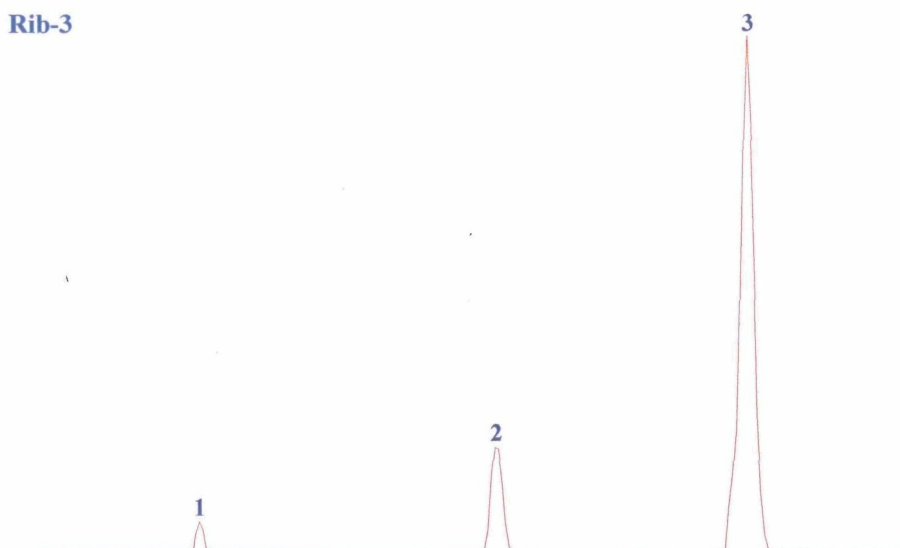
identificats en unes mostres de sòl de l'Antàrtida, els precursors que se'ls va assignar van ser els cianobacteris, per l'absència de plantes superiors (Matsumoto *et al.*, 1990). Les olefines de massa molecular gran han estat descrites en plantes com és el cas de la canya de sucre (Sorm *et al.*, 1964), roses (Mladenova *et al.*, 1983) i en falgueres (Lytle *et al.*, 1976). Es pensa que el mecanisme de biosíntesi d'aquests alquens transcorre per una descarboxilació (Gorgen i Boland, 1989), la qual cosa està amb concordança amb el predomini senar de les distribucions trobades en ambients deposicionals lacustres.

Els alquens es poden formar a partir dels alcohols per deshidratació (Philp i Gilbert, 1986). Aquests hidrocarburs insaturats acostumen a presentar-se en distribucions entre C<sub>14</sub> i C<sub>35</sub>.

## 4.4.2 COMPOSTOS OXIGENATS

### 4.4.2.1 CROMANS

Els cromans han estat identificats en petites quantitats només en la mostra **Rib-3** (figura 6). Aquests comprenen els homòlegs 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà [TM-TMTDC], 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà [DM-TMTDC] i 2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà [M-TMTDC]. S'ha trobat per primera vegada el 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà en la mostra **Rib-2**.



**Figura 6:** Fragmentograma de masses dels cromans  $m/z$  121 + 135 + 149 de la mostra **Rib-3**. Aquests comprenen els homòlegs 2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (1), 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (2) i 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (3).

Les estructures i distribucions dels cromans són anàlogues a les dels  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  tocoferols identificats en sediments de diferent naturalesa, plantes superiors, algues i bacteris (Goossens *et al.*, 1984; Bennet *et al.*, 1993; Orjala *et al.*, 1993; Li *et al.*, 1998). Malgrat l'analogia en l'estructura, no es creu que els tocoferols puguin ser els precursors dels cromans (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b; Sinninghe Damsté i de Leeuw, 1995). Li *et al.* (1995) van proposar que els cromans metilats es podrien formar per condensació dels fenols amb el fitol; no obstant, aquesta teoria ha estat qüestionada per Sinninghe Damsté i de Leeuw (1995). La presència del 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromè en la conca de Ribesalbes suggereix que aquest sigui un precursor diagenètic del 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (Cabrera *et al.*, 1997).

