

**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

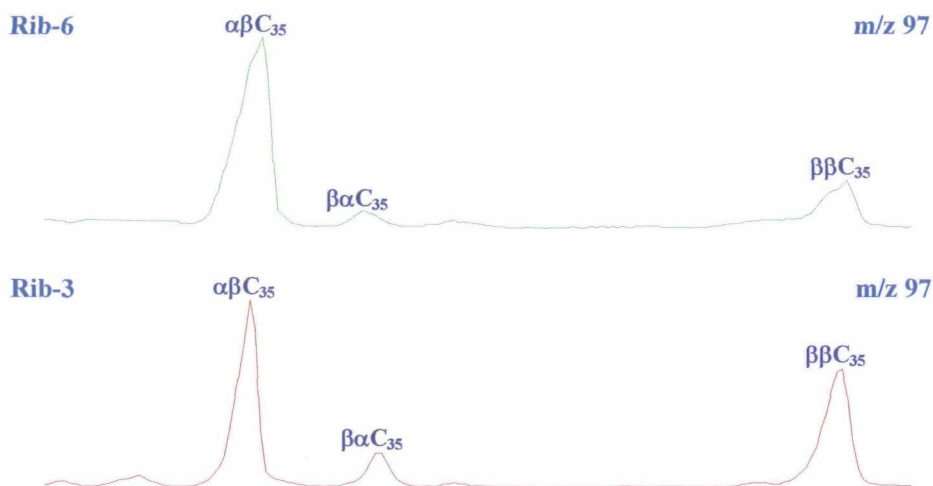
Juny, 1999

## 4.4.7.8.2 TIENILHOPANS

## 30-(2'-METILENTIENIL)HOPANS

En les mostres **Rib-3** i **Rib-6** s'han identificat els homòlegs dels 30-(2'-metilentiènil)hopans de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ . En ambdues mostres hi predominen els compostos  $\alpha\beta$ . Aquest predomini és significativament més gran en la mostra **Rib-6**, tal i com ho reflecteixen els fragmentogrames de masses ( $m/z$  97) de la **figura 60**.

El fet que només es trobin els homòlegs  $C_{35}$  indica un considerable grau d'anoxicitat del medi deposicional de les mostres **Rib-3** i **Rib-6**, així com una maduresa baixa, però lleugerament més gran en la mostra **Rib-6**, donat que en aquesta s'ha observat una major abundància relativa dels homòlegs  $\alpha\beta$ .

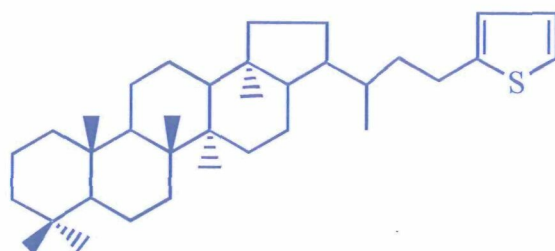


**Figura 60:** Fragmentograma de masses  $m/z$  97 dels 30-(2'-metilentiènil)hopans de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  de les mostres **Rib-3** i **Rib-6**.

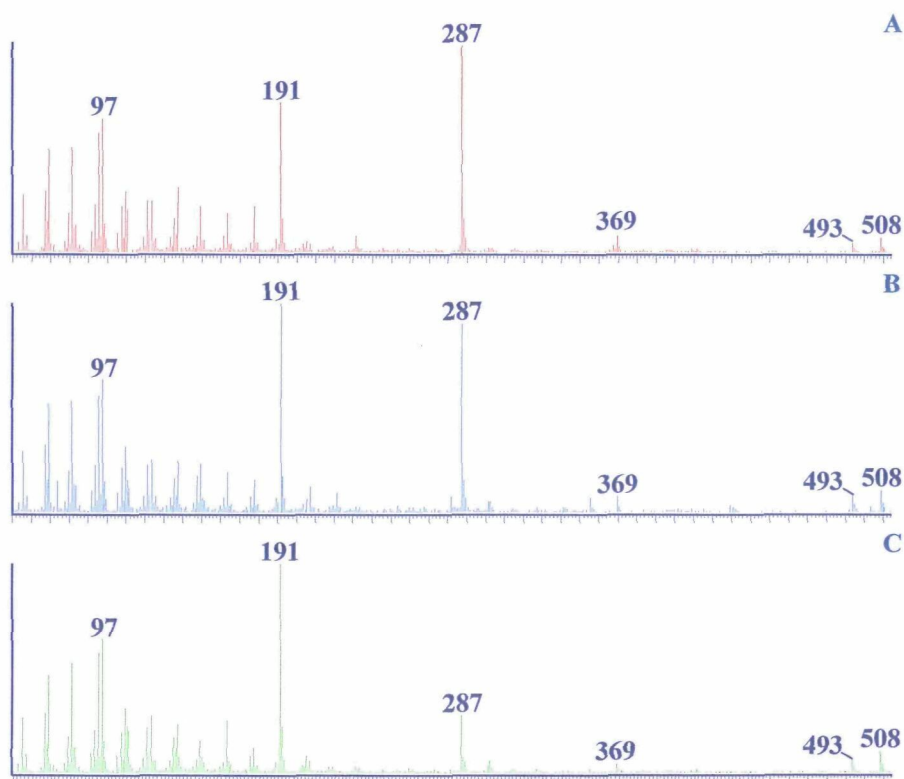
Aquests compostos es formen durant les primeres etapes de diagènesi, per incorporació del sofre a l'hopantetrol i 3-metilhopantetrol, en presència de l'àcid sulfhídric generat pels bacteris sulfato-reductors (Valisolalao *et al.*, 1984).

