

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

4.4.2.3 AMIDES

Les alcanamides només apareixen a la sisena fracció de la mostra **Rib-10**. Segons la bibliografia consultada, Ribesalbes i Mequinensa serien les primeres conques geològiques on s'han trobat amides. En la distribució de les alcanamides destaquen els homòlegs insaturats Δ^9 i Δ^{11} de 18 àtoms de carboni, i en segon terme, hi trobem les amides saturades de C_{14} a C_{26} , amb predomini parell i màxim, també, a C_{18} .

El perfil d'aquesta distribució és molt semblant al de la fracció àcida, on també es troben els homòlegs amb una insaturació a la posició 9 o 11.

Els precursors biològics de les alcanamides fins al moment es desconeixen. No obstant, la semblança entre la distribució de les amides i els àcids apunten a un origen comú, potser afavorit per la probable presència d'amoniac que es formà en les condicions alcalines de deposició en el paleoambient sedimentari original.

L'hexadecanamida ha estat identificada en els olis essencials de les algues marines de l'espècie *Enteromorpha* (Kajiwara *et al.*, 1992) i les alquilamides insaturades de C_{12} i C_{14} han estat aïllades en els pericarps del *Zanthoxylum bungeanum* (Xiong *et al.*, 1997).

No es pot descartar del tot que les amides trobades siguin un artefacte analític degut al medi alcalí d'hidròlisi, una altra possibilitat seria un origen natural semblant al descrit per Xiong *et al.* (1997), però també es podrien formar en les condicions alcalines de deposició en el paleoambient sedimentari.

La tècnica RMN de ^{15}N ha posat de manifest la presència d'abundants funcions amida en els algenans de la microalga d'aigua dolça *Scenedesmus quadricauda* (Derenne *et al.*, 1993). Els algenans es troben molt protegits dins l'estructura macromolecular del querogen, per aquest motiu es mostren resistents a la hidròlisi, tot i que les amides són molt sensibles al trencament hidrolític (March, 1992) i, per tant, facilita que aquestes puguin sobreviure al procés de fossilització (Derenne *et al.*, 1993).

Les amides lineals i ramificades, amb un metil en la posició 2, de C_9 a C_{28} han estat descrites en la formació d'alquilnitrils per piròlisi de querògens (Regtop *et al.*, 1982; Ingram *et al.*, 1983).

A la **figura 9** es pot observar l'espectre de masses de la 9-octadecenamida (**II**).



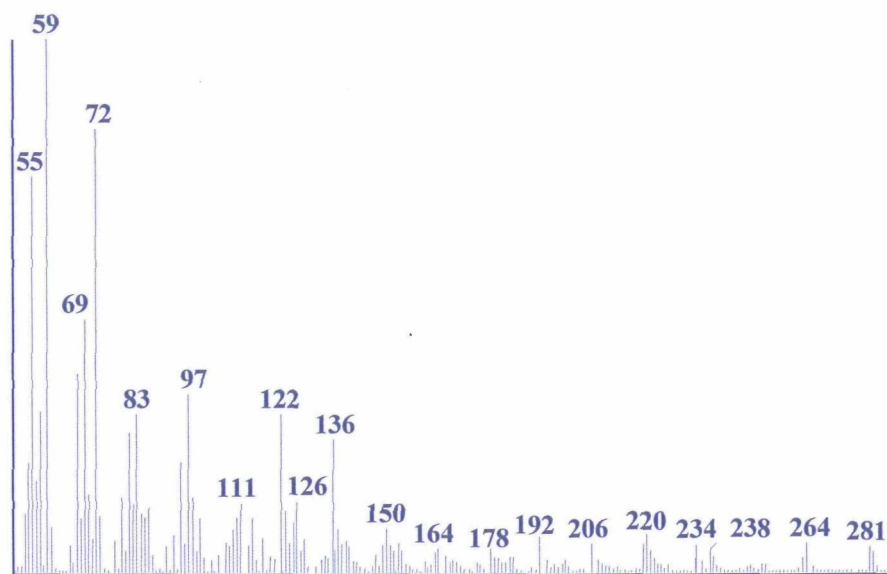


Figura 9: Espectre de masses de la 9-octadecenamida identificada en la sisena fracció de la mostra **Rib-10**.

4.4.2.4 QUARTA FRACCIÓ

La quarta fracció es caracteritza per la coelució d'una barreja de compostos de diferents grups funcionals. Entre aquests en destaquen les sèries homòlogues de les alcanones, els acetals i els àcids carboxílics metilats.

4.4.2.4.1 ACETALS

Els acetals metílics han estat identificats a totes les mostres estudiades i les distribucions d'aquests mostren algunes diferències, tal com es pot observar a la **figura 10**. A les mostres **Rib-3** i **Rib-10** hi predominen els acetals de longitud de cadena curta: a la mostra **Rib-3**, l'homòleg de 12 àtoms de carboni és el més abundant de la sèrie C_9 - C_{26} sense predomini parell/senar i la distribució de la mostra **Rib-10** es caracteritza per un rang més estret, entre C_8 i C_{18} , conserva el predomini parell entre C_{12} - C_{16} i el derivat més abundant correspon a l'acetal C_{14} . Per contra, a la mostra **Rib-6** hi predominen els homòlegs de longitud de cadena més gran. La distribució és bimodal, formada pels acetals de C_9 a C_{24} , amb un predomini senar mai descrit fins ara entre C_{15} - C_{23} i els màxims es troben a C_{13} i C_{21} , essent aquest últim el més abundant. No s'ha d'excloure que els acetals no siguin més que un artefacte experimental (de las Heras, 1989).

El predomini dels homòlegs de cadena curta en les mostres **Rib-3** i **Rib-10** suggereix que els aports van ser principalment autòctons, probablement d'origen bacterià (Peterson *et al.*, 1966; Killinger, 1970). Per contra, el predomini senar observat en la distribució de la mostra **Rib-6** i, concretament, el fet que l'homòleg més abundant sigui l'acetal C_{21} apunta a una contribució d'origen algal.

Els aldehids han estat descrits en pissarres bituminoses (Cardoso i Chicarelli, 1983; de las Heras, 1989; Wang i Rullkötter, 1997), en sediments i materials geològics d'origen lacustre (Cranwell, 1985; Wilkes *et al.*, 1997), en sediments i roques d'origen marí (Dastillung *et al.*, 1980c; Albaigés *et al.*, 1984a; Prahl i Pinto, 1987; Rieley *et al.*, 1991), en medis deltaics (Grimalt i Albaigés, 1990) i en aerosols d'origen marí (Kawamura *et al.*, 1996). El fet de no ser molt abundants probablement es degui al seu baix grau de preservació (Rieley *et al.*, 1991).

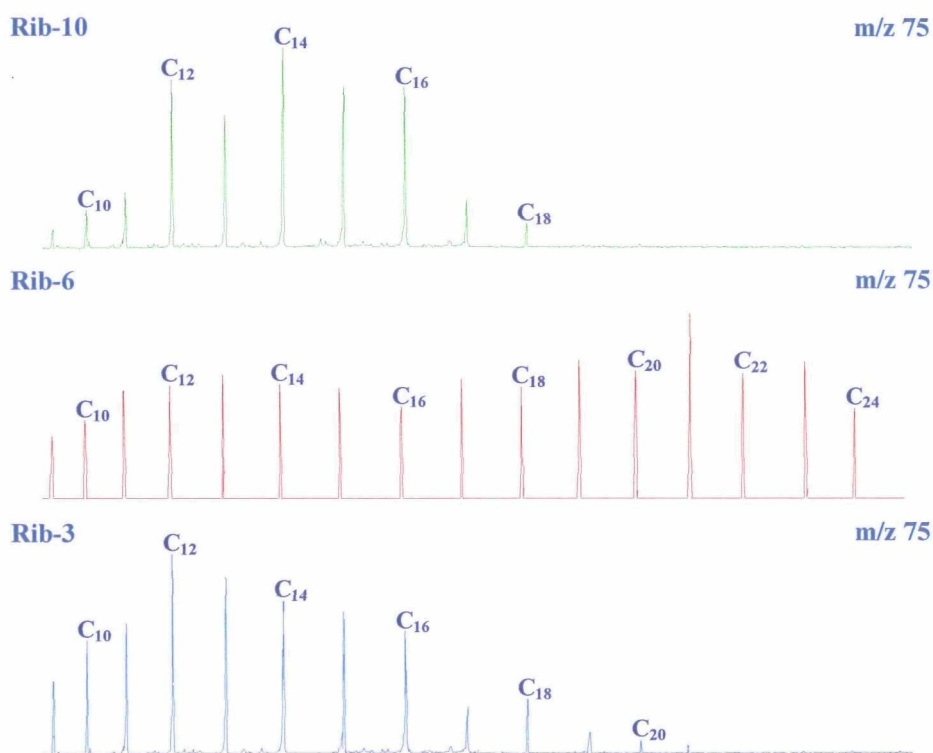


Figura 10: Fragmentogrames de masses dels acetals m/z 75 de les mostres **Rib-3**, **Rib-6** i **Rib-10**.