La gran semblança entre els paràmetres isotòpics ( $\delta^{13}\text{C}$ ) dels cromans i dels biomarcadors de les algues marines/cianobacteris, suggereix que els precursors dels cromans siguin els organismes productors primaris de la zona eufòtica (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993a; Kenig *et al.*, 1995b).

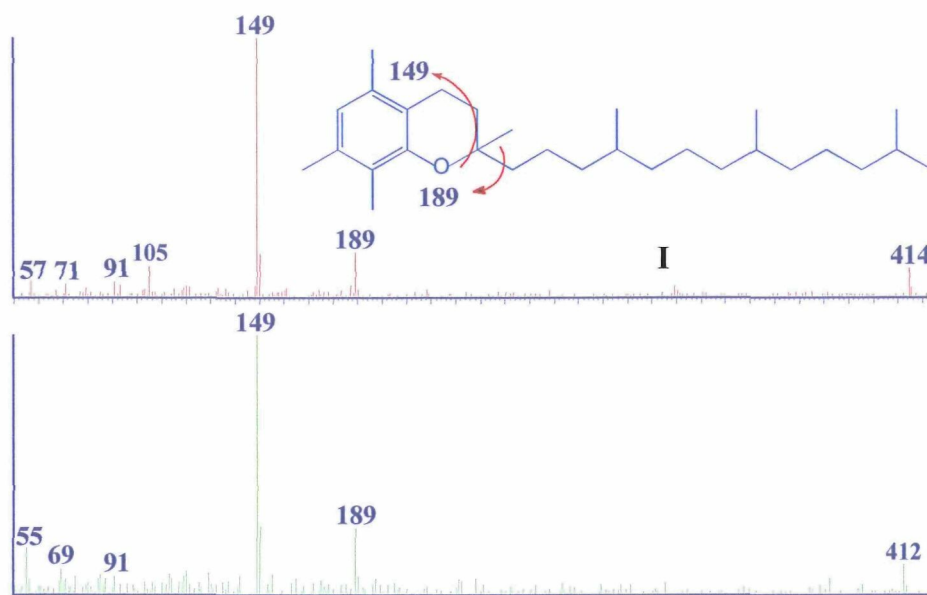
Les distribucions dels cromans han estat emprades com uns indicadors dels canvis de la paleosalinitat (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b; 1993a). S'ha observat que en els ambients deposicionals no-hipersalins hi predomina el [TM-TMTDC] mentre que el [M-TMTDC] pràcticament és absent. Sinninghe Damsté *et al.*, (1989a) van proposar el paràmetre **MTTC**, definit com el quocient entre el [TM-TMTDC] i la suma de tots els cromans.

El paràmetre **MTTC** de la mostra **Rib-3** (0.83) indica que l'ambient deposicional està lluny de ser hipersalí (<0.5) i es correlaciona amb una salinitat més baixa (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989a).

A la **figura 7** es presenten els espectres de masses del 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecenil)cromè (Cabrera *et al.*, 1997) i del seu homòleg saturat (**I**) (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b).

L'espectre de masses dels cromans identificats en mostres geològiques es caracteritza per un pic molecular d'intensitat relativament gran,  $m/z$  386, 400 o 414, segons el nombre de radicals metil substituïts en l'anell aromàtic. El pic base es forma per la pèrdua d'un grup propè de l'anell de cromà i ve definit per  $m/z$   $121 + 14n$ , on  $n$  correspon al nombre de metils units a l'esmentat anell. Finalment, destaca el fragment que es forma per la pèrdua de la cadena isoprenoide  $m/z$   $161 + 14n$  (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b).