Els 30-(2'-metilentiènil)hopans han estat descrits en pissarres bituminoses (Valisolalao *et al.*, 1984; de las Heras, 1989; Sinnighe Damsté *et al.*, 1993b; de las Heras *et al.*, 1997; Köster *et al.*, 1997a,b), en mostres geològiques carbonatades (Schaeffer *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Schwark *et al.*, 1998; van Kaam-Peters *et al.*, 1995, 1998), en petrolis (Sinnighe Damsté *et al.*, 1987a) i, recentment, han estat descrits per primera vegada en lignits (Gorchs, 1998).

La **figura 61** mostra els espectres de masses del 30-(2'-metilentiènil)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà, 30-(2'-metilentiènil)-17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-hopà i 30-(2'-metilentiènil)-17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-hopà (**XXVII**).

**XXVII**

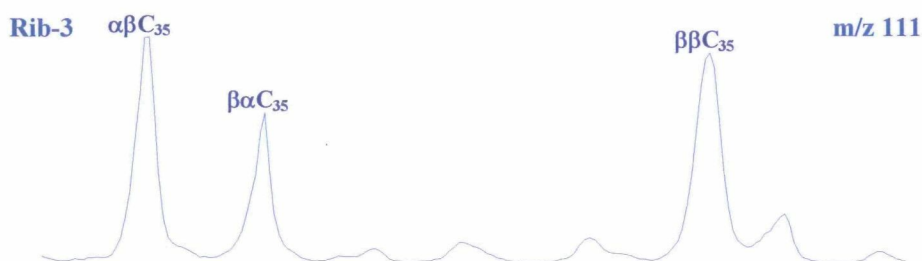
L'espectre de masses del 30-(2'-metilentiènil)-17 $\beta$ , 21 $\beta$ (H)-hopà es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  508, el pic base,  $m/z$  191, propi dels derivats hopanoides, el fragment diagnòstic característic dels alquiltiofens  $m/z$  97, el pic corresponent a la cadena lateral  $m/z$  287 i el  $m/z$  369. La relació d'intensitats entre el fragment  $m/z$  191 i el  $m/z$  287 permet distingir entre els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ , semblantment als tiolanilhopans amb els respectius fragments.



**Figura 61:** Espectres de masses del 30-(2'-metilentiènil)-17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-hopà (**A**), 30-(2'-metilentiènil)-17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-hopà (**B**) i 30-(2'-metilentiènil)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà (**C**).

### 30-[2'-(5'-METILENTIENIL)]HOPANS

Els homòlegs dels 30-[2'-(5'-metilientienil)]hopans de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  s'han trobat també en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**. De la mateixa manera que en el cas dels 30-(2'-metilientienil)hopans, també predominen els compostos  $\alpha\beta$ . Novament, aquest predomini és més gran en la mostra **Rib-6**. En la **figura 62** es presenta el fragmentograma de masses  $m/z$  111 dels 30-[2'-(5'-metilientienil)]hopans de la mostra **Rib-3**.



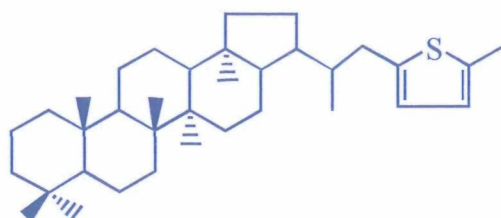
**Figura 62:** Fragmentograma de masses dels 30-[2'-(5'-metilientienil)]hopans ( $C_n$ ,  $m/z$  111) de la mostra **Rib-3**

L'anoxicitat del medi deposicional i la immaduresa de les mostres es confirma per la presència dels homòlegs  $C_{35}$ . També s'observen lleugeres diferències de maduresa entre les mostres, en aquest sentit cal indicar que el predomini de l'homòleg més estable en la mostra **Rib-6** suggereix una major maduresa.

Els 30-[2'-(5'-metilientienil)]hopans també es formen durant els primers estadis de la diagènesi, per incorporació del sofre a l'hopantetrol.

Els 30-[2'-(5'-metilientienil)]hopans han estat identificats en pissarres bituminoses (de las Heras, 1989; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993b; de las Heras *et al.*, 1997; Köster *et al.*, 1997a,b), en mostres geològiques carbonatades (Schaeffer *et al.*, 1995; Schouten, 1995; van Kaam-Peters *et al.*, 1995, 1998), en petrolis (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987a) i, recentment, Gorchs (1998) els va descriure per primer cop en lignits.

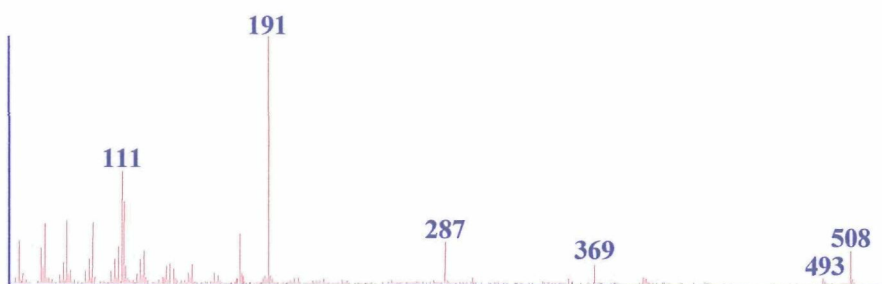
La **figura 63** il·lustra l'espectre de masses del 30-[2'-(5'-metilientienil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà (**XXVIII**).



