

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

4.4.3 DITERPENOIDES

En les motres **Rib-3** i **Rib-10** s'han trobat els homòlegs abietans i pimarans indicats en la **taula 2**. Aquests compostos han estat identificats per comparació amb els temps de retenció i dels espectres de masses consultats en la bibliografia (Anderson i Botto, 1993; Otto *et al.*, 1997). Es tracta d'un grup de compostos poc abundants amb l'excepció de la mostra **Rib-10** (**figura 24**), on destaca de forma significativa la presència de l'abietanoide àcid deshidroabiètic; en un segon terme es trobarien l'àcid abiètic, el deshidroabietanal i l'àcid 8,11,13,15-abitatetraenoic i finalment els pimarans diinsaturats indicats en la **taula 2**. La presència dels diterpenoides insaturats abietans i pimarans identificats en la mostra **Rib-10** constitueixen una prova addicional de la immaduresa de la mostra, així mateix, la presència de l'abietanal podria estar indicant una certa anoxicitat del medi deposicional.

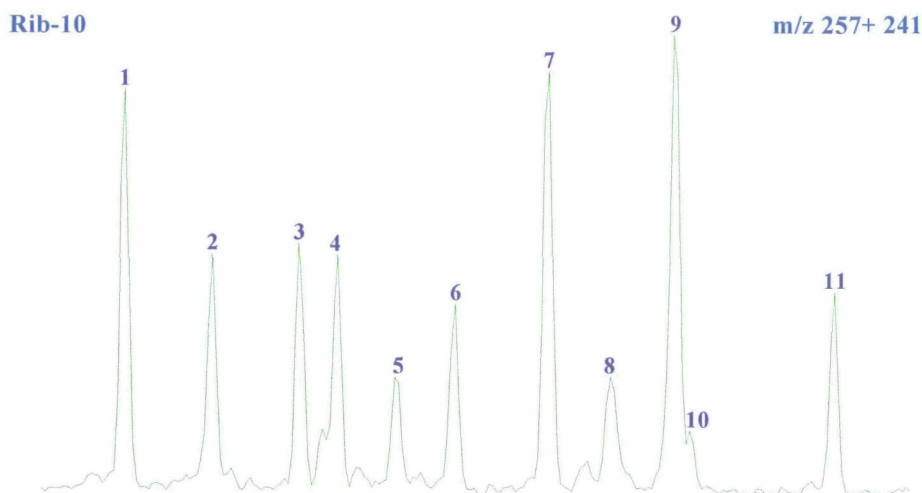


Figura 24: Fragmentograma de masses m/z 257 + 241 dels compostos diterpenoides de la mostra **Rib-10**. Els compostos numerats s'identifiquen en la **taula 2**.

Taula 2: Identificació dels compostos diterpenoides de la **figura 24**.

Nº de pic	Nom del compost
1	m/z 316 (2%), 301 (5%), 286 (35%), 271 (60%), 257 (80%), 133 (39%), 123 (80%), 105 (65%), 91 (100%), 79 (70%), 55 (50%)
2	4b,8a-Sandaracopimarenoat de metil
3	1,4a,7-trimetil-7-vinil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidro-1-fenantrocarboxilat de metil
4	Pimarenoat de metil
5	Sandaracopimarenoat de metil
6	Deshidroabietanal
7	Isopimarenoat de metil
8	1,4a,7-trimetil-7-vinil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahidro-1-fenantrocarboxilat de metil
9	8,11,13,15-abitatetraenoat de metil
10	Deshidroabietanoat de metil
11	Abietanoat de metil

Els diterpenoides aromàtics són productes de degradació de l'àcid abiètic i de l'àcid pimàric (Simoneit, 1986; Alexander *et al.*, 1987). El tetrahidroretè i la simonelita són intermedis de transformació de l'àcid abiètic en retè. La identificació del retè en les mostres de Ribesalbes es considera una prova de la diagènesi dels abietans, encara que no s'ha d'excloure que també puguin provenir d'altres diterpenoides com els kaurans o els filocladans (Noble *et al.*, 1985a,b). La presència d'aquests compostos en les mostres estudiades constitueix un indicatiu de la contribució de les plantes superiors, principalment de coníferes, de forma més significativa en la mostra **Rib-10**. Els diterpenoides aromàtics, especialment el retè, són més abundants en mostres geològiques que es van dipositar en condicions anòxiques, mentre que els homòlegs saturats són més abundants en ambients més oxidants (Simoneit *et al.*, 1986; Loureiro i Cardoso, 1990).

Abietans

Els diterpenoides d'estructura abietanoide són el grup principal dels extrets estudiats tant en mostres fòssils com recents. El dehidroabietà, la simonelita i el retè han estat identificats en carbons i molts materials geològics (Simoneit *et al.*, 1986). El retè va ser aïllat en la fusta fòssil del *Pinus* (Otto *et al.*, 1997). L'anàlisi de la resina d'algunes de les espècies actuals de coníferes Pinaceae i l'ambre del Mar Bàltic han posat de manifest la correlació entre l'àcid abiètic i els seus productes de diagènesi simonelita i retè (Gough i Mills, 1972; Mills *et al.*, 1984). A més a més, s'accepta que la simonelita i els seus derivats aromàtics siguin biomarcadors de les coníferes Pinaceae, perquè l'àcid abiètic només s'ha trobat en aquestes espècies (Simoneit, 1977; Laflamme i Hites, 1978; Simoneit *et al.*, 1986). L'àcid abiètic no és l'únic precursor dels diterpenoides del tipus abietà en la geosfera, ja que altres compostos abietans són molt abundants en les resines de les coníferes (Wakeham *et al.*, 1980). L'estudi dels lípids de les famílies actuals de *Pinales* ha revelat la presència de 120 diterpenoides del tipus abietanoide funcionalitzats (Otto *et al.*, 1997). L'àcid abiètic no ha estat detectat en les espècies Taxodiaceae (Gough i Mills, 1972), en canvi, sí que s'han trobat compostos amb l'esquelet abietà, com la taxodona, la taxodiona, el dehidrosugiol i la taxoquinona en resines recents de *Taxodium distichum*. L'abietà fenòlic, ferruginol està molt extès entre les espècies actuals Taxodiaceae, Cupressaceae i Podocarpaceae (Otto *et al.*, 1997). Per tant, els productes diagenètics de l'àcid abiètic, dehidroabietà, simonelita i retè, observats en resines de l'espècie Pinaceae, també poden provenir dels precursors del tipus abietà, com la taxodona i el ferruginol, presents en les espècies Taxodiaceae.