4.4.2.4.2 ALCANONES

2-ALCANONES

Les distribucions de les 2-alcanones (m/z 58) es recullen a la **figura 11**. Com es pot observar, les cetones lineals són poc abundants, amb l'excepció de la mostra **Rib-3**. És en aquesta mostra on es troba una distribució modal formada pels homòlegs de C_{20} a C_{34} , amb predomini senar entre C_{25} - C_{31} i el màxim es localitza entre C_{25} i C_{27} . Els perfils de les distribucions de les mostres **Rib-6** i **Rib-10** presenten algunes semblances, destacant el caràcter bimodal de la distribució. Així el perfil de la mostra **Rib-6** es caracteritza per un rang de C_{16} a C_{27} , sense predomini i amb màxims a C_{16} - C_{17} i entre C_{23} - C_{25} ; de la

mateixa forma que a la mostra **Rib-3**, la cetona predominant es troba entre els homòlegs de longitud de cadena gran. En canvi, la mostra **Rib-10** comprèn els homòlegs de C_{16} a C_{33} , amb predomini senar i els màxims es troben a C_{17} i a C_{29} ; on l'alcanona C_{17} és la més abundant.

El perfil bimodal de les mostres **Rib-6** i **Rib-10** indica que la matèria orgànica prové d'una barreja d'aports autòctons i al·lòctons. A la mostra **Rib-10** van predominar els aports d'origen algal, donat que l'alcanona dominant és C_{17} . En canvi, el domini dels homòlegs de longitud de cadena més gran en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**, indica que els aports predominants van ser d'origen terrestre, procedents, principalment, de plantes superiors.

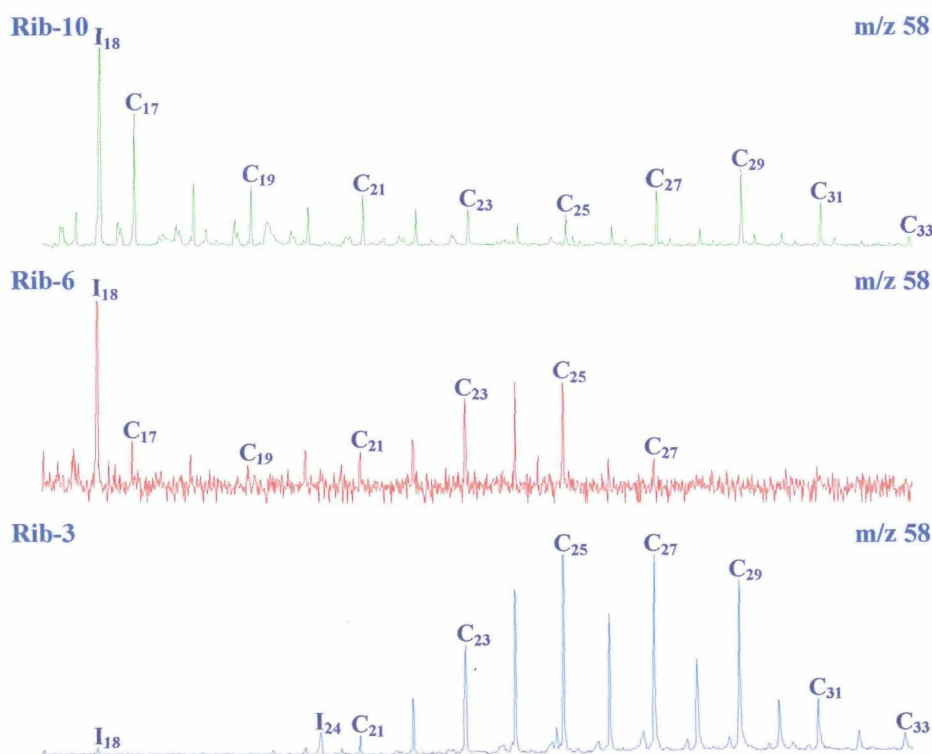


Figura 11: Distribució de les metilcetones m/z 58 de les mostres **Rib-3**, **Rib-6** i **Rib-10**. Hi predominen les metilcetones d'estructura isoprenoide I_{18} en les mostres **Rib-10** i **Rib-6**, mentre que en la mostra **Rib-3** les cetones isoprenoides I_{18} i I_{24} són minoritàries.

Les cetones identificades en mostres geològiques es caracteritzen per presentar el grup carbonil en diferents posicions de la cadena hidrocarbonada, essent la posició 2 la més freqüent. Les metilcetones s'aïllaren per primera vegada a una torba (Morrison i Bick, 1966), després s'han identificat en sediments i materials geològics de diferent naturalesa (Dastillung, 1976; Cranwell, 1977, 1981, 1985; Brassell, 1980; Dastillung *et al.*, 1980a; Johns *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1981, 1983; Cardoso i Chicarelli, 1983; Albaigés *et al.*, 1984a; Cranwell *et al.*, 1987; Prahl i Pinto, 1987; de las Heras, 1989; Grimalt i Albaigés, 1990; Lehtonen i Ketola, 1990; Pu i Jinggui, 1991; Rieley *et al.*, 1991; Jaffé *et*

al., 1993, 1996a; de las Heras *et al.*, 1993a; Teixidor *et al.*, 1993; George i Jardine, 1994; Logan i Eglinton, 1994; Leif i Simoneit, 1995; Schouten, 1995; Hernandez i Jaffé, 1997; Wang i Rullkötter, 1997; Wilkes *et al.*, 1997) i en aerosols (Simoneit, 1985; Simoneit *et al.*, 1986, 1991).

ALTRES ALCANONES

En les **figures 12a i 12 b** es mostren els fragmentogrames de masses de les etilcetones (m/z 72), propilcetones (m/z 86) i butilcetones (m/z 100) de les mostres **Rib-3** i **Rib-10**. El rang de la mostra **Rib-3** es troba entre C_{20} - C_{34} , el predomini és parell entre C_{24} - C_{26} i és senar entre C_{27} - C_{29} (etilcetones), per a les propil i butilcetones el predomini és senar entre C_{25} - C_{29} i l'homòleg més abundant a totes les sèries és C_{27} . La distribució de la mostra **Rib-10** comprèn els homòlegs de C_{14} - C_{30} , sense predomini parell/senar i les alcanones de 17 àtoms de carboni són les més abundants, com també es pot veure en la distribució de les 2-alcanones.

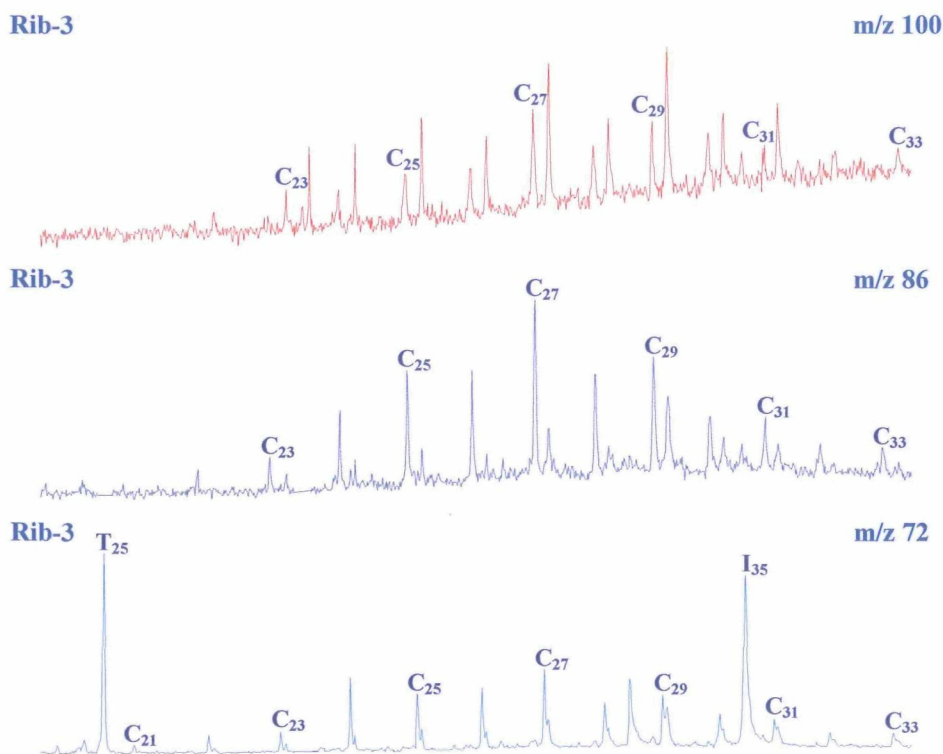


Figura 12a: Fragmentogrames de masses m/z 72, m/z 86 i m/z 100 corresponents a les etil-, propil- i butilcetones de la mostra **Rib-3**. Aquestes estan acompanyades per les cetones isoprenoides regulars I_{35} i altament ramificades T_{25} .