**XXVIII**



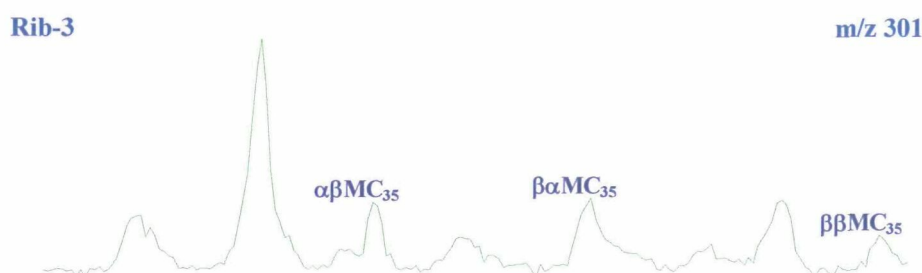
L'espectre de masses dels 30-(2'-metilentiènil)hopans es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  508, el pic base,  $m/z$  191, el fragment diagnòstic característic dels alquilmetiltiofens  $m/z$  111, el pic corresponent a la cadena lateral  $m/z$  287 i el  $m/z$  369. La relació d'intensitats entre el fragment  $m/z$  191 i el  $m/z$  287 permet distingir entre els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ , semblantment als tianilhopans amb els respectius fragments.



**Figura 63:** Espectre de masses del 30-[2'-(5'-metilentiènil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà.

### 13-METIL-30-[2'-(5'-METILENTIENIL)]HOPANS

Els 13-metil-30-[2'-(5'-metilentiènil)]hopans de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  han estat identificats, per primera vegada, en la mostra **Rib-3** (**figura 64**).

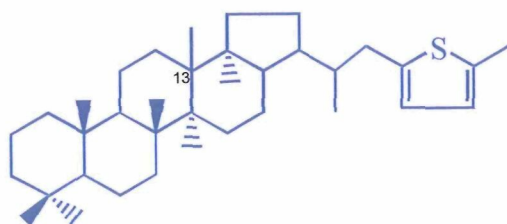


**Figura 64:** Fragmentograma de masses dels 13-metil-30-[2'-(5'-metilentiènil)]hopans ( $MC_n$ ,  $m/z$  301).

Aquests compostos probablement també es formen durant les primeres etapes de diagènesi, per incorporació del sofre al 13-metilhopantetrol, en presència de l'àcid sulfhídric generat pels bacteris sulfato-reductors (Valisolalao *et al.*, 1984).

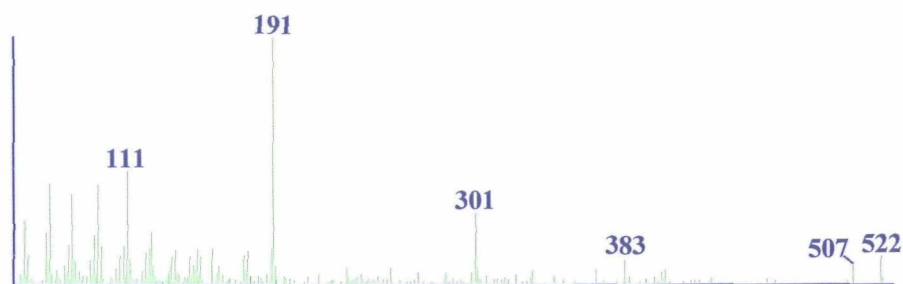
La presència dels compostos hopanoides amb un metil addicional en el C-13 s'atribueix als bacteris metanòtrofs (Köster *et al.*, 1997a, 1998).

La **figura 65** il·lustra l'espectre de masses del 13-metil-30-[2'-(5'-metilentiènil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà (**XXIX**).



XXIX

L'espectre de masses dels 13-metil-30-[2'-(5'-metilentiènil)]hopans es caracteritza pel pic base,  $m/z$  191, el pic molecular  $m/z$  522, el fragment diagnòstic característic dels alquilmetiltiofens  $m/z$  111 i els pics corresponents al trencament de la cadena lateral  $m/z$  301 i 383.



**Figura 65:** Espectre de masses del 13-metil-30-[2'-(5'-metilentiènil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà.

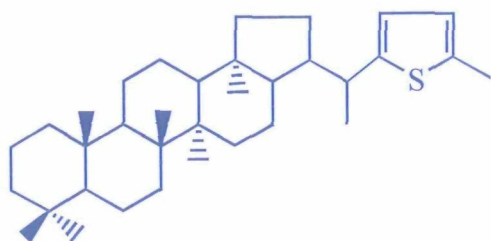
## 22-[2'-(5'-METILENTIENIL)]HOPANS

Els 30-[2'-(5'-metilentiènil)]hopans de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  també es troben en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**. En el fragmentograma de masses ( $m/z$  125) s'observa el predomini de l'homòleg més estable sobretot en la mostra **Rib-6**.

La presència d'aquests compostos en les mostres estudiades indica l'anoxicitat del medi deposicional.

Els 30-[2'-(5'-metilentiènil)]hopans han estat descrits en pissarres bituminoses (de las Heras, 1989; Sinninghe Damsté et al., 1993b; de las Heras et al., 1997; Köster et al., 1997a,b), en mostres geològiques carbonatades (Schaeffer et al., 1995; Schouten, 1995; van Kaam-Peters et al., 1995, 1998), en petrolis (Sinninghe Damsté et al., 1987a) i per primer cop s'han descrit en lignits (Gorchs, 1998).

La **figura 66** mostra l'espectre de masses del 22-[2'-(5'-metilentiènil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà (**XXX**).