Els cromans han estat identificats en sediments recents d'origen lacustre, en materials geològics d'origen marí, en pissarres bituminoses, lignits i petrolis (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b, 1992, 1993b,c; de las Heras, 1989; Schwark i Püttmann, 1990; Rowland, 1990; Barakat i Rullkötter, 1991; Betts *et al.*, 1991; Grimalt *et al.*, 1991b; Benalioulhaj *et al.*, 1993; Schaeffer, 1993; Schwark *et al.*, 1993, 1998; Kenig *et al.*, 1995b; Kodina *et al.*, 1995; Köster *et al.*, 1995b, 1997a; Gorchs, 1998; Grice *et al.*, 1998; van Kaam-Peters *et al.*, 1998), entre altres referències.



**Figura 7:** A la part superior de la figura es presenta l'espectre de masses del 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecenil)cromà i a la part inferior es mostra l'espectre de masses de l'homòleg insaturat, identificat en la mostra **Rib-2**.

#### 4.4.2.2 ALCANOLS

##### 1-ALCANOLS

Els 1-alcansols tan sols han estat identificats en la mostra **Rib-6**. La distribució d'aquests es caracteritza per la presència dels homòlegs de  $C_8$  a  $C_{29}$ , amb predomini parell i el màxim es situa entre  $C_{22}$ - $C_{24}$ .

El perfil dels 1-alcansols suggereix que la matèria orgànica prové principalment d'aports terrestres, de ceres epicuticulars de plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1967; Hunneman i Eglinton, 1972; Kolattukudy, 1976; Rieley *et al.*, 1991). No obstant això, no s'ha d'excloure un origen algal, donat que els alcohols saturats de  $C_{22}$ - $C_{28}$  amb predomini parell i amb màxim a  $C_{26}$ - $C_{28}$  han estat identificats en el cianobacteri *Anabaena cylindrica*, mentre que a l'alga eustigmatofita d'aigua dolça *Vischeria punctata* s'ha trobat una distribució de  $C_{16}$ - $C_{28}$  amb un fort predomini de l'alcohol  $C_{22}$  i  $C_{26:1}$ , respectivament (Volkman *et al.*, 1998, 1999).

Els alcohols lineals han estat identificats en sediments recents (Ikan *et al.*, 1975; Cranwell, 1977, 1978, 1984; Grimalt i Albaigés, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b; Madureira *et al.*, 1991, 1995; Pu i Jinggui, 1991; Yunker *et al.*, 1994, 1995; Jaffé *et al.*, 1995, 1996a; Hernandez i Jaffé, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a,b; Schulte *et al.*, 1997; Prartono i Wolff, 1998) i en mostres geològiques antigues (Arpino *et al.*, 1970; Aizenshtat *et al.*, 1973; Chaffee i Johns, 1985; Goossens *et al.*, 1989; de las Heras, 1989; McCaffrey *et al.*, 1991; Middelburg *et al.*, 1993; Teixidor *et al.*, 1993; Logan i Eglinton, 1994; Otto *et al.*, 1994; Huang *et al.*, 1995; Logan *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Bosch *et al.*, 1997;



Jenish *et al.*, 1997; Oldenburg *et al.*, 1997; Wang i Rullkötter, 1997; Wilkes *et al.*, 1997; Ficken *et al.*, 1998).