Les 3-, 4- i 5-alcanones amb predomini senar, parell o sense predomini es poden haver format per l'oxidació subterminal dels alcans prèviament sintetitzats per microorganismes presents al sòl o a la columna d'aigua (Allen *et al.*, 1971).

El predomini de les cetones isoprenoides altament ramificades, principalment en la mostra **Rib-3**, s'associa a una important contribució algal. Aquests compostos es formen per oxidació dels seus homòlegs alcans. Fins al moment, no s'ha establert un origen biològic específic per aquests hidrocarburs ramificats degut a què la seva distribució està àmpliament difosa (Robson i Rowland, 1986). Rowland *et al.* (1985) van identificar, per primera vegada, els hidrocarburs isoprenoides altament ramificats a l'alga *Enteromorfa prolifera*. També s'han trobat alguns isòmers en algues diatomees (Nichols *et al.*, 1988; Volkman *et al.*, 1994a; Belt *et al.*, 1996).

4.4.2.4.3 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS CARBOXÍLICS

Els esters metílics dels àcids carboxílics s'han trobat a la quarta fracció de totes les mostres. La **figura 13** recull el fragmentograma de masses (m/z 74) dels derivats metilats dels àcids carboxílics de les mostres **Rib-3** i **Rib-10**. Les distribucions d'aquests compostos es caracteritzen per uns perfils de predomini clarament parell, dominats pels homòlegs de longitud de cadena gran. Així, les distribucions de les mostres **Rib-3** i **Rib-6** comprenen els derivats entre C_{10} - C_{28} i el màxim és l'homòleg C_{24} . El rang de la mostra **Rib-10** és més gran que en les darreres mostres, entre C_{10} - C_{31} i els màxims es troben a C_{16} i C_{24} . Com ja s'ha indicat, l'homòleg de 24 àtoms de carboni és el més abundant de la sèrie.

El perfil modal de les distribucions de les mostres **Rib-3** i **Rib-6** suggereix que els aports més importants probablement foren d'origen algal i de plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1967; Ishiwatari i Hanya, 1973; Cranwell, 1974, 1984; Tulloch, 1976, 1987; Hatcher *et al.*, 1982; Robinson *et al.*, 1984a; Nip *et al.*, 1986; Kokpol *et al.*, 1993; Viso *et al.*, 1993; Meyers i Ishiwatari, 1993; Gülz, 1994; Hietala *et al.*, 1995; Largeau i de Leeuw, 1995). No obstant això, no s'ha d'excloure una contribució bacteriana (Rogerson i Johns, 1996).

En canvi, el perfil trimodal de la mostra **Rib-10** indica que la matèria orgànica prové d'una barreja d'aports autòctons i al·lòctons. La contribució més important probablement sigui d'origen algal i de plantes superiors, com succeeix en les altres mostres.

El predomini dels homòlegs de cadena llarga sobre els de cadena curta, probablement sigui indicatiu de la importància dels aports terrestres, o bé de la major biodegradació dels àcids de cadena curta durant els primers estadis de la diagènesi (Ishiwatari i Kawamura, 1978; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b).

El marcat predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell sobre els senars és un reflex de la immaduresa d'aquestes mostres (Barakat i Rullkötter, 1995).

La presència d'importants quantitats de derivats metilats d'àcids carboxílics lliures en els extrems suggereix que s'ha produït un important trencament hidrolític dels lípids procedents dels aports, per exemple, de les membranes cel·lulars, ja que les quantitats d'àcids lliures procedents de les plantes superiors, de les algues i els bacteris no justifica les importants quantitats trobades a les mostres (Barakat i Rullkötter, 1995).

Els àcids carboxílics de cadena lineal han estat identificats en mostres geològiques antigues de diferents orígens (Eglinton *et al.*, 1968a; de las Heras, 1989; Logan i Eglinton, 1994; Otto *et al.*, 1994; Barakat i Rullkötter, 1995; Logan *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Bosch *et al.*, 1997; Meyer *et al.*, 1997; Pulchan *et al.*, 1997; Wilkes *et al.*, 1997; Ficken *et al.*, 1998) i recents (Cranwell, 1977, 1984; Grimalt *et al.*, 1991b; Pu i Jinggui, 1991; Meyers i Ishiwarari, 1993; Ho i Meyers, 1994; Jaffé *et al.*, 1995, 1996a,b; Colombo *et al.*, 1996, 1997; Rogerson i Johns, 1996; Fisher *et al.*, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a,b,c; Prartono i Wolff, 1998), entre moltes altres referències.

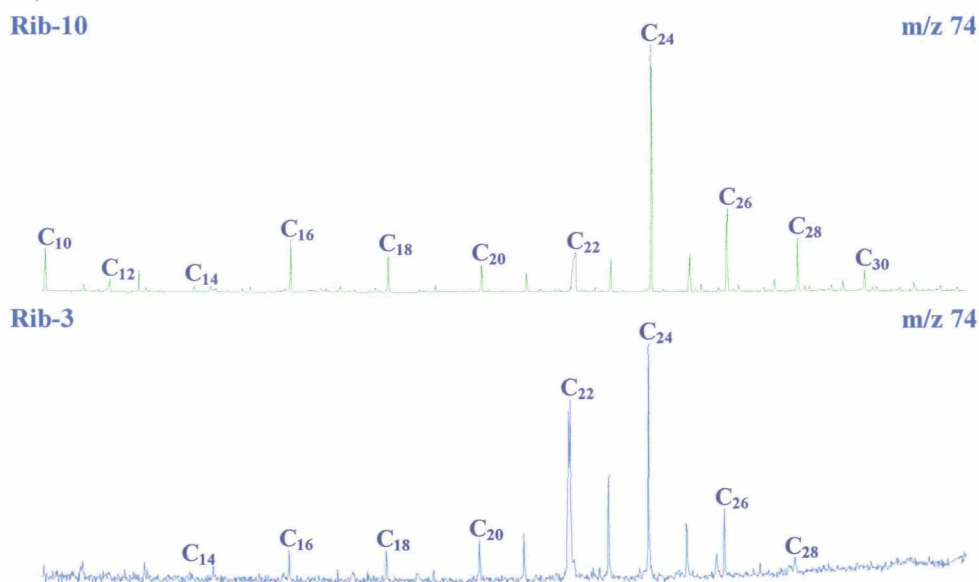


Figura 13: Distribució dels esters metílics dels àcids carboxílics lineals m/z 74 identificats en la quarta fracció de les mostres **Rib-3** i **Rib-10**.

4.4.2.5 FRACCIÓ ÀCIDA

4.4.2.5.1 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS CARBOXÍLICS LINEALS

Els cromatogrames de masses de la fracció àcida es presenten a la **figura 14**. A la **figura 15** es recullen els fragmentogrames de masses m/z 74 de les tres mostres de la conca de Ribesalbes. L'homòleg C_{16} és majoritari a les mostres **Rib-3** i **Rib-10**, mentre que a **Rib-6** és més abundant el de C_{24} . A totes les mostres hi predominen els àcids amb nombre d'àtoms de carboni parell. La distribució de **Rib-3** i **Rib-10** la formen els derivats de C_8 a C_{32} i la mostra **Rib-6** comprèn els homòlegs de C_{16} a C_{30} . El perfil de les sèries és modal, excepte a **Rib-3**, on és trimodal, amb màxims a C_9 , C_{16} i C_{24} , el més abundant, com ja s'ha indicat, és C_{16} .