XXX

L'espectre de masses dels 30-(2'-metilentiènil)hopans es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  494, el pic base,  $m/z$  191, el fragment diagnòstic característic dels alquilmetiltiofens  $m/z$  125, el pic corresponent a la cadena lateral  $m/z$  273 i el  $m/z$  369. Altres pics són els fragments  $m/z$  368 i 126, que es formen per transposició de McLafferty. La relació d'intensitats relatives entre els fragments  $m/z$  191 i 273 permeten caracteritzar els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ .

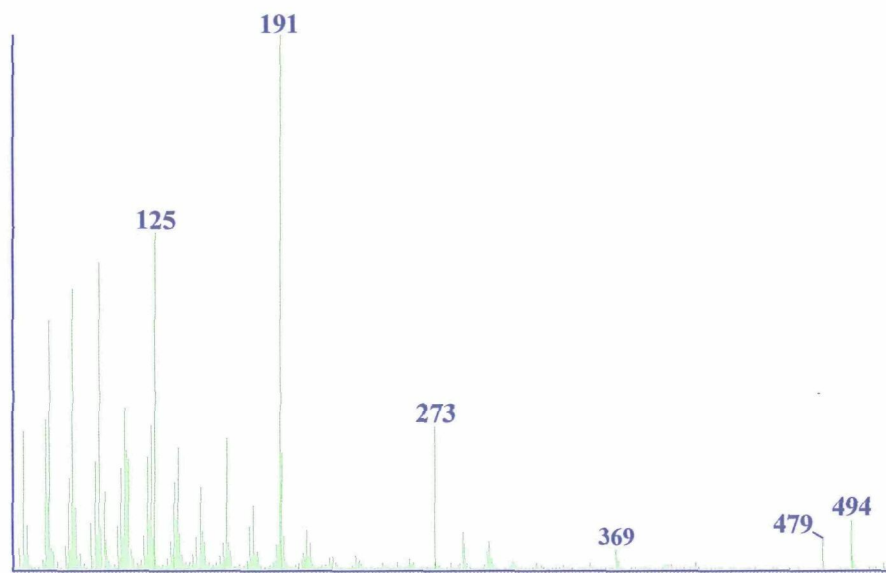


Figura 66: Espectre de masses del 22-[2'-(5'-metilentiènil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà.

### 22-[2'-(5'-ETILENTIENIL)]HOPANS

En les mostres **Rib-3** i **Rib-6** també s'han identificat els homòlegs dels 22-[2'-(5'-etilentiènil)]hopans de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ , on els derivats  $\alpha\beta$  són els més abundants. Aquest predomini és més important en la mostra **Rib-6**.

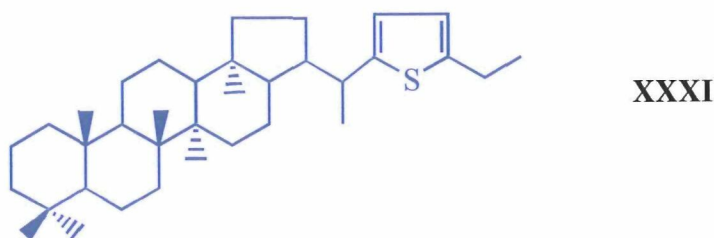
La presència dels homòlegs de 35 àtoms de carboni s'associen amb un medi deposicional anòxic i a una escassa maduresa de les mostres. Les diferents abundàncies relatives dels

homòlegs més estables observades en les mostres podrien confirmar, novament, que la mostra **Rib-6** és lleugerament més madura que la mostra **Rib-3**.

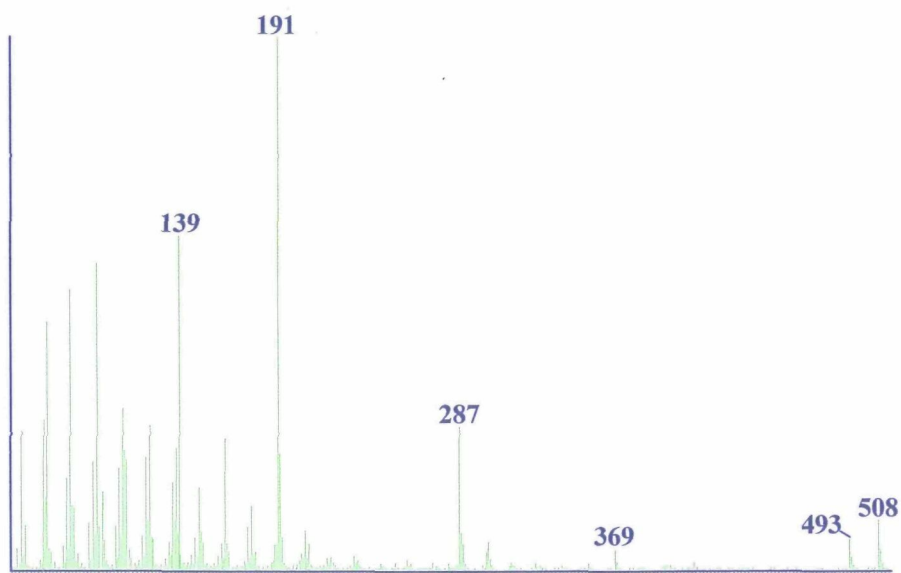
Els 22-[2'-(5'-etilientienil)]hopans també es formen durant els primers estadis de la diagènesi, per incorporació del sofre a l'hopantetrol.

Aquests hopanoides han estat identificats en pissarres (Köster *et al.*, 1997a,b), en mostres geològiques carbonatades (van Kaam-Peters *et al.*, 1995, 1998) i també en lignits (Gorchs, 1998).

La **figura 67** mostra l'espectre de masses del 22-[2'-(5'-etilientienil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà (**XXXI**).