## 2-ALCANOLS

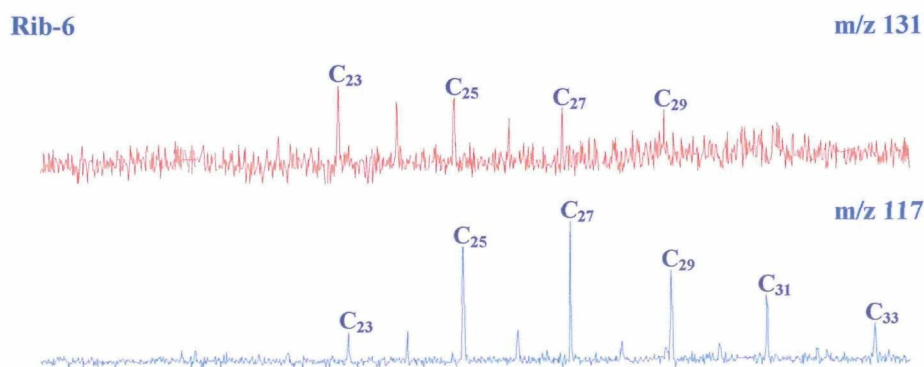
Els 2-alkanols només han estat identificats en la mostra **Rib-6**. A la **figura 8** es mostra el fragmentograma de masses dels alcanols secundaris ( $m/z$  117). La distribució dels 2-alkanols comprèn els homòlegs de  $C_{19}$  a  $C_{35}$ , amb predomini senar entre  $C_{23}$  i  $C_{35}$ , el màxim es localitza a  $C_{27}$ . La sèrie homòloga dels 2-alkanols és molt més abundant que la dels alcohols primaris. La semblança entre les distribucions dels alcans i els 2-alkanols suggereix que aquests s'hagin pogut format per oxidació bacteriana a partir dels alcans (Killinger, 1970; Allen *et al.*, 1971; Hayasaka i Klishe, 1971).

Els 2-alkanols lineals de  $C_{16}$ - $C_{20}$  han estat identificats en sediments de llacs recents (Cranwell, 1980). Els homòlegs de  $C_{16}$ - $C_{33}$ , amb predomini senar a partir de  $C_{21}$  i màxim a  $C_{27}$  han estat trobats en sediments recents de llacs eutròfics (Cranwell *et al.*, 1987), i els alcanols de  $C_{17}$ ,  $C_{18}$  i  $C_{20}$  s'han descrit en els sediments recents d'un llac alcalí hipereutròfic (Grimalt *et al.*, 1991b). De las Heras (1989) va trobar els 2-alkanols de  $C_{16}$  a  $C_{33}$  en sediments, pissarres bituminoses i carbons.