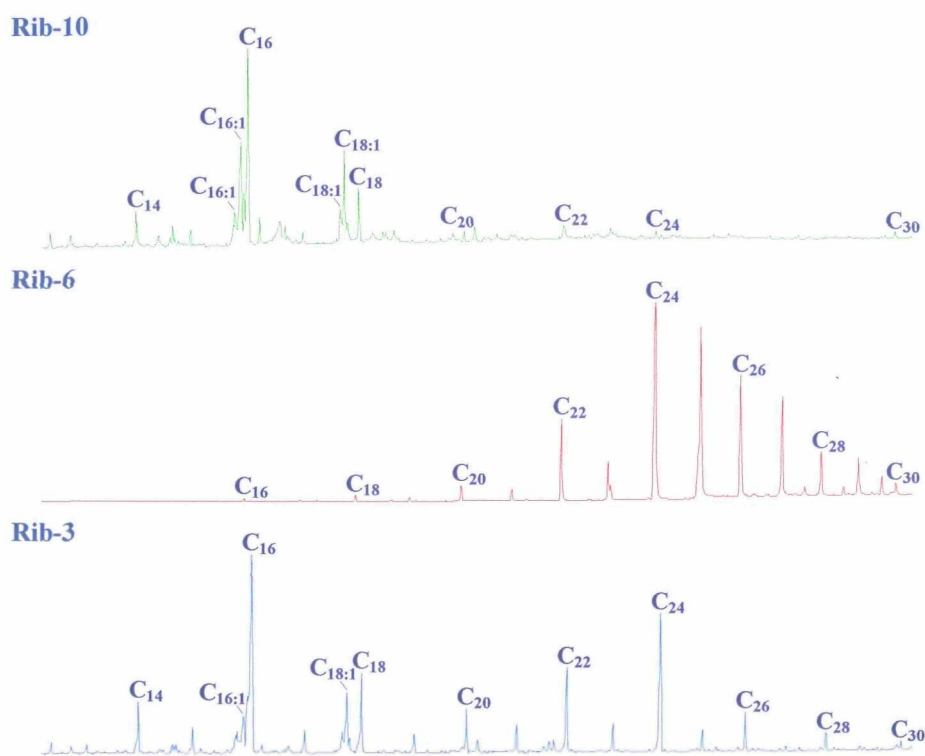


Figura 14: Fragmentograma de masses de la fracció àcida de les mostres **Rib-3**, **Rib-6** i **Rib-10**. Els compostos C_n corresponen als àcids carboxílics lineals metilats i els homòlegs $C_{n:1}$ són els àcids amb una insaturació situada a les posicions 7, 9 o 11.

El perfil del fragmentograma de masses de la mostra **Rib-3** indica que la matèria orgànica prové d'una barreja d'aports autòctons i al·lòctons. Els aports més importants són pròpiament autòctons, d'origen bacterià i algal, donat que els àcids més abundants són els de cadena curta, com també és el cas de la mostra **Rib-10**.

La distribució de les mostres **Rib-3** i **Rib-10** és pròpia de 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; Rielely *et al.*, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993). No obstant això, també

s'han trobat en plantes superiors (Hunneman i Eglinton, 1972; Quirk, 1978; Hietala *et al.*, 1995; Dembitsky i Rezanka, 1996).

En canvi, els aportats més abundants en la mostra **Rib-6** són d'origen algal i de plantes terrestres (Eglinton i Hamilton, 1967; Ishiwatari i Hanya, 1973; Cranwell, 1974; Tulloch, 1976; Hatcher *et al.*, 1982; Robinson *et al.*, 1984a; Nip *et al.*, 1986; Meyers i Ishiwatari, 1993; Largeau i de Leeuw, 1995) o, fins i tot, de bacteris (Rogerson i Johns, 1996).

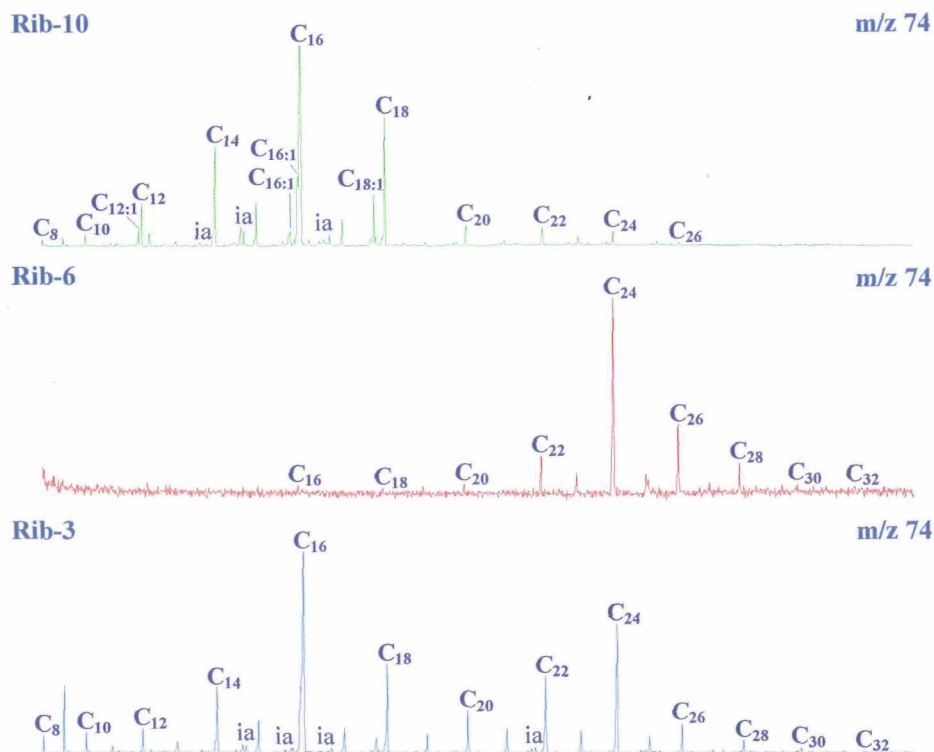


Figura 15: Fragmentograma de masses m/z 74 de la fracció àcida de les mostres **Rib-3**, **Rib-6** i **Rib-10**. Els compostos C_n corresponien als àcids carboxílics lineals metilats, els homòlegs $C_{n:1}$ són els àcids amb una insaturació situada a les posicions 7, 9 o 11 i les inicials **i**, **a** es refereixen als *iso*- i *anteiso*-àcids, respectivament, amb el mateix nombre d'àtoms de carboni que els àcids lineals localitzats a la dreta d'aquests.

4.4.2.5.2 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS CARBOXÍLICS RAMIFICATS

Els derivats *iso*- i *anteiso*- de C_{11} a C_{25} han estat identificats en quantitats significatives a les mostres **Rib-3** i **Rib-10** (figura 15). Aquests presenten una distribució modal, dominada pels homòlegs senars amb màxim a l'àcid de C_{15} . La presència de quantitats relativament importants d'*iso*- i *anteiso*-àcids, especialment, els homòlegs C_{15} és una prova de la contribució bacteriana als sediments (Brooks *et al.*, 1977), donat que molts d'ells s'han trobat en eubacteris grampositius (Teixidor, 1996) i gramnegatius (Fang i Barcelona, 1998). D'aquests últims en destaquen els bacteris anaeròbics, com és el cas dels bacteris sulfato-reductors incloent *Desulfovibrio* spp. (Fang i Barcelona, 1998). No obstant això, sembla ser

que aquests àcids ramificats no són indicadors específics de bacteris anaeròbics o aeròbics (Fang i Barcelona, 1998).

No s'ha d'excloure una contribució minoritària procedent dels fongs (Juzlová *et al.*, 1996), els mol·luscs, el fitoplàncton marí (Thiel *et al.*, 1999) i les plantes superiors (Shepherd *et al.*, 1995; Wolff *et al.*, 1997).

Alguns *iso*- àcids han estat trobats en sediments lacustres recents (Cranwell, 1978, 1984; Yruela *et al.*, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b, 1992; Canuel i Martens, 1993; Rogerson i Johns, 1995; Jaffé *et al.*, 1996a; Prartono i Wolff, 1998) i en materials geològics antics (Eglinton *et al.*, 1968a; de las Heras, 1989; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998). Resultats semblants han estat obtinguts en sediments recents d'origen marí (Cooper i Blumer, 1968; Gillan i Sandstrom, 1985; Grimalt i Albaigés, 1990; Canuel i Martens, 1993; Johns *et al.*, 1994; Jeng i Chen, 1995; Madureira *et al.*, 1995; Colombo *et al.*, 1996, 1997; Rogerson i Johns, 1996) i també en roques antigues d'origen marí (Russell *et al.*, 1997) i en salines (Teixidor, 1996).

4.4.2.5.3 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS MONOINSATURATS

Els esters metílics dels àcids carboxílics amb una insaturació han estat identificats en les mostres **Rib-3** i **Rib-10**. El fragmentograma de masses m/z 67 de la **figura 16** recull la distribució de la mostra **Rib-10**. Aquesta està formada pels homòlegs C_{14} , C_{16} i C_{18} amb una doble enllaç localitzat en les posicions 7, 9 i 11, respectivament. Entre aquests, l'àcid 7-octadecenoic és el més abundant de la sèrie.