Pimarans

Més de 100 pimarans han estat identificats en les coníferes Pinaceae, Taxodiaceae, Araucariaceae i Cupressaceae. El pimarà més abundant en les resines d'aquestes espècies és el pimaradiè i pimarinol, mentre que l'àcid sandaracopimàric és un compost molt comú amb l'esquelet isopimaranoide. L'àcid hidroxipimarenoic ha estat identificat en algunes espècies de *Taxodium mucronatum* i l'àcid sandaracopimarenoic es troba en algunes espècies de Taxodiaceae, Araucariaceae i Podocarpaceae (Otto *et al.*, 1997).

Filocladans

Els β - i els α -filocladans han estat identificats en carbons i altres materials geològics (Simoneit *et al.*, 1986). Aquests compostos han estat considerats biomarcadors de les espècies Podocarpaceae i Araucariaceae, donat que un gran nombre de precursors dels filocladans han estat detectats en espècies recents d'aquestes coníferes (Noble *et al.*, 1985a,b; Schulze i Michaelis, 1990). La identificació dels filocladans en carbons del Carbonífer Superior permet concloure que les coníferes antigues de l'ordre Voltziales ja sintetitzaven aquests diterpenoides tetracíclics (Schulze i Michaelis, 1990).

Els filocladans han estat descrits en carbons del Terciari, associats a Podocarpaceae i Araucariaceae (Otto *et al.*, 1997), i també en carbons de l'Eocè que presenten un predomini palinològic de Pinaceae i Taxodiaceae, però no es va detectar pol·len d'Araucariaceae (Li *et al.*, 1990). La presència de filocladans en les torbes de *Taxodium distichum* del pantà de Okefenokee, Georgia, Estats Units (Dehmer, 1995; Otto *et al.*, 1997) i el carbó d'Oberpfalz del Miocè ha fet possible la correlació d'aquests compostos amb l'espècie *Glytostrobos* de la família Taxodiaceae (Dehmer, 1989).

Els compostos diterpenoides del tipus filocladà (filocladanol i filocladè) estan àmpliament distribuïts en les espècies Podocarpaceae, Taxodiaceae, Araucariaceae i Cupressaceae, mentre que són absents en les espècies Pinaceae. La presència dels filocladans en aquestes famílies de coníferes i els seus paleopredecessors els Voltziales podria ser deguda a què mostren un parentiu molt estret entre elles, mentre que les Pinaceae difereixen en alguns aspectes quimiotaxonòmics d'altres famílies de Pinales (Otto *et al.*, 1997). Per tant, els filocladans trobats en la geosfera poden provenir de quatre famílies diferents de coníferes i no s'haurien de fer servir com a biomarcadors per famílies individuals, però sí com a molècules característiques de Pinales diferents de Pinaceae (Otto *et al.*, 1997).

Els precursors coneguts de l'àcid abiètic són les plantes superiors, ja que només s'han identificat en petites quantitats en les ceres epicuticulars d'algunes coníferes (Tulloch, 1987), resines (Anderson i Winans, 1991; Anderson *et al.*, 1992; Anderson i Botto, 1993), en la fusta de coníferes (Mahood i Rogers, 1975) i també en altres resines i teixits estructurals de plantes superiors (Simoneit, 1977).

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 mostres geològiques (Simoneit, 1977; Livsey *et al.*, 1984), en carbons (Noble *et al.*, 1985a,b; Stefanova *et al.*, 1995), petrolis (M. Li *et al.*, 1999) 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) i, fins i tot, en cendres volcàniques (Pereira i Rostad, 1983). En menor ordre d'abundància es troben els kaurans, filocladans, podocarpan, pimarans i labdans (Philp, 1985).

La **figura 26** mostra els espectres de masses dels diterpenoides pimarenoat de metil (**Va**), deshidroabietanal (**Vb**) i abietanoat de metil (**Vc**).

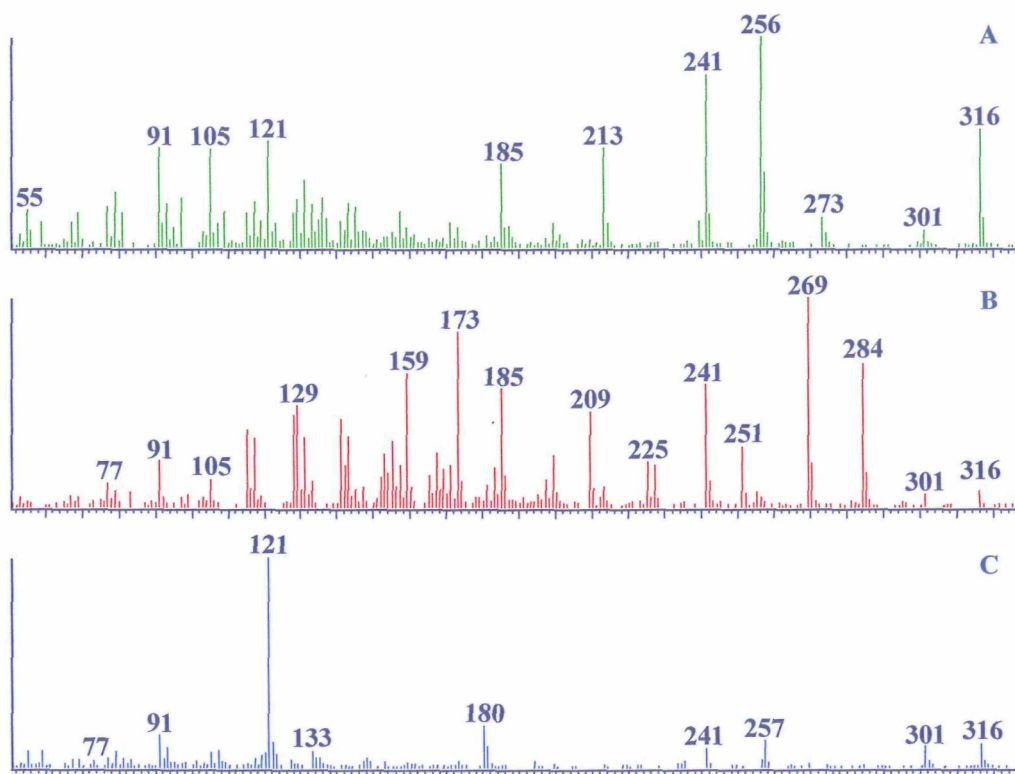
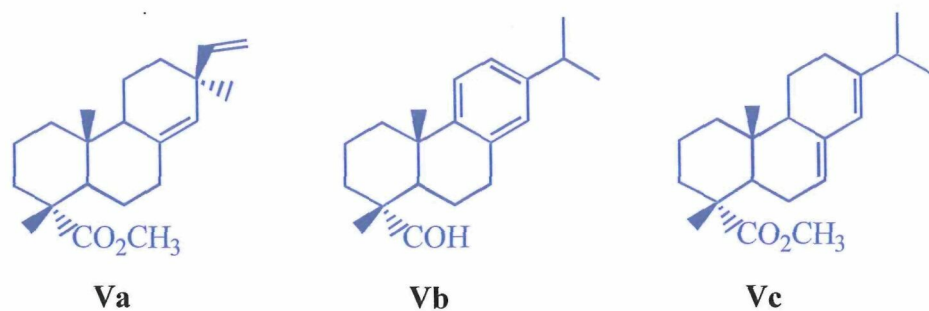