L'espectre de masses dels 22-(2'-metilientienil)hopans es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  508, el pic base,  $m/z$  191, el fragment diagnòstic característic dels alquilmetiltiofens  $m/z$  139, el pic corresponent a la cadena lateral  $m/z$  287 i el  $m/z$  369. La relació d'intensitats entre el fragment  $m/z$  191 i el  $m/z$  287 permet distingir entre els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ , semblantment als tianilhopans amb els respectius fragments.



**Figura 67:** Espectre de masses del 22-[2'-(5'-etilientienil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà.

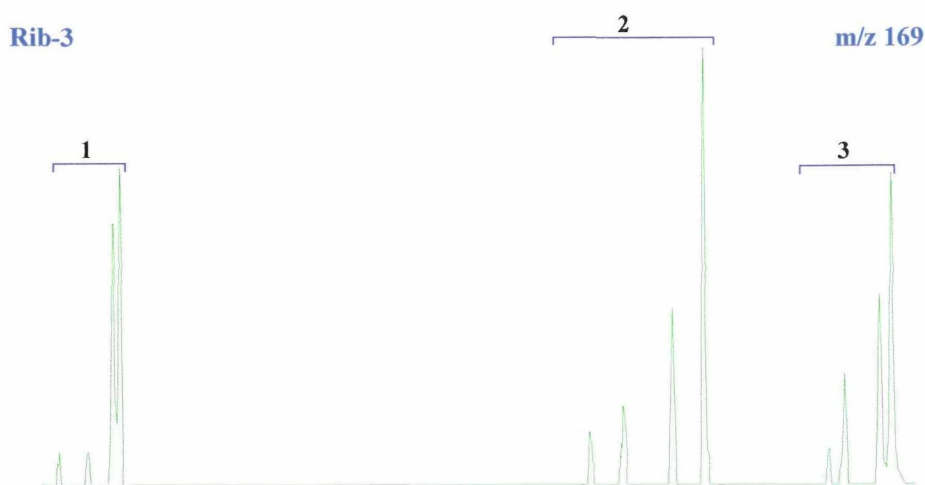


#### 4.4.7.9 COMPOSTOS POLICÍCLICS SOFRATS DERIVATS DE POLIPRENOIDES REGULARS

El següent grup de compostos ha estat detectats en totes les mostres. Els seus espectres de masses es caracteritzen pel pic base  $m/z$  169 i els fragments iònics  $m/z$  156 i 185. La seva distribució es pot visualitzar amb el fragmentograma de masses  $m/z$  169 de la **figura 68**, en el qual es destaquen tres grups d'isòmers definits pels ions i fórmules moleculars  $m/z$  308  $C_{20}H_{36}S$  (1), 376  $C_{25}H_{44}S$  (2) i 444  $C_{30}H_{52}S$  (3), respectivament. Com es pot observar en la figura, els derivats de vint-i-cinc àtoms de carboni són els més abundants.

Aquests compostos es formen per ciclació parcial dels precursors policíclics funcionalitzats (**figura 69**). La incorporació del sofre en la cadena lateral provoca la formació de l'anell de tiolà. Aquest procés sembla tenir lloc en els estadis més primerencs del procés de diagènesi, donat que aquestes substàncies s'han descrit en mostres geològiques d'una antiguitat inferior als 1000 anys (Poinsot *et al.*, 1998).

Els sulfurs de totes les sèries probablement comparteixen un origen biològic comú amb el del sulfur pentacíclic de trenta àtoms de carboni. Aquest últim presenta un esquelet hidrocarbonat que no ha estat descrit en cap organisme biològic. Els estudis isotòpics de  $^{13}C$  apunten la possibilitat de què els organismes fotosintètics òxics (algues i cianobacteris) o els organismes heteròtrofs que es troben en la biomassa algal o els cianobacteris siguin els precursors d'aquests compostos.