La identificació de quantitats relativament importants de l'àcid insaturat de divuit àtoms de carboni en la mostra **Rib-3** i **Rib-10**, podria estar relacionat amb la producció microbiana de l'àcid insaturat C_{18} (Scheuerbrandt i Bloch, 1962; Wood *et al.*, 1965; Mudge *et al.*, 1998).

La presència d'àcids insaturats en les mostres **Rib-3** i **Rib-10** indica que es tracta de sediments immadurs (Barakat i Rullkötter, 1995).

Els àcids insaturats com el $C_{18:1\Delta^9}$ acostumen a desaparèixer després de la deposició (Rhead *et al.*, 1971). Fins ara, aquests compostos s'havien trobat excepcionalment només en els carbonats de sis milions d'anys de la conca de Lorca, Múrcia (Russell *et al.*, 1997).

Els àcids *n*-hexadec-9(Z)-enoic i *n*-octadec-9(Z)-enoic s'han descrit en moltes (micro)algues fotosintètiques, cianobacteris (Chuecas i Riley, 1969; Grimalt *et al.*, 1992; Volkman *et al.*, 1993; Colombo *et al.*, 1996) i en micobacteris (Hung i Walker, 1970). S'ha suggerit que els àcids insaturats *n*- $C_{16:1}$ i *n*- $C_{18:1}$ trobats en sediments deriven, parcialment, de *Microcystis aeruginosa*, encara que la molsa *Sphagnum* i la falguera, *Dryoptera dilatada* també es poden considerar com a possibles precursors (Cardoso *et al.*, 1983).

Alguns bacteris poden sintetitzar aquests àcids a partir de la deshidrogenació de l'àcid saturat (Fulco *et al.*, 1964). L'àcid *n*-octadec-11(Z)-enoic és característic de molts eubacteris gramnegatius (Oliver i Colwell, 1973).

Per tant, en general, es pot dir que el fitoplàncton normalment conté l'àcid $Z-n-C_{18:1}\Delta^9$, mentre que l'àcid $Z-n-C_{18:1}\Delta^{11}$ és característic dels bacteris (Volkman i Johns, 1977; Perry *et al.*, 1979; Volkman *et al.*, 1980b). No obstant, l'àcid $Z-n-C_{18:1}\Delta^{11}$ també es pot trobar en algunes algues d'aigua dolça, com per exemple la *Dinobrium divergenes* i *Mallomonas caudata* (Cranwell *et al.*, 1988). Els àcids $Z-n-C_{16:1}\Delta^9$ i $Z-n-C_{18:1}\Delta^9$ també acostumen a ser abundants en bacteris (Grimalt *et al.*, 1991b).

Rib-10

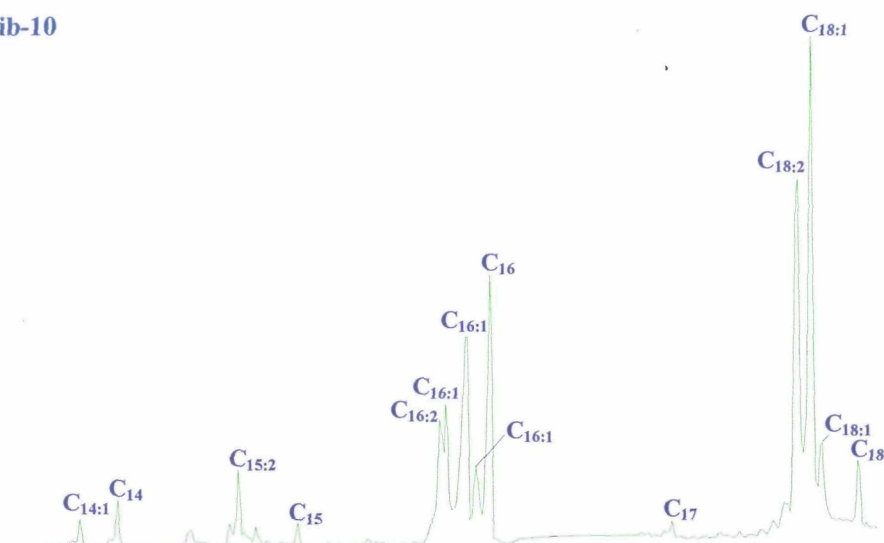


Figura 16: Fragmentograma de masses dels esters metàlics dels àcids carboxílics mono- i diinsaturats m/z 67 de la fracció àcida de la mostra Rib-10. Els esters metàlics saturats, monoinsaturats i diinsaturats es representen amb els símbols C_n , $C_{n:1}$ i $C_{n:2}$, respectivament.

L'homòleg insaturat de 14 àtoms de carboni presenta una insaturació a la posició 7 i el derivat de 16 mostren la insaturació a la posició 7, 9 i 11. Els isòmers de l'octadecenoat de metil situen la insaturació a la posició 9 i 11. Tant en l'homòleg de 16 com en el 18 àtoms de carboni, el derivat més abundant presenta la insaturació en la posició 7 i el minoritari és el que mostra la insaturació en la posició 11. Les insaturacions dels àcids diinsaturats es troben a les posicions 9 i 11 de la cadena hidrocarbonada.

L'abundància de l'àcid $Z-n-C_{16:1}\Delta^9$ en sediments de llacs anòxics i en els sediments del mar Negre s'ha atribuït a la contribució dels bacteris fotosintètics anaeròbics (Russell *et al.*, 1997).

Els bacteris aeròbics es caracteritzen també per l'abundància dels àcids carboxílics monoinsaturats de C_{12} - C_{20} (Fang i Barcelona, 1998).

Els àcids carboxílics amb una insaturació a la posició 9 o 11 han estat identificats en sediments lacustres recents (Grimalt *et al.*, 1990; Rogerson i Johns, 1995; Prartono i Wolff, 1998), en sediments marins (Haddad *et al.*, 1992), en pissarres bituminoses del Miocè amb un alt contingut de sofre (Barakat i Rullkötter, 1995), en torbes (Gramberg *et al.*, 1995), en sediments deltaics (Yruela *et al.*, 1990; Zegouagh *et al.*, 1995), en

salines (Teixidor, 1996) i en materials geològics de la conca de Lorca, Múrcia (Russell *et al.*, 1997).

La **figura 17** mostra els espectres de masses dels àcids monoinsaturats de divuit àtoms de carboni, amb els dobles enllaços localitzats en les posicions 7 (**IIIa**), 9 (**IIIb**) i 11 (**IIIc**).