Figura 26: Espectres de masses dels diterpenoides: abietanoat de metil (A), deshidroabietanal (B) i pimarenoat de metil (C).

4.4.4 ESTEROIDES

Les distribucions d'esteroides comprenen els homòlegs de C_{27} a C_{29} . Es presenten en forma d'esterans, estanols, esterols i estanones. El predomini dels esterans C_{29} suggereix que els aports predominants siguin d'origen terrestre (Volkman, 1986), tot i que no s'ha d'excloure també un origen algal (Volkman *et al.*, 1993, 1998, 1999).

4.4.4.1 ESTERANS

Els hidrocarburs d'estructura esterànica trobats en les mostres estudiades són predominantment saturats i presenten distribucions entre C_{27} i C_{29} , com es pot veure en el fragmentograma m/z 217 corresponent a les mostres **Rib-3** i **Rib-10** (figura 27, taula 3). El perfil d'aquestes mostres presenta algunes diferències significatives. En aquest sentit, podem indicar que en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** hi predominen els epímers de la sèrie 5α , 14α , 17α i que els diasterans són molt minoritaris. En canvi, la mostra **Rib-10** es caracteritza pel domini dels epímers de la sèrie 5β , 14α , 17α i la relativa abundància dels diasterans. A la majoria de les mostres hi predominen els esterans de 29 àtoms de carboni la qual cosa suggereix un possible origen terrestre (Volkman, 1986), sense excloure la contribució algal (Volkman *et al.*, 1993, 1998, 1999), en canvi, a la mostra **Rib-10** hi domina l'esterà de 27 àtoms de carboni, la qual cosa indica que els aports foren d'origen algal (Volkman, 1986).

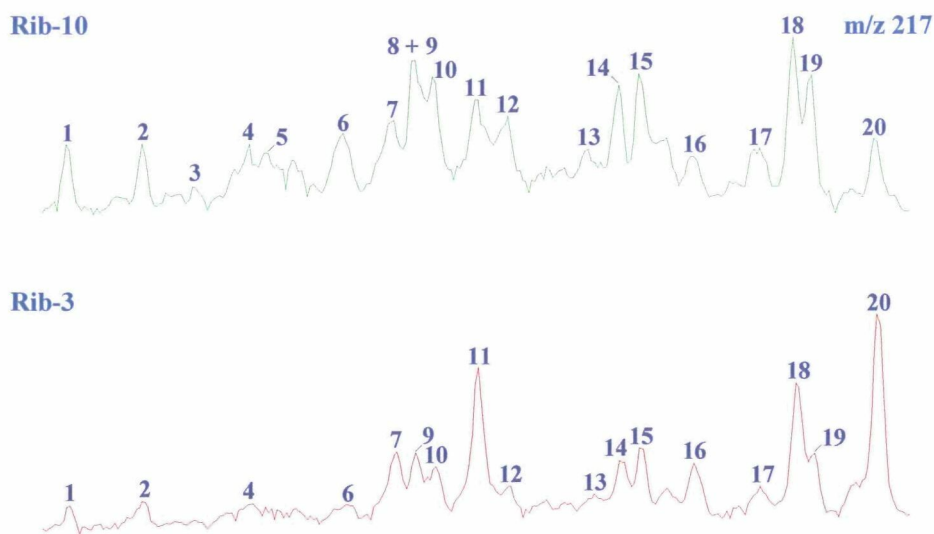


Figura 27: Fragmentograma de masses m/z 217 de les mostres **Rib-3** i **Rib-10**. Els números assignats a cadascun dels compostos es recullen en la taula 3.

El predomini de la configuració biològica $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** indica la immaduresa de la matèria orgànica i la manca de biodegradació (Philp, 1985). Per contra, el predomini de la configuració $5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ en la mostra **Rib-10** suggereix que aquesta és lleugerament més madura que la resta de mostres. D'altra banda, la presència

de quantitats importants de diasterans en la mostra **Rib-10** podria correlacionar-se amb litologies clàstiques (Sieskind *et al.*, 1979; Connan *et al.*, 1986; Philp i Lewis, 1987; Mello *et al.*, 1988). El percentatge en carbonats de la mostra **Rib-10** és del 89,7 % (**taula 1**), aquest valor indica que la litologia és clarament carbonatada, per tant, la presència dels diasterans (Palacas *et al.*, 1984; Clark i Philp, 1989) es podria correlacionar més amb l'oxicitat del medi deposicional que no pas amb la litologia (Pu *et al.*, 1991; Soyly i Philp, 1991). Els experiments d'hidropiròlisi de roques mare de petroli de litologia carbonatada posen de manifest que la relació diasterà/esterà augmenta significativament quan es sobrepassa la finestra de petroli (Peters *et al.*, 1990). En aquest grau de maduresa, els reordenaments d'esterans a diasterans poden produir-se en absència d'argila, ja que les reaccions d'intercanvi d'hidrogen poden tenir lloc per la presència d'aigua (Rullkötter *et al.*, 1984) o un altre mecanisme. 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).

Taula 3: Identificació dels pics del fragmentograma m/z 217.

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

4.4.4.2 ESTEROIDES OXIGENATS

4.4.4.2.1 ESTANOLS I ESTEROLS

La sisena fracció destaca per la gran abundància dels estanols i esterols. A la **figura 28** es presenten el fragmentograma de masses m/z 215 + 255, que correspon als estanols i als esterols de la mostra **Rib-3**. Els estanols de C₂₉ són més abundants que els homòlegs de C₂₇.