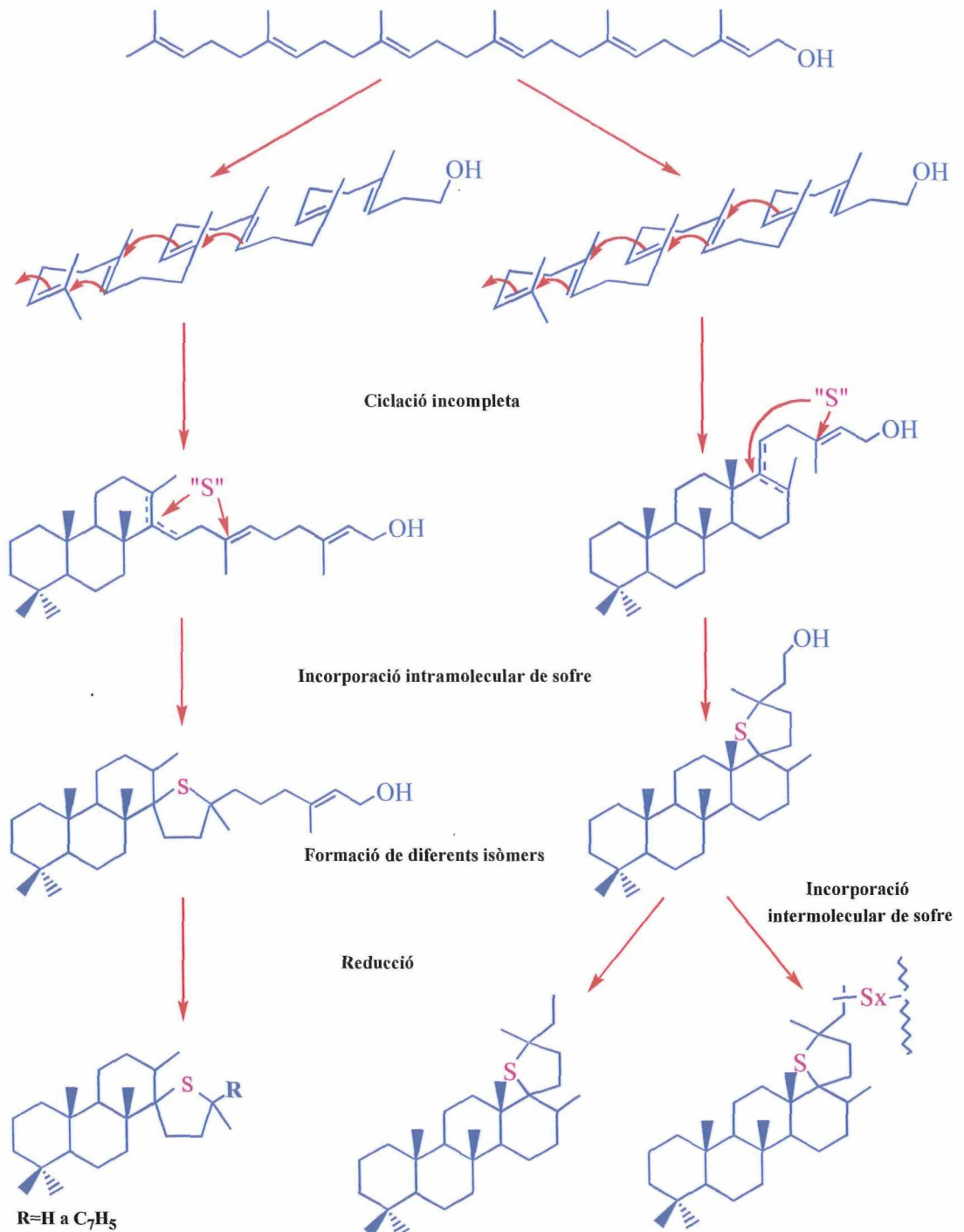
**Figura 68:** Fragmentograma de masses dels compostos policíclics sofrats d'estructura 1 (XXXIIa), 2 (XXXIIb) i 3 (XXXIIc) derivats de poliprenoides regulars  $m/z$  169 de la mostra Rib-3.

Aquests compostos han estat descrits en mostres geològiques de diferents orígens (lacustre, salat i marí) i antiguitat (Triàsic a l'Holocè). A Poinsot *et al.* (1998) es

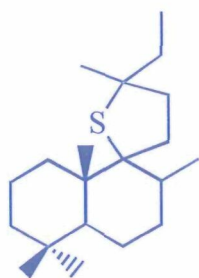


presenta un recull bibliogràfic de les mostres on han estat identificats els sulfurs policíclics poliprenoides.

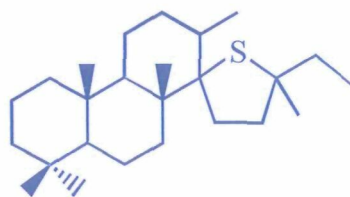
La **figura 70** mostra l'espectre de masses dels compostos característics que formen la sèrie de la **figura 68**.



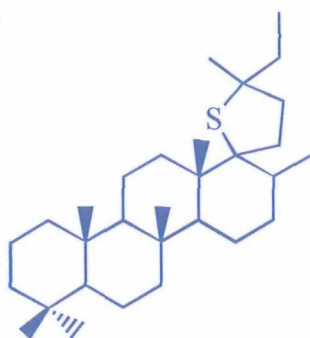
**Figura 69:** Possible formació dels compostos policíclics sulfurats derivats de poliprenoides C<sub>30</sub> en mostres geològiques (Poinsot *et al.*, 1998).



XXXIIa



XXXIIb



XXXIIc

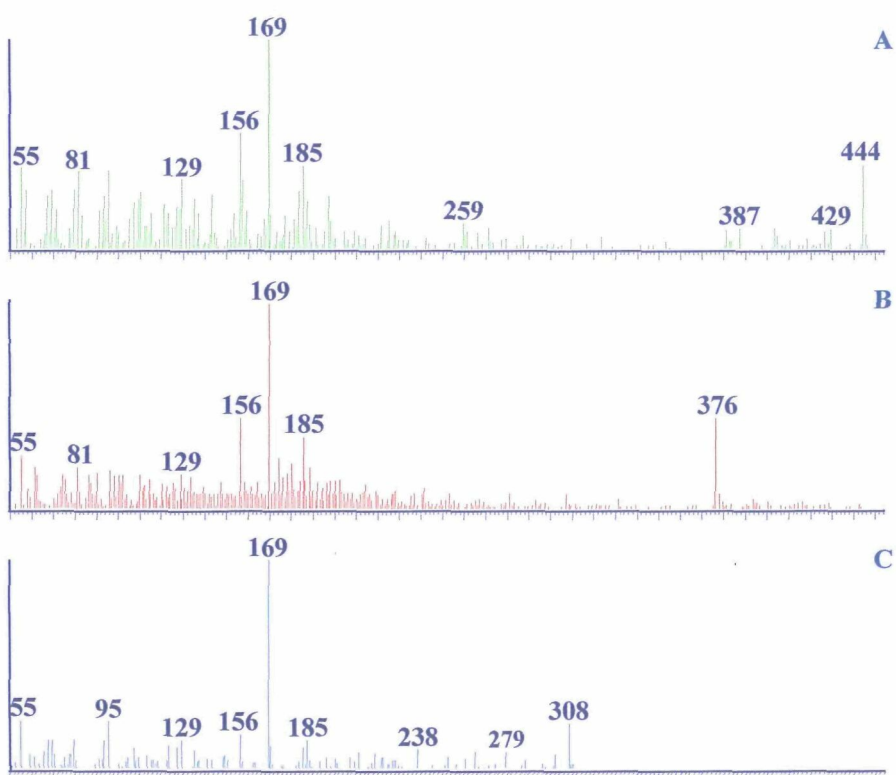


Figura 70: Espectres de masses dels compostos policíclics sofrats A (XXXIIc), B (XXXIIb) i C (XXXIIa) derivats de poliprenoides regulars.