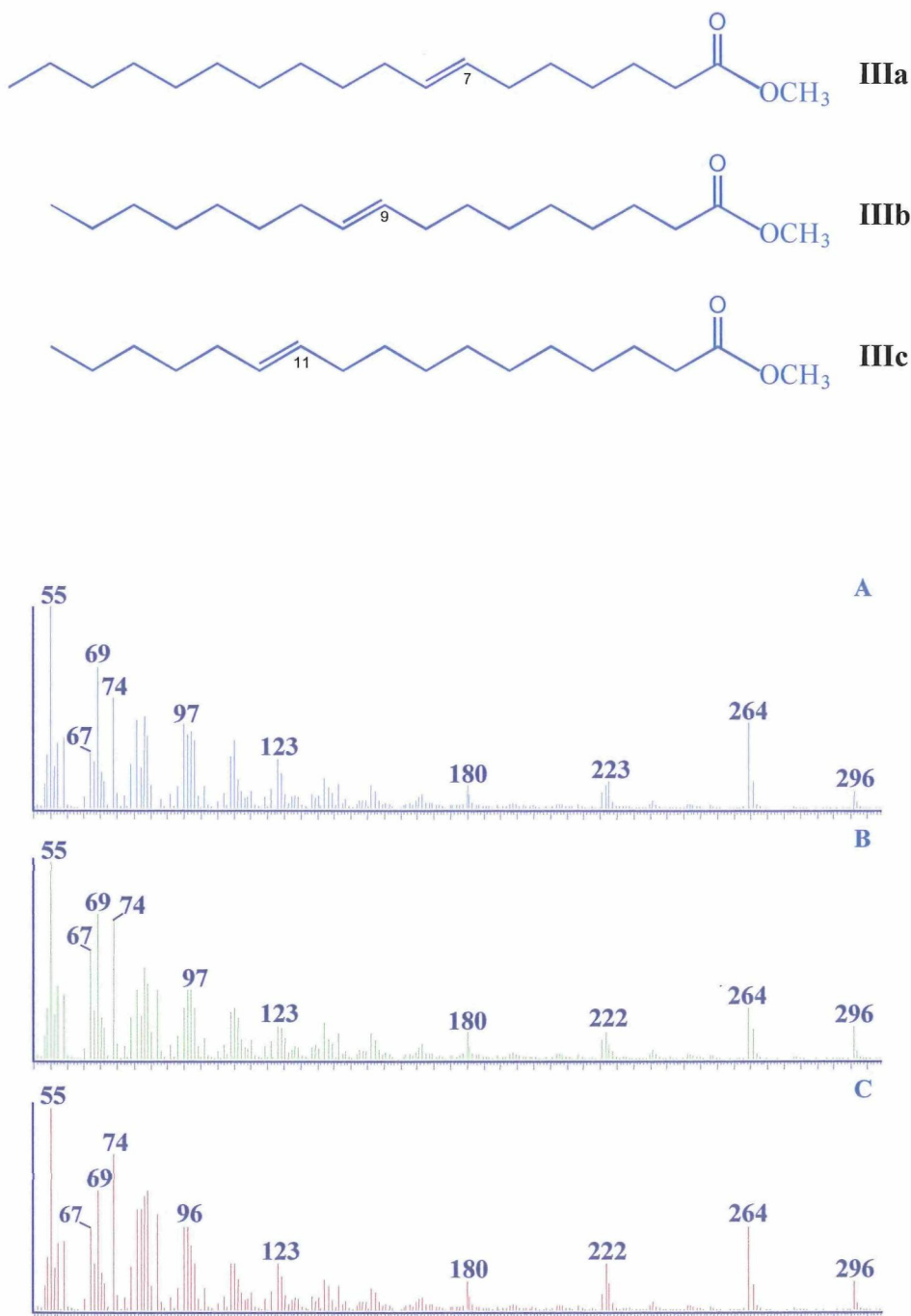


Figura 17: Espectres de masses dels isòmers dels esters metàlics de l'àcid octadecenoic amb les insaturacions localitzades a les posicions 11- (A), 9- (B) i 7- (C).

4.4.2.5.4 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS DIINSATURATS

En la mostra **Rib-10** s'ha trobat una distribució formada pels àcids de quinze, setze i divuit àtoms de carboni, amb dues insaturacions en les posicions 9 i 11. Novament, l'homòleg predominant és l'àcid C₁₈ (**figura 16**).

Els àcids grassos de cianobacteris normalment contenen els àcids octadecadienoic i/o octadecatrenoic ($\Delta^{6,9,12}$ o $\Delta^{9,12,15}$) en una proporció que pot arribar a ser del 40% (~20-25% en *Scenodesmus platensis*; Rezanka *et al.*, 1983).

Els compostos poliinsaturats normalment desapareixen ràpidament en la sedimentació, fins i tot, quan les aigües més fondes són anòxiques (Wakeham i Canuel, 1990). Per tot això es poden considerar propis de diagènesi molt primerenca.

Els àcids carboxílics diinsaturats han estat identificats en sediments lacustres recents (Grimalt *et al.*, 1990; Prartono i Wolff, 1998), en sediments deltaics (Zegouagh *et al.*, 1995) i en materials geològics antics d'origen lacustre i marí (Teixidor, 1996; Russell *et al.*, 1997).

En la **figura 18** es pot observar l'espectre de masses del 9,11-octadecadienoat de metil (**IV**).

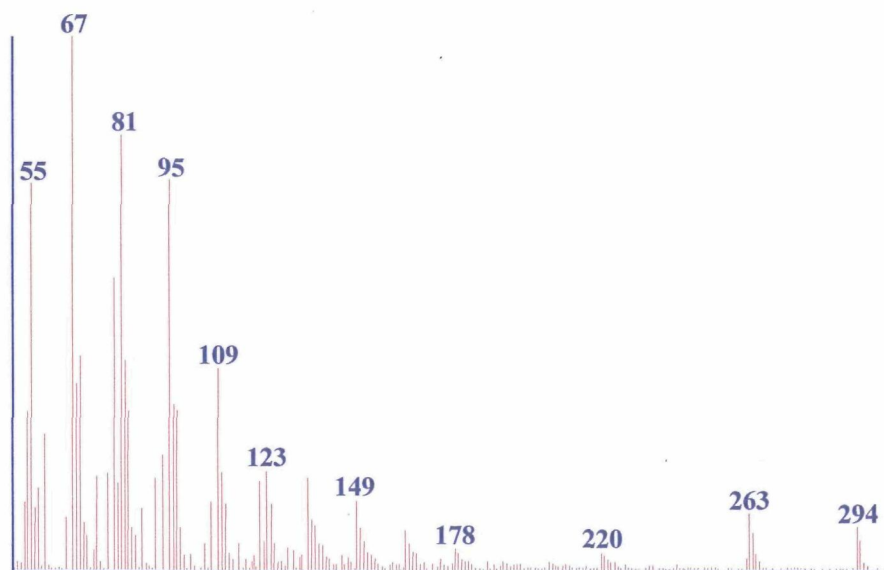


Figura 18: Espectre de masses de la 9,11-octadecadienoat de metil.

4.4.2.5.5 ESTERS METÍLICS DELS α -HIDROXIÀCIDS

Els α -hidroxiàcids són poc abundants en les mostres de Ribesalbes, tan sols s'han identificat en la mostra **Rib-3**. La distribució comprèn els homòlegs de C_{20} a C_{25} , amb predomini parell i màxim a C_{24} .

Distribucions semblants a aquestes han estat observades en l'alga marina *Zostera muelleri* (Volkman *et al.*, 1998). Per tant, no s'hauria d'excloure que els seus precursors fossin algues d'aigua dolça o bé que es formin per degradació bacteriana dels àcids carboxílics de massa molecular gran (Eglinton *et al.*, 1968a; Yano *et al.*, 1971).

Els α -hidroxiàcids probablement s'han format per degradació bacteriana dels àcids carboxílics de massa molecular gran (Yano *et al.*, 1971).

Altres possibles contribucions poden ser els aportos terrestres (de Pascual *et al.*, 1966) i algals (Volkman *et al.*, 1980b; de Leeuw *et al.*, 1995).

Els hidroxiàcids de cadena curta C_{10} - C_{20} i predomini parell provenen de bacteris gramnegatius (Eglinton *et al.*, 1968a; Goossens *et al.*, 1986; Haack *et al.*, 1994), grampositius (Haack *et al.*, 1994), microalgues (Matsumoto *et al.*, 1988) i esponges (Carralero *et al.*, 1992). Els de cadena més llarga han estat identificats en llevats (Nurminen i Suomalainen, 1971) i els homòlegs de C_{16} - C_{28} amb màxim a C_{16} i C_{24} han estat descrits en l'alga marina *Zostera muelleri* (Volkman *et al.*, 1980b; de Leeuw *et al.*, 1995). Recentment, els α -hidroxiàcids de C_{26} - C_{30} han estat detectats en l'alga eustigmatofita d'aigua dolça *Vischeria punctata*. Semblants distribucions apareixen en les eustigmatofites *Vischeria helvetica* i *Eustigmatos vischeri*. Els homòlegs saturats de C_{22} - C_{26} han estat trobats en algunes clorofites marines (Volkman *et al.*, 1998). També apareixen com a producte de degradació d'àcids carboxílics de cadena llarga mitjançant bacteris (Yano *et al.*, 1971) i fins i tot en les mateixes ceres epicuticulars de plantes superiors (C_{16} - C_{22} ; de Pascual *et al.*, 1966; Dembitsky *et al.*, 1992; Volkman *et al.*, 1998).

Els α -hidroxiàcids van ser identificats per primera vegada per Eglinton *et al.* (1968a), han estat trobats tant en medis deposicionals marins com lacustres (Cranwell, 1976, 1984; Boon *et al.*, 1977a; Cardoso i Eglinton, 1983; Goossens *et al.*, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; de las Heras, 1989; Grimalt *et al.*, 1991b; Schouten, 1995; Rogerson i Johns, 1996; Meyer *et al.*, 1997; Russell *et al.*, 1997; Volkman *et al.*, 1998).

4.4.2.5.6 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS DIHIDROXILATS

Els àcids dihidroxilats són compostos molt minoritaris en les mostres estudiades. El cromatograma de masses definit per m/z 215+259 es caracteritza per una sèrie de pics que probablement corresponguin a estereoisòmers dels esters metílics de l'àcid de C_{18} amb dos grups hidroxil situats a les posicions 9 i 10.