La distribució d'esterols i estanols és pròpia d'una barreja d'aports autòctons i al·lòctons (Volkman *et al.*, 1981, 1987).

Els estenols més abundants en plantes superiors són el 24-etil-5-colesten-3 β -ol (sitosterol) i el 24-etil-5,22-colestadien-3 β -ol (Huang i Meinschein, 1976; Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1987). Aquests també han estat identificats en el fitoplàncton (Barrett *et al.*, 1995; Jaffé *et al.*, 1995), així, el 24-etil-5-colesten-3 β -ol és l'estenol majoritari a la diatomea *Asterionella glacialis* (Volkman, 1986), a la Primmiesiofita *Pavlova lutheri* (Lin *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1990) i determinats flagel·lats (Nichols *et al.*, 1987). Els estenols de C₂₉ s'han detectat en concentracions més petites en algues 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 i en microalgues d'aigua dolça de la classe Eustigmatofites (Volkman *et al.*, 1999).

La presència de 5,22-colestadien-3 β -ol i 23,24-dimetil-5,22-colestadien-3 β -ol suggereix un possible origen algal (Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1987, 1999).

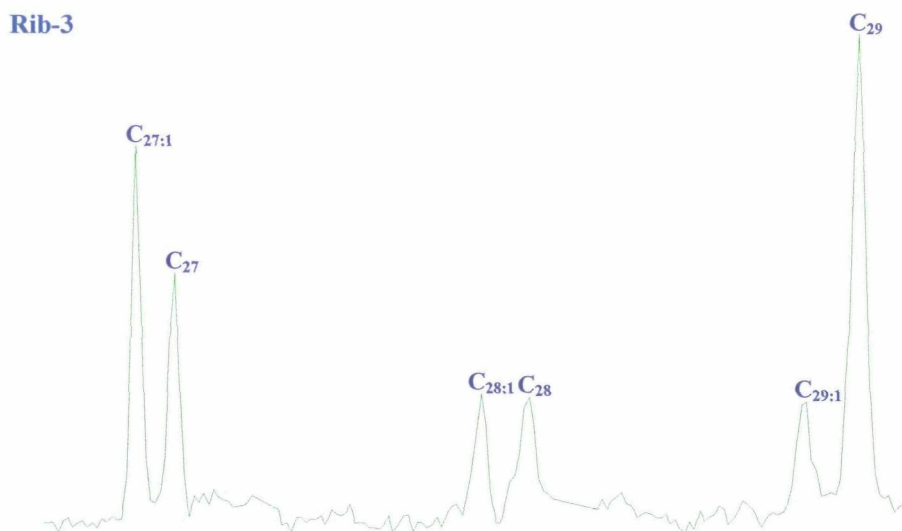


Figura 28: Fragmentograma de masses dels 5 α (H)-colestan-3 β -ols (C_n) i dels 5-colesten-3 β -ols (C_{n:1}) de la mostra **Rib-3** (m/z 215 + 255).

4.4.4.2.2 ESTANONES

En les mostres de la conca de Ribesalbes s'han trobat diferents sèries d'estanones que es caracteritzen per la diferent localització del grup carbonil i el nombre, i disposició, dels dobles enllaços.

3-ESTANONES

La primera sèrie d'estanones es troba en les tres mostres, es caracteritza per la localització del grup carbonil en la posició 3. La distribució d'aquest grup de cetones ve definida pel fragment diagnòstic m/z 231. La **figura 29** il·lustra el fragmentograma de masses de les 3-estanones de la mostra **Rib-3**. L'estudi d'aquest fragmentograma permet distingir les 24-etil-, 24-metil- i $5\alpha(H)$ -3-colestanones i algunes estanones de la sèrie 5β , les quals elueixen abans que les 5α -estanones. En totes les mostres s'observa el predomini dels homòlegs de 29 àtoms de carboni, el qual es correlaciona amb aportes d'origen terrestre, sense excloure contribucions d'origen algal (Volkman *et al.*, 1999).

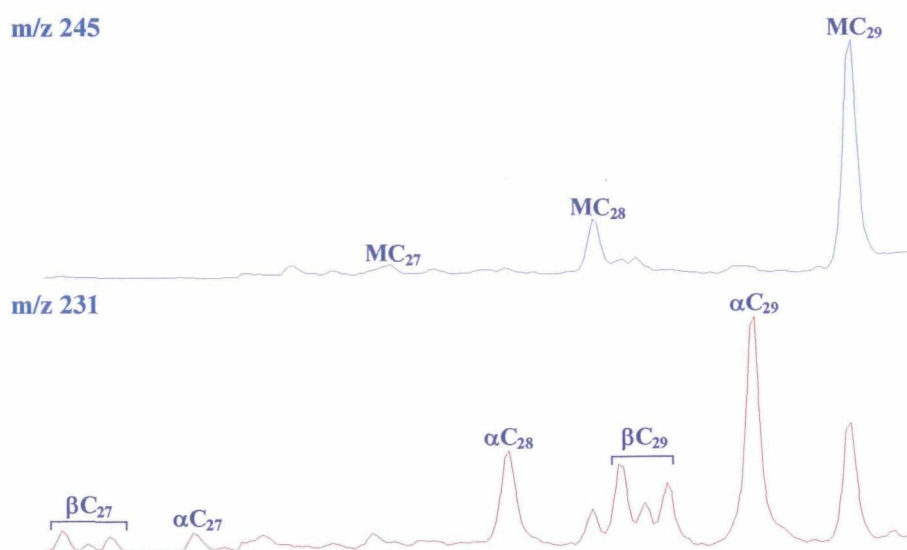


Figura 29: Fragmentograma de masses de les α i β 3-estanones (C_n , m/z 231) i 4-metilsteranes (MC_n , m/z 245) de la mostra **Rib-3**.

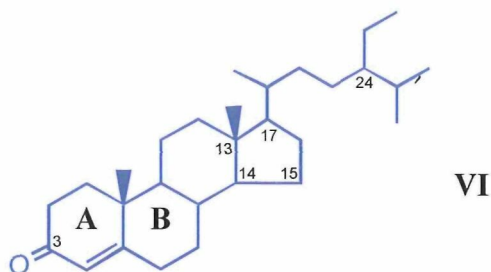
Les 3-estanones es deuen associar als estadis més primerencs de la diagènesi dels esterols (Jaffé *et al.*, 1996a). Aquests compostos probablement són productes d'oxidació microbiana dels corresponents estanols (Gaskell i Eglinton, 1976), dels aportes del fitoplàncton (Robinson *et al.*, 1984a) o intermedis de la transformació microbiana dels Δ^5 -esterols a $5\alpha(H)$ - i $5\beta(H)$ -estanols (Mermoud *et al.*, 1984; Jaffé *et al.*, 1996b).