## 4.5 CONCLUSIONS

### 4.5.1 APORTS PREDOMINANTS

#### Aports algals

Els resultats obtinguts en l'assaig Rock-Eval indiquen que la matèria orgànica és d'origen algal (**Tipus I**) (Permanyer i García Vallés, 1987; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993b).

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).

Les observacions microscòpiques així com els assajos de piròlisi acoblats a un cromatògraf de gasos-espectròmetre de masses del querogen de Ribesalbes indica que la matèria orgànica prové majoritàriament de l'alga d'aigua dolça *Botryococcus braunii* (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993b), no obstant això, aquestes algues no sintetitzen els hidrocarburs isoprenoides altament ramificats de 25 àtoms de carboni (de las Heras *et al.*, 1997). La discrepància observada entre les dades microscòpiques i l'anàlisi de la fracció lipídica probablement s'atribueixi a la més important degradació de les algues diatomees en ambients deposicionals rics en carbonats (de las Heras *et al.*, 1997). Tanmateix, els aportes més importants foren d'origen autòcton, procedents de diatomees d'aigua dolça i microalgues.

El predomini dels hidrocarburs isoprenoides altament ramificats és consistent amb les dades Rock-Eval, indicant l'origen autòcton de la matèria orgànica de les pissarres bituminoses de Ribesalbes (de las Heras *et al.*, 1997).

El tret més característic del paleollac de Ribesalbes és el predomini dels aportes d'origen autòcton, procedents d'algues i de bacteris. La gran producció algal es veu reflectida tant pel predomini dels hidrocarburs isoprenoides altament ramificats com per la presència dels seus derivats oxigenats i sofrats (de las Heras, 1989). Aquests són molt menys abundants que els alcans lineals, excepte en la mostra **Rib-6**, on predomina l'hidrocarbur  $C_{20}$ . Entre altres destaquen els homòlegs 2,6,10,14-tetrametil-7-(3-metilpentil)nonadecà ( $C_{25}$ ) i 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà ( $C_{20}$ ), els quals es troben àmpliament distribuïts en sediments recents (Albaigés *et al.*, 1984a; Rowland *et al.*, 1985; Robson i Rowland, 1986) i associats a abundància d'**algues** diatomees. El predomini de les cetones isoprenoides altament ramificades, principalment en la mostra **Rib-3**, també cal associar-lo a una notable contribució algal.

Les remarcables aportacions algals també es manifesten per la gran quantitat de compostos d'estructura esteroidal: esterols, estanols, estanones, 4-metilestanones i els homòlegs sofrats: estantiols, metilestantiols,  $3\alpha,7\alpha$ -epitio- $5\beta$ -esterans i  $14\beta,22R$ -epitioesterans amb especial significació en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**.



### Aports bacterians

Les aportacions bacterianes són tant o més significatives que les algals, donat que les relacions hopans/esterans són superiors a 20 (de las Heras, 1989). La important contribució bacteriana es reflecteix en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** per l'abundància dels compostos hopanoides: hopans, hopenones, hopenones, àcids hopanoides, hopatiolans i hopatiófens.

L'abundància de tienil- i benzohopans identificats principalment en la mostra **Rib-3** es pot associar amb l'intens retreballament de la matèria orgànica o a aportos directes de cianobacteris (Schaeffer *et al.*, 1995).

També destaca la contribució dels bacteris de la zona òxica de la columna d'aigua, tal i com ho indiquen els ( $\omega$ -1)-, ( $\omega$ -2)-cetoàcids i en els  $\alpha$  hidroxiàcids de la mostra **Rib-3** o les distribucions dels 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14- i 15-alcanols de la mostra **Rib-6**. La semblança d'aquestes distribucions suggereix un origen bacterià probablement per oxidació dels alcanols.

La presència de metilestanones en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** probablement també sigui una prova més de l'acció oxidant dels bacteris sobre els metilestanols provinents de microalgues dinoflagel·lades d'aigua dolça (Robinson *et al.*, 1984b, 1987; Cranwell, 1988) o de les plantes aquàtiques d'origen lacustre, com la *Utricularia neglecta* (Klink *et al.*, 1992) o, sobretot, de les algues diatomees (Volkman *et al.*, 1993; Barrett *et al.*, 1995).

L'acció oxidant dels bacteris també es manifesta per la identificació de metilhopans en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** els quals són indicatius de bacteris d'interfase òxic-anòxic (de las Heras, 1989), o per la presència de metilcetones sense predomini parell/senar que es podrien formar per l'acció oxidant dels bacteris (de las Heras, 1989).

No obstant això, no s'hauria d'excloure que puguin provenir de **cianobacteris**, donat que els estudis duts a terme amb cultius de microorganismes posen de manifest que els cianobacteris constitueixen una font important, sinó la més important, dels 2 $\alpha$ -metilhopans trobats en mostres geològiques (Pancost *et al.*, 1998).