Els àcids 9,10-dihidroxiocetadecanoics s'han trobat en els hidrolitzats de microalgues del gènere *Nannochloropsis* (Gelin *et al.*, 1997). Aquestes algues s'han trobat tant en ambients marins com lacustres (Karlson *et al.*, 1996). Possiblement aquests àcids siguin uns artefactes

generats durant la hidròlisi bàsica de l'àcid 9,10-epoxioctadecanoic d'origen algal (Gelin *et al.*, 1997).

4.4.2.5.7 ESTERS METÍLICS DELS (ω -1)-CETOÀCIDS

Els (ω -1)-cetoàcids han estat identificats únicament en la mostra **Rib-3**. El fragment m/z 58 destaca la distribució d'aquests compostos a la **figura 19**. El perfil de la sèrie es caracteritza pel predomini dels homòlegs parells de C_{15} a C_{33} i la major abundància del cetoàcids C_{26} .

El domini dels homòlegs de longitud de cadena gran suggereix que els aports predominants foren d'origen terrestre, però, no s'ha d'excloure un possible origen algal.

Els (ω -1)-cetoàcids es poden haver format per oxidació microbiana dels (ω -1)-hidroxiàcids de les ceres epicuticulars de les plantes superiors.

Els (ω -1)-cetoàcids de C_{11} a C_{14} van ser trobats a les pissarres bituminoses de Green River (Haug *et al.*, 1967) i es suggerí que s'haguessin format per l'oxidació microbiana dels hidroxiàcids. Els (ω -1)-cetoàcids de predomini parell entre C_{23} a C_{32} i amb màxims a C_{28} i entre C_{30} - C_{32} han estat identificats en roques antigues d'origen lacustre (Schouten, 1995).

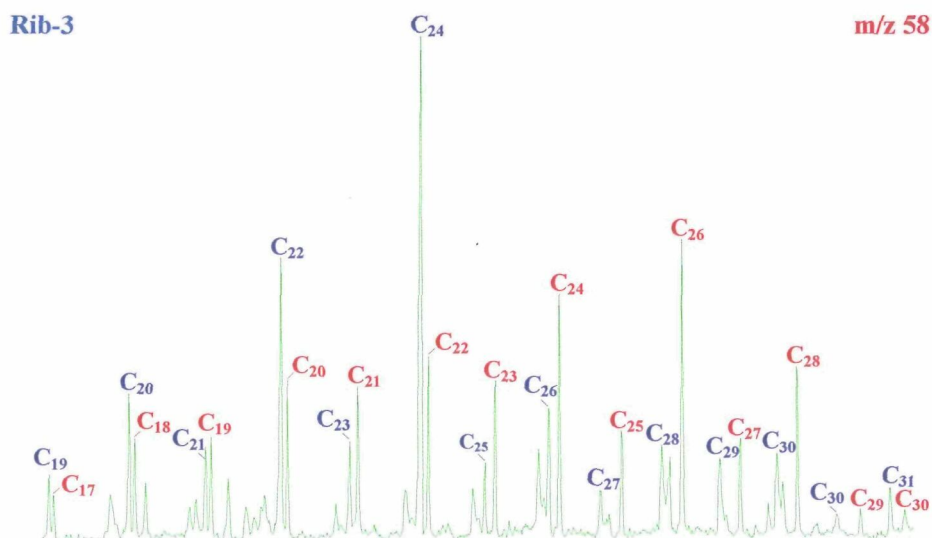


Figura 19: Fragmentograma dels esters metílics dels (ω -1)-cetoàcids m/z 58 de la mostra **Rib-3**. Amb color vermell s'indiquen els homòlegs cetoàcids i amb blau es destaquen els esters metílics dels àcids carboxílics saturats lineals.

4.4.2.5.8 ESTERS METÍLICS DELS (ω -2)-CETOÀCIDS

Per primera vegada es descriuen els (ω -2)-cetoàcids en roques, tan sols han estat identificats en la mostra **Rib-3**. El fragment m/z 72 permet de destacar la distribució d'aquest nou grup de cetoàcids, mai descrits fins ara, a la **figura 20**. El perfil de la sèrie es caracteritza pel predomini dels homòlegs parells de C_{20} a C_{28} i el màxim es troba entre C_{24} i C_{26} .

El domini dels homòlegs de longitud de cadena gran suggereix que els aports predominants foren d'origen terrestre, encara que també hi podria haver una contribució algal.

L'espectre de masses dels (ω -2)-cetoàcids es caracteritza per un pic base m/z 72 (per transposició de McLafferty del grup carbonil de la cetona), $[M-31]^+$, $[M-57]^+$ i $[M-57-32]^+$. Altres fragments iònics menys importants són: 97, 87 i 74.

4.4.2.5.9 ESTERS METÍLICS DELS 4-CETOÀCIDS

Els 4-cetoàcids també han estat trobats únicament en la mostra **Rib-3**. Aquesta sèrie es caracteritza pel fragment diagnòstic m/z 130, el qual permet destacar la distribució d'aquests cetoàcids en la **figura 21**. La mostra **Rib-3** es caracteritza per una distribució formada pels homòlegs de C_{14} a C_{30} , amb predomini senar i màxim a C_{27} . És la primera vegada que es descriuen els 4-cetoàcids, amb aquest rang, en mostres geològiques. També s'han identificat en les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente (Botardo)** de la conca d'Orce. L'origen biològic d'aquests cetoàcids encara no s'ha descrit, però probablement provinguin de l'acció bacteriana sobre àcids carboxílics, en aquest cas, provinents d'aports majoritàriament terrestres i, potser també, algals.

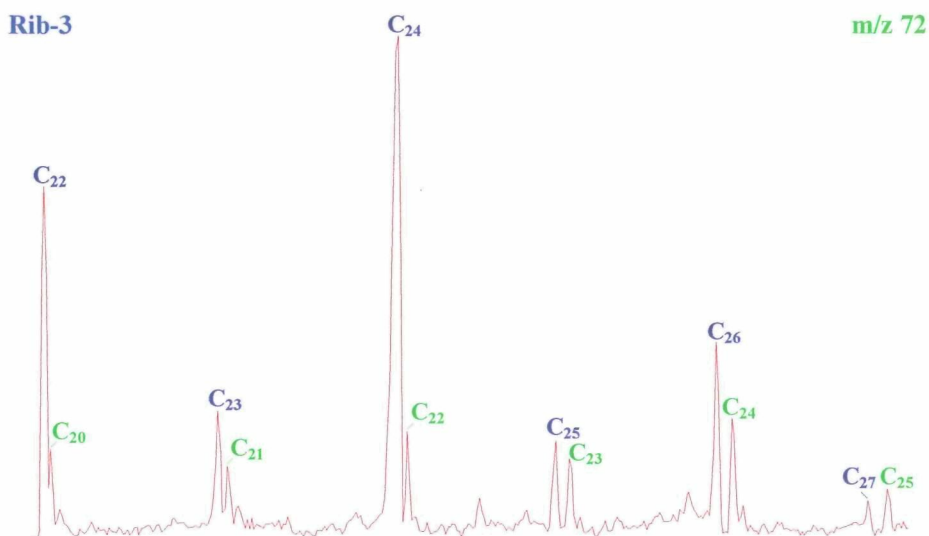


Figura 20: Fragmentogrames de masses dels esters metílics dels (ω -2)-cetoàcids m/z 72 de la mostra **Rib-3**. Aquests compostos s'indiquen amb color verd i amb color blau es destaquen els esters metílics dels àcids carboxílics lineals.

Els homòlegs de C₁₅ i C₁₇ s'han trobat en sediments lacustres recents (Grimalt *et al.*, 1992) i l'àcid 4-oxo-*n*-octadecanoic ha estat descrit en salines (Teixidor, 1996). Els cetoàcids de C₇-C₁₃ s'han identificat en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1988a), els quals foren considerats productes de fotooxidació de compostos biogènics.