4-ESTEN-3-ONES

La segona sèrie d'estanones també s'ha identificat en totes les mostres. La característica que les defineix a nivell estructural és la presència d'un grup carbonil localitzat a la posició 3 i un doble enllaç entre els àtoms de carboni 4 i 5. La distribució d'aquest grup d'estanones està formada per: 24-etil-4-colesten-3-ona, 24-metil-4-colesten-3-ona i 4-colesten-3-ona. El predomini de l'homòleg C_{29} es pot correlacionar amb aportes fonamentalment terrestres i algals. La presència d'aquest grup d'estanones caldria

atribuir-la al procés de transformació microbiana dels Δ^5 -esterols a 5α (H)- i 5β (H)-estanols o d'aports de plantes superiors, donat que ha estat identificada en les fulles de la píceca (Püttmann, 1991).

A la **figura 30** es presenten els espectres de masses de la 24-etil-4-colesten-3-ona (**VI**).



L'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza pel pic base m/z 124, el fragment m/z 229 produït pel trencament de l'enllaç C-13/C-17 i C-14/C-15, el pic m/z 161 degut al trencament dels anells A i B, el pic molecular i el fragment $[M-15]^+$.

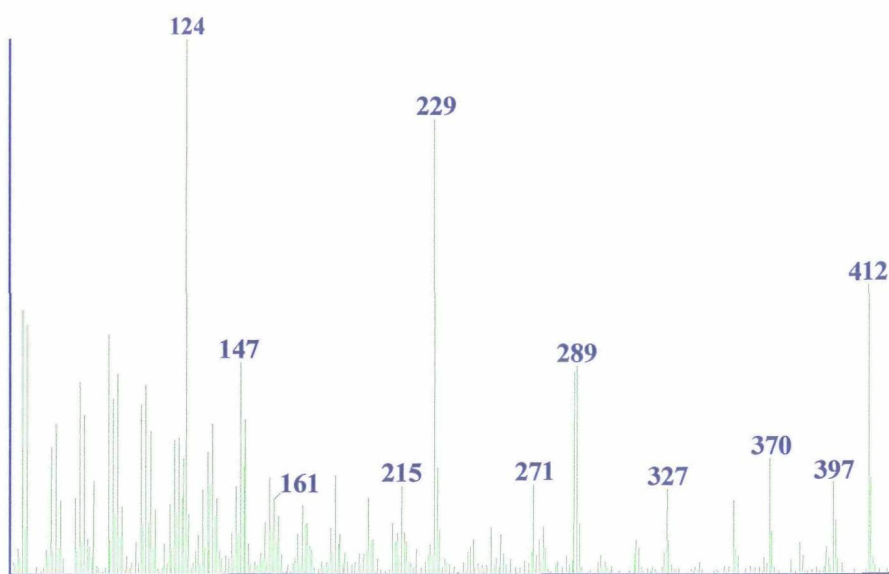


Figura 30: Espectre de masses de la 24-etil-4-colesten-3-ona.

3,5-ESTADIEN-7-ONES

La tercera sèrie d'estanones només s'ha trobat a les mostres **Rib-3** i **Rib-10**. Aquestes cetones es caracteritzen per disposar d'un grup carbonil a la posició 7 i dues

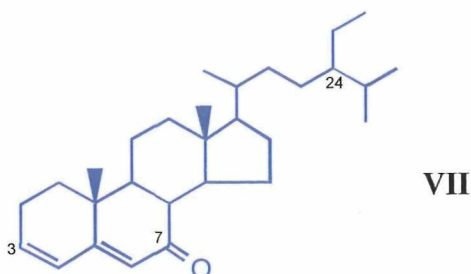
insaturacions en les posicions 3 i 5. La **figura 31** presenta el fragmentograma de masses (m/z 174) de la mostra **Rib-10**, el qual és molt semblant al de la mostra **Rib-3**. La distribució d'aquestes estanones comprèn els homòlegs: 24-etilcolesta-3,5-dien-7-ona, 24-metilcolesta-3,5-dien-7-ona i colesta-3,5-dien-7-ona, essent aquesta darrera la més abundant.



Figura 31: Fragmentograma de masses de les estan-3,5-dien-7-ones m/z 174 de la mostra **Rib-10**.

Els homòlegs de la 3,5-colestadien-7-ona es creu que es formen a través d'un intermedi hidroperòxid que es deshidrata al carboni 3 (van Lier i Smith, 1970; Holland i Diakon, 1979). Probablement, aquestes reaccions es puguin donar en ambients deposicionals reductors com és el cas dels sistemes "lagoons"; les $\Delta^{3,5}$ -esten-7-ones es podrien formar en una altra part del llac i s'acumularien en aquest sistema degut a les bones condicions de preservació dels compostos insaturats (Grimalt i Albaigés, 1990). Das i Srinivas (1992) van descriure, per primera vegada, la 24-etilcolesta-3,5-dien-7-ona en l'alga vermella *Gracilaria edulis* a les costes més orientals de l'Índia. Per tant, no s'hauria d'excloure un origen algal per aquesta sèrie d'estanones de Ribesalbes.

A la **figura 32** es poden observar els espectres de masses de les estanones 24-etilcolesta-3,5-dien-7-ona (**VII**), 24-metilcolesta-3,5-dien-7-ona i colesta-3,5-dien-7-ona.



L'espectre de masses d'aquesta sèrie es caracteritza pel pic base m/z 174, el fragment m/z 159 degut al trencament dels anells A i B, el pic m/z 227 produït pel trencament de l'enllaç C-13/C-17 i C-14/C-15, el pic molecular i el fragment $[M-15]^+$.