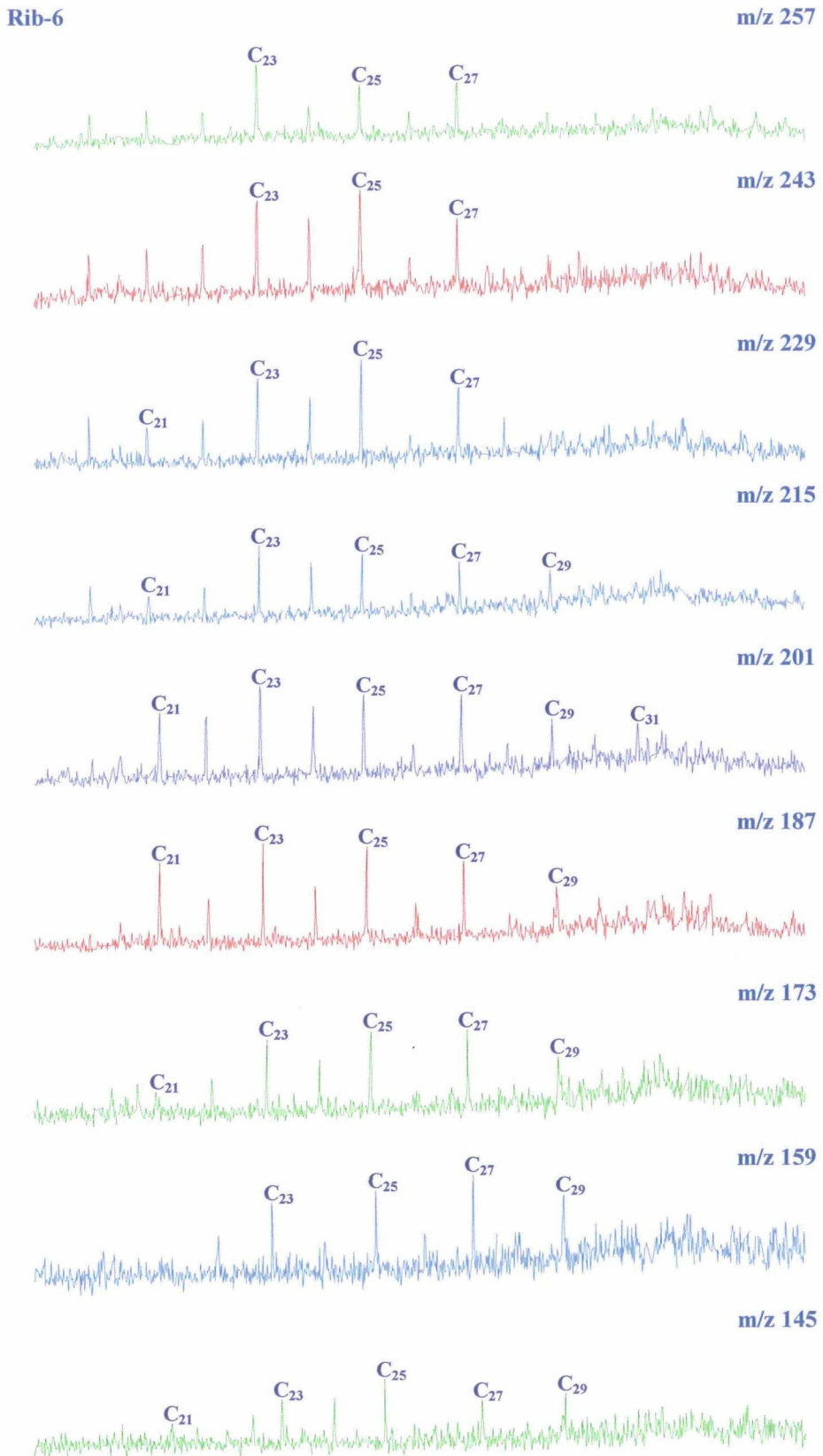
## ALTRES ALCANOLS SECUNDARIS

En la mostra **Rib-6** s'han trobat també les distribucions dels 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- i 12-alkanols, tal com es reflecteix en les **figures 8a** i **8b**. El perfil d'aquests alcohols secundaris mostra un cert predomini senar a partir de l'homòleg  $C_{23}$  i els derivats més abundants es troben entre  $C_{23}$  i  $C_{25}$ . Aquests alcohols secundaris són molt menys abundants que els 1- i 2-alkanols. La semblança entre aquestes distribucions i la dels 2-alkanols suggereix un origen bacterià per oxidació dels alcans.

La identificació d'aquestes sèries homòlogues d'alcohols secundaris no té precedents en els materials geològics. Tan sols de las Heras (1989) va identificar les distribucions dels 1-, 2-, 3-, 4-, 5- i 6-alkanols de  $C_{16}$ - $C_{33}$  en roques antigues d'origen lacustre. Els alcanols trobats en la mostra **Rib-6** es podrien haver format per l'oxidació bacteriana d'alcans en la columna òxica o bé en el mateix paleosòl (Allen *et al.*, 1971).



**Figura 8a:** Fragmentogrames de masses dels alcanols secundaris sililats identificats en la mostra **Rib-6**. El grup alcohol es situa en les posicions: 2- ( $m/z$  117) i 3- ( $m/z$  131).



**Figura 8b:** Fragmentogrames de masses dels alcanols secundaris sililats identificats en la mostra **Rib-6**. El grup alcohol es situa en les posicions: 4- (**m/z 145**), 5- (**m/z 159**), 6- (**m/z 173**), 7- (**m/z 187**), 8- (**m/z 201**), 9- (**m/z 215**), 10- (**m/z 229**), 11- (**m/z 243**) i 12- (**m/z 257**).