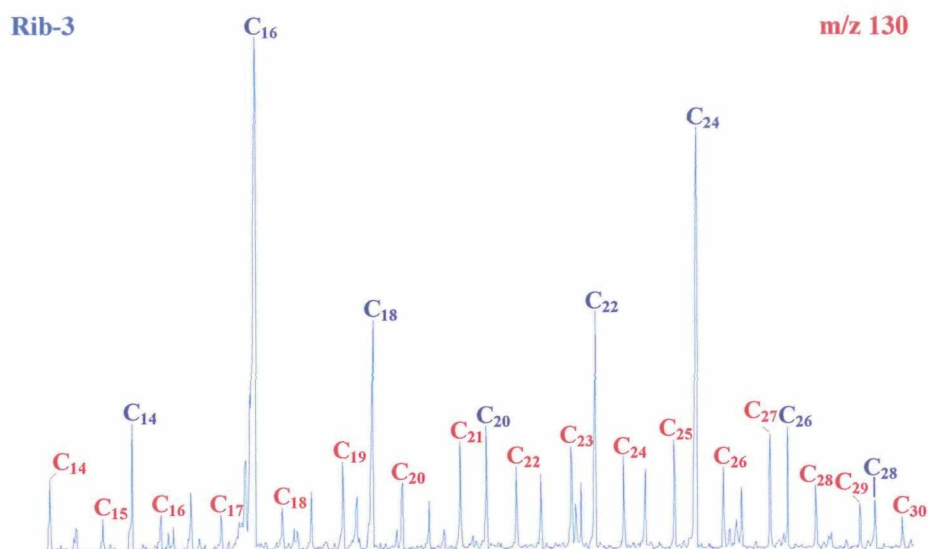


Figura 21: Fragmentograma de masses dels 4-cetoàcids m/z 130 de la mostra Rib-3. Amb la simbologia C_n es destaca la sèrie homòloga dels cetoàcids i amb el mateix símbol, però amb color blau apareixen els àcids carboxílics lineals.

4.4.2.5.10 ESTERS METÍLICS DELS 5-CETOÀCIDS

Aquest grup de cetoàcids es caracteritza pel fragment diagnòstic m/z 144 (**figura 22**) i, també, s'ha trobat només en la mostra Rib-3. La distribució comprèn els homòlegs de C₁₂ a C₃₀, amb predomini senar i màxim a C₂₅. És la primera vegada que s'han identificat aquests cetoàcids en mostres geològiques antigues. Com en el cas de la sèrie 4-cetoàcids, aquests compostos els vam identificar, també, en algunes mostres de la conca d'Orce.

Encara es desconeix l'origen biològic d'aquests compostos, però la presència dels homòlegs de cadena llarga no exclou un possible origen terrestre o, fins i tot, autòcton (àcids carboxílics lineals o 5-hidroxiàcids que han estat sotmesos a l'acció oxidant dels bacteris). Barakat *et al.* (1994) i Barakat i Rullkötter (1998) van identificar els 10-oxoàcids de C₁₆ i C₁₈ en un kerogen de Nördlinger Ries (Alemanya). Com que aquests compostos no han estat identificats en la biosfera, aquests autors van suggerir que probablement es formessin per diagènesi a baixes temperatures a partir dels corresponents àcids insaturats, per oxidació durant el procés microbià de retreballament del material algal. Per tant, la presència d'aquests compostos podria indicar unes condicions suaus d'oxidació almenys en un cert estadi de la diagènesi (Barakat i Rullkötter, 1998).

Els 5-cetoàcids de C₇-C₁₃ tan sols han estat identificats en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1988a) i se'ls atribueix el mateix origen que als 4-cetoàcids.

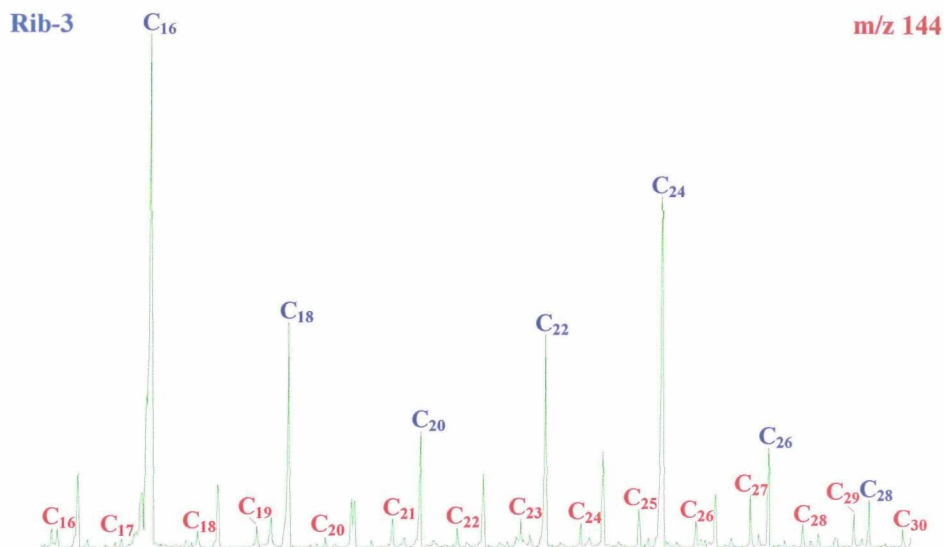


Figura 22: Fragmentograma de masses m/z 144 dels 5-cetoàcids de la mostra **Rib-3**. La sèrie de cetoàcids s'indica en color vermell i en color blau, els àcids carboxílics.

4.4.2.5.11 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS DICARBOXÍLICS

Els esters metílics dels àcids dicarboxílics s'han trobat a la mostra **Rib-3**. La **figura 23** mostra el fragmentograma de masses (m/z 98) d'aquests compostos. Com es pot observar a la figura, la distribució està formada per la sèrie homòloga de C₁₀ a C₂₈, amb predomini parell i màxim a C₂₂.

El model de distribució dels àcids dicarboxílics és semblant al dels homòlegs monocarboxílics, indicant que possiblement s'hagin format a partir d'aquests per oxidació microbiana (Kusunose *et al.*, 1964; Ishiwatari i Hanya, 1975).

La distribució dels diàcids en sediments comprèn els homòlegs de 12 a 34 àtoms de carboni i predomini parell. Els àcids dicarboxílics han estat identificats en ambients molt diferents (Douglas *et al.* 1966; Simoneit i Burlingame, 1973; Boon *et al.* 1977a; Volkman *et al.*, 1980b; Shaw i Johns, 1985; ten Haven, 1986; Goossens *et al.*, 1989; Fukushima *et al.*, 1992; Ambles *et al.*, 1993; Lehtonen i Ketola, 1993; Zegouagh *et al.*, 1996; Pulchan *et al.*, 1997), principalment en ambients deposicionals lacustres (Douglas *et al.*, 1966; Haug *et al.*, 1967; Eglinton *et al.*, 1968a; Ishiwatari i Hanya, 1975; Johns i Onder, 1975; Cranwell, 1977; de las Heras, 1989; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998; Schouten, 1995; Jenisch *et al.*, 1997) i en torbes de C₁₄ a C₂₈ (Lehtonen i Ketola, 1993). Els homòlegs de cadena curta entre C₂-C₁₁ s'han trobat en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1987, 1988a; Kawamura *et al.*, 1996). El predomini de l'àcid nonadioic en

aerosols marins es pot haver format per fotooxidació de l'àcid insaturat (Cuny *et al.*, 1997).

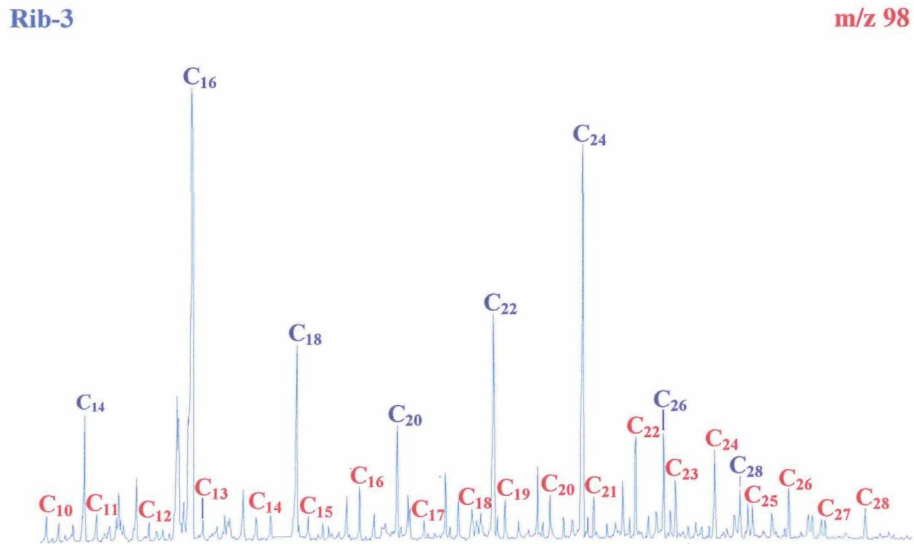


Figura 23: Fragmentograma de masses m/z 98 dels esters metàl·lics dels àcids dicarboxílics de la mostra **Rib-3**. La sèrie de diàcids correspon als símbols vermells, mentre que en color blau apareix la distribució dels àcids carboxílics.