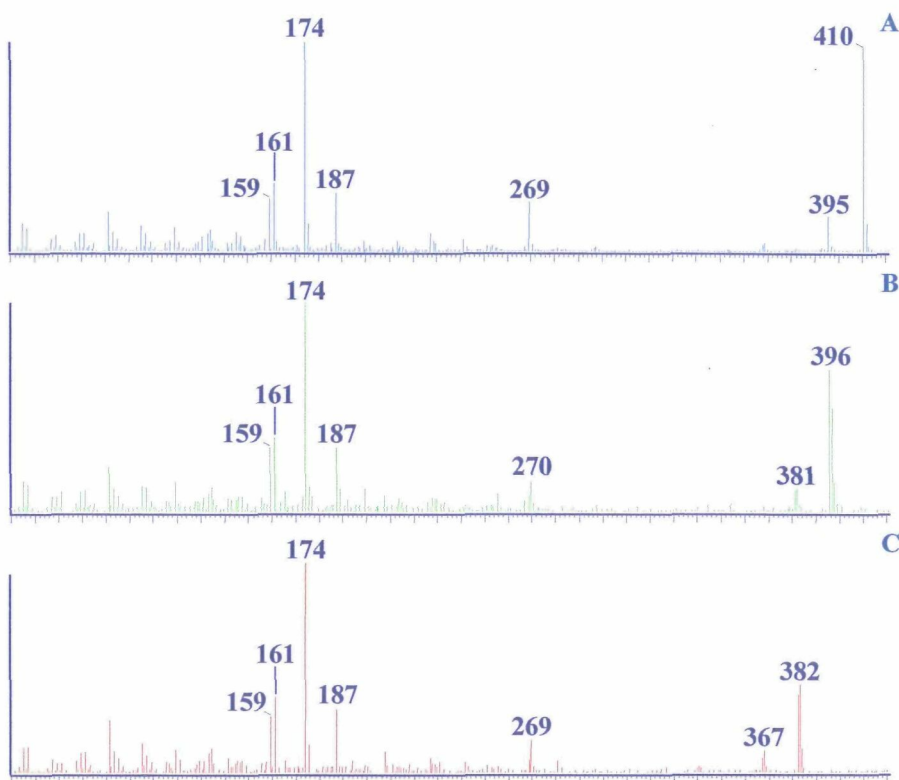


Figura 32: Espectres de masses de: (A) 24-etilcolesta-3,5-dien-7-ona, (B) 24-metilcolesta-3,5-dien-7-ona i (C) colesta-3,5-dien-7-ona.

4-METILESTANONES

Per últim, les mostres **Rib-3** i **Rib-6** contenen una sèrie d'estanones que es caracteritza per presentar un metil addicional en el carboni quatre. De la mateixa manera que en les altres estanones, en aquest cas, novament, els homòlegs de 29 àtoms de carboni predominen sobre la resta, tal i com es mostra en el fragmentograma de masses m/z 245 de la **figura 29**.

Les metilestanones probablement també es puguin formar per oxidació microbiana dels metilestanols provinents de microalgues dinoflagel·lades d'aigua dolça (Robinson *et al.*, 1984b; Robinson *et al.*, 1987; Cranwell, 1988) o de les plantes aquàtiques d'origen lacustre, com la *Utricularia neglecta* (Klink *et al.*, 1992) o, fins i tot, de les algues diatomees (Volkman *et al.*, 1993; Barrett *et al.*, 1995). Així mateix, no s'ha d'excloure que es pugui tractar d'un intermedi del procés de transformació bacteriana dels Δ^5 -metilesterols a $5\alpha(H)$ - i $5\beta(H)$ -metilestanols, semblantment a les 3-estanones.

4.4.5 HOPANOIDES

4.4.5.1 HOPANS

Les distribucions dels hopans en cadascuna de les mostres no presenten diferències significatives. En totes les mostres, els hopans constitueixen un grup de compostos minoritaris en relació a altres hopanoides, com és el cas dels hopenes en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**. En la **figura 33** es presenta el fragmentograma de masses m/z 191 dels hopans de la mostra **Rib-3** i a la **taula 4** es mostren els noms dels compostos identificats. Aquest es caracteritza per una barreja formada per 17α - i 17β - C_{27} - C_{29} norhopans i C_{30} - C_{35} $17\alpha,21\beta(H)$ -, $17\beta,21\alpha(H)$ - i $17\beta,21\beta(H)$ -homohopans. Els homohopans de la sèrie $\alpha\beta$ es troben en forma d'epímers (22R i 22S) de proporcions semblants i mostren un màxim a C_{35} .

El domini dels hopans de 35 àtoms de carboni és propi d'ambients deposicionals reductors (Mello *et al.*, 1988; de Leeuw i Sinninghe Damsté, 1990; Peters i Moldowan, 1991) i hipersalins (ten Haven *et al.*, 1985; de Leeuw i Sinninghe Damsté, 1990).

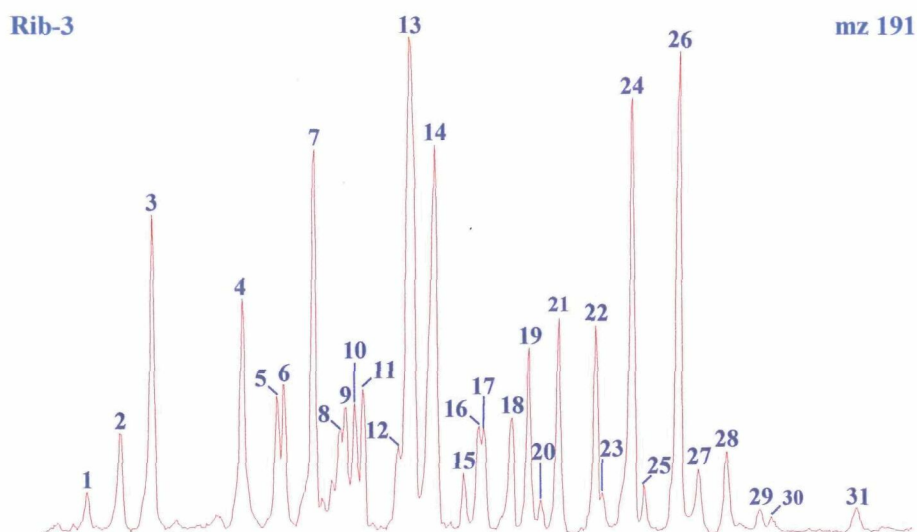


Figura 33: Fragmentograma de masses m/z 191 corresponent als hopans de la mostra **Rib-3**. A la **taula 4** s'identifiquen els compostos numerats en la figura.

Taula 4: Identificació dels hopans, hopens i metilhopens.

Nº de pic	Nom del compost
1	22,29,30-18 α (H)-trisorhopà
2	22,29,30-17 α (H)-trisorhopà
3	22,29,30-17 β (H)-trisorhopà
4	17 α (H),21 β (H)-norhopà
5	17(21)-hopè + 2-metil-17(21)-hopè
6	30-17 β (H),21 α (H)-norhopà
7	17 α (H),21 β (H)-hopà
8	13-metil-17 β ,21 β (H)-17(21)-hopè
9	30-17 β (H),21 β (H)-norhopà
10	17(21)-homohopè + 2-metil-17(21)-homohopè
11	17(21)-homohopè + 2-metil-17(21)-homohopè
12	2-gammacerè
13	17(21)-bishomohopè + 2-metil-17(21)-bishomohopè + 17 α (H),21 β (H)-homohopà + gammacerà
14	17(21)-bishomohopè + 2-metil-17(21)-bishomohopè
15	17 α (H),21 β (H)-bishomohopà
16	17 α (H),21 β (H)-bishomohopà
17	17(21)-trishomohopè + 2-metil-17(21)-trishomohopè
18	17(21)-trishomohopè + 2-metil-17(21)-trishomohopè
19	17 β (H),21 β (H)-homohopà
20	17 α (H),21 β (H)-trishomohopà
21	17 α (H),21 β (H)-trishomohopà + 17(21)-tetraquishomohopè + 2- metil-17(21)-tetraquishomohopè
22	17(21)-tetraquishomohopè + 2-metil-17(21)-tetraquishomohopè
23	17 α (H),21 β (H)-tetraquishomohopà
24	17(21)-pentaquishomohopè + 2-metil-17(21)-pentaquishomohopè
25	17 α (H),21 β (H)-tetraquishomohopà
26	17(21)-pentaquishomohopè + 2-metil-17(21)-pentaquishomohopè
27	17 α (H),21 β (H)-pentaquishomohopà
28	17 α (H),21 β (H)-pentaquishomohopà
29	17 β (H),21 α (H)-pentaquishomohopà
30	17 β (H),21 β (H)-tetraquishomohopà
31	17 β (H),21 β (H)-pentaquishomohopà

4.4.5.2 HOPENS

Els hopens han estat identificats en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**, essent més abundants a la primera mostra. A la **figura 34** es presenta el fragmentograma de masses m/z 231 dels 17(21)-hopens de la mostra **Rib-6**. En aquesta figura destaquen els doblets dels isòmers homohopens 22R i 22S de cadascun dels homòlegs. La presència dels 17(21)-hopens amb màxim a l'homòleg C_{35} s'ha associat a unes condicions de deposició hipersalines (de las Heras *et al.*, 1997).

El predomini dels 17(21)-homohopens normalment s'associa a ambients hipersalins (ten Haven, 1986), si bé excepcionalment també han estat identificats en altres ambients deposicionals (McEvoy i Giger, 1986). La presència significativa dels hopens en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** confirma l'escassa maduresa d'aquestes (Schwark *et al.*, 1998).

L'anàlisi estructural de la majoria dels hopens ha estat realitzat per Ensminger (1974) i van Dorsseleer (1974). Els hopens descrits en les mostres sedimentàries provenen de dues sèries de diagènesi; la primera és pròpia de sediments recents i es forma a partir del

diploptè o 17 β (H)-22(29)-hopè, que, per una sèrie de transposicions, dona lloc al 21(22)-hopè. Després, el doble enllaç s'isomeritza a la posició 17(21), 13(18) i, finalment, a la 12(13) (Grimalt, 1983). A partir d'aquest darrer estadi comença l'aromatització dels cicles.

La segona de les sèries de diagènesi comprèn els 17(21)-homohopèns procedents de la degradació de l'hopantetrol, que han estat trobats en ambients carbonato-evaporítics (ten Haven, 1986; McEvoy i Giger, 1986; Goossens *et al.*, 1986).

Els precursors biològics del 17(21)-hopè encara són desconeguts, tot i que es tracta de compostos molt estesos en sediments immadurs. Wakeham (1990) proposà un origen bacterià per aquests compostos. Bottari *et al.* (1972) van suggerir la possibilitat de fer servir el 17(21)-hopè com a biomarcador de moltes i falgueres.

A banda de l'aportació directa del 17(21)-hopè al sediment, també es pot formar per diagènesi a partir del 22(29)-hopè, el qual, al seu torn, pot provenir del diplopterol (Ourisson *et al.*, 1979).

Wolff *et al.* (1992) van suggerir que els bacteris ferro-reductors fossin els precursors biològics del 17(21)-hopè (Brassell *et al.*, 1980), donada la coexistència d'aquest compost amb grans quantitats de ferro reduït en mostres dolomítiques de Lower Lias.

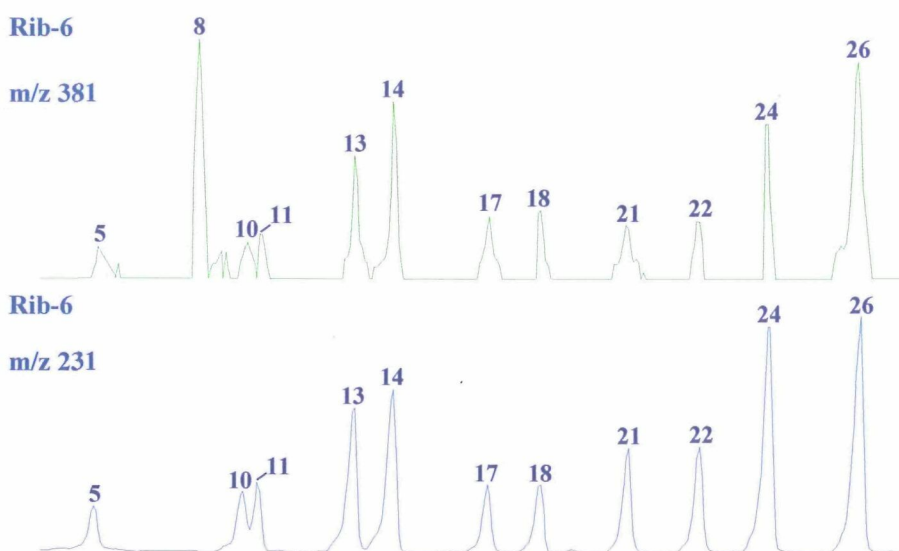
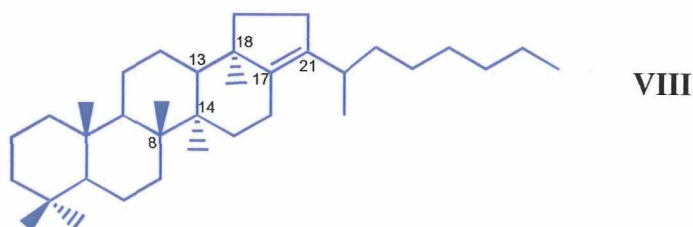


Figura 34: Fragmentogrames dels 17(21)-hopèns ($H_n(R \text{ o } S)$, m/z 231) i dels metilhopèns ($MH_n(R \text{ o } S)$, m/z 381) de la mostra Rib-6. Les identificacions d'aquests pics són a la taula 4.

Els hopèns de 30 a 35 àtoms de carboni han estat identificats en materials geològics d'origen lacustre (Kimble *et al.*, 1974; Goossens *et al.*, 1986; McEvoy i Giger, 1986; ten Haven 1986; de las Heras, 1989; Hofmann *et al.*, 1992; Wolff *et al.*, 1992; Matsumoto *et al.*, 1993; Schaeffer, 1993; Yamamoto *et al.*, 1993; Otto *et al.*, 1994; Schwark *et al.*, 1995; de las Heras *et al.*, 1997; Köster *et al.*, 1997b), d'origen marí (ten Haven *et al.*,

1985, 1989; Köster *et al.*, 1993; Hoefs *et al.*, 1995b; van der Smissen *et al.*, 1995; Schwark *et al.*, 1998), en sediments recents d'origen lacustre (Grimalt *et al.*, 1991b), en sediments, en partícules en suspensió de sistemes deltaics (Grimalt, 1983; Peulvé *et al.*, 1993) i en lignits (Gorchs *et al.*, 1993; Gorchs, 1998).

La **figura 35** mostra l'espectre de masses del 17 β ,21 β (H)-17(21)-pentahomopè (VIII).



L'espectre de masses dels 17(21)-hopens es caracteritza pel pic base m/z 231, que es forma pel trencament dels enllaços C-8/C-14, C-13/C-14 i C-13/C-18, un pic molecular intens i el pic m/z 367, per pèrdua de la cadena lateral.

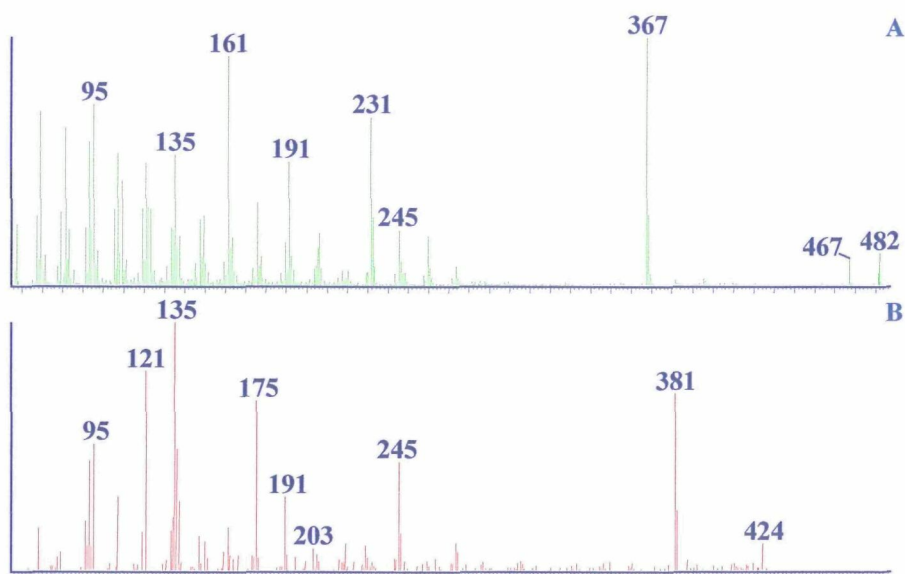


Figura 35: Espectres de masses de: (A) 17 β ,21 β (H)-17(21)-pentahomopè i (B) 13-metil-17 β ,21 β (H)-17(21)-hopè.

4.4.5.3 METILHOPENS

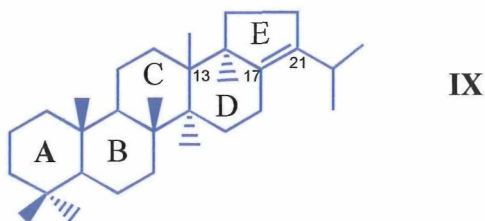
La sèrie dels 2-metil-17(21)-hopens de C_{31} - C_{36} (**figura 34**, fragmentograma m/z 381) es troben presents en concentracions relativament petites en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**, i mostren una distribució semblant als 17(21)-hopens, encara que amb una diferència d'un àtom de carboni. De las Heras (1989) va identificar, per primera vegada, aquests compostos en mostres geològiques, concretament en les pissarres bituminoses de la conca de Ribesalbes. Ten Haven *et al.* (1989) van trobar metilhopens en roques antigues d'origen marí, Gorchs *et al.* (1993) i Gorchs (1998) els van descriure en el lignit de Mequinensa.

L'assignació temptativa del metil a l'anell A s'ha fet a partir de la discussió de Summons i Jahnke (1990) sobre les distribucions descrites per McEvoy i Giger (1986).

En la distribució dels 2-metil-17(21)-hopens es poden observar els isòmers 22R i 22S amb una intensitat molt semblant i un màxim a l'homòleg C_{36} .

L'origen d'aquests compostos probablement també sigui bacterià, donat que han estat atribuïts a bacteris metilòtrofs (McEvoy i Giger, 1986) i metanòtrofs (Köster *et al.*, 1997a, 1998).

A la **figura 35** es pot observar l'espectre de masses del 13-metil-17 β ,21 β (H)-17(21)-hopè (**IX**).



L'espectre de masses dels 2-metil-17 β ,21 β (H)-17(21)-hopens es caracteritza per un desplaçament de 14 unitats de massa més que els hopens estudiats prèviament, donant lloc als fragments m/z 245, 381 i 424.

En canvi, l'espectre de masses dels 13-metil-17 β ,21 β (H)-17(21)-hopè es caracteritza pels pics d'elevada intensitat m/z 135/136 i 381, que corresponen al trencament de l'anell D de l'esquelet hopanoide i per pèrdua de la cadena lateral, respectivament. També destaquen els fragments m/z 245 i m/z 191, que es formen, el primer, pel trencament de l'anell D, que a més, inclou el metil addicional del carboni 13 i el segon, és característic dels hopans. Finalment, el fragment iònic m/z 203, que correspon al trencament de l'anell C i que inclou el metil addicional (Köster *et al.*, 1997a, 1998).