La identificació, per primera vegada, dels 13-metil-30-[2'-(5'-metilientienil)]hopans en la mostra **Rib-3** s'atribueix a la contribució dels bacteris **metanòtrofs** (Köster *et al.*, 1997a, 1998), que, possiblement per incorporació del sofre al 13-metilhopantetrol, en presència de l'àcid sulfhídric generat pels bacteris sulfato-reductors pugui formar el compost hopanoide sofrat (Valisolalao *et al.*, 1984).

La resta d'aportacions bacterianes són pròpies d'un ambient deposicional reductor, en aquest sentit, es pot destacar la presència dels hopans, hopenes i dels derivats corresponents derivats sofrats. Aquest caràcter reductor es manifesta en les mostres **Rib-2** i **Rib-3**, per la identificació dels derivats sofrats de l'isorenieratè els quals semblen indicar que la deposició de la matèria orgànica es va produir en períodes amb una gran estratificació de la columna d'aigua, i, que la llum solar podria arribar a la columna d'aigua anaeròbica on es desenvolupa la comunitat de bacteris **anaeròbics fotosintètics**

**de sofre** (Requejo *et al.*, 1992; Repeta, 1993; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993d, 1995c; Hartgers *et al.*, 1994; de Wit i Caumette, 1995; Kenig *et al.*, 1995b).

L'abundància dels hidrocarburs de cadena curta i predomini parell principalment en la mostra **Rib-10** pot ser un índex més de la contribució bacteriana en la matèria orgànica (Grimalt i Albaigés, 1987). També cal indicar la probable contribució dels cianobacteris, que es reflectiria per l'abundància dels àcids carboxílics diinsaturats de cadena curta (Rezanka *et al.*, 1983)

La presència de l'hidrocarbur isoprenoide  $I_{25}$  en les mostres **Rib-3** i **Rib-10** s'associa a aportos procedents dels **arqueobacteris** (metanògens) (Brassell *et al.*, 1981), halòfils (Waples *et al.*, 1974; Brassell *et al.*, 1981; ten Haven *et al.*, 1985). Els derivats *iso-* i *anteiso-* de  $C_{11}$  a  $C_{25}$  identificats en quantitats significatives a les mostres **Rib-3** i **Rib-10** confirmen la importància dels aportos bacterians (Brooks *et al.*, 1977; Grimalt *et al.*, 1991b).

### Aports terrestres

Els aportos d'origen terrestre són minoritaris en relació als algals i bacterians, essent més significatius en la mostra **Rib-10**, mentre que a la resta de mostres són molt minoritaris. En la mostra **Rib-10** destaca la contribució de les **coníferes** i de les **angiospermes** mono- i dicotiledònies, que es posa de manifest per la presència dels compostos diterpenoides (abietans i pimarans) i pels compostos triterpenoides pentacíclics (oleanoides i ursanoides), respectivament.

## 4.5.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

La distribució dels esters metílics dels àcids carboxílics de les mostres **Rib-3** i **Rib-10** és pròpia de sediments lacustres de llacs **eutròfics** (Cranwell *et al.*, 1987) en els quals, els organismes aquàtics constitueixen la font més important de la matèria orgànica (Volkman *et al.*, 1980b; Cranwell, 1982; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Rieley *et al.*, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993).

Els valors inferiors a la unitat de la relació pristà/fità en les mostres **Rib-3** i **Rib-10** suggereixen l'anoxicitat del medi deposicional, en canvi, el valor lleugerament superior a la unitat en la mostra **Rib-6** probablement sigui un índex de les oscil·lacions de l'oxicitat de l'ambient deposicional.

L'elevat contingut en carbonats (89.7%) juntament amb la significativa presència dels compostos diterpenoides i triterpenoides pentacíclics: oleanoides, ursanoides i lupanoides en la mostra **Rib-10** suggereix que l'ambient deposicional fou **bioturbat** on destacaren els aportos terrestres provinents principalment de coníferes, que en el context del paleollac de Ribesalbes es podria tractar d'un ambient marginal.



El domini dels hopans i dels 17(21)-hopens de 35 àtoms de carboni en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** es correlaciona amb el caràcter reductor del medi deposicional (Mello *et al.*, 1988; de Leeuw i Sinninghe Damsté, 1990; Peters i Moldowan, 1991) i la salinitat del medi (Leeuw i Sinninghe Damsté, 1990).

La identificació de petites quantitats de gammacerà i gammacerè tant en les mostres **Rib-3** com **Rib-6** s'associa amb la salinitat en el medi deposicional o amb l'estratificació de la columna d'aigua i amb l'anoxicitat del medi deposicional (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a; Schwark *et al.*, 1998). La **salinitat** es veuria confirmada pel predomini dels hopans de 35 àtoms de carboni en aquestes mostres (de Leeuw i Sinninghe Damsté, 1990) i, probablement també, per la presència dels cromans en la mostra **Rib-3** (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b; 1993a).

La distribució de tiocromans trobada en la mostra **Rib-3** es podria correlacionar amb el caràcter reductor del medi deposicional i, probablement també, amb la salinitat del medi, si s'accepta que els tiocromans puguin derivar dels cromans per acció dels bacteris sulfato-reductors, donada la semblança amb la distribució dels tiocromans (Adam, 1991; Schaeffer, 1993), malgrat que els experiments de laboratori duts a terme amb cromans i espècies inorgàniques amb sofre no permeten confirmar la hipòtesi de la substitució de l'àtom d'oxigen per sofre (Kok *et al.*, 1995).

Els derivats sofrats de l'isorenieratè trobats en les mostres **Rib-2** i **Rib-3** podrien indicar que la deposició de la matèria orgànica probablement es va produir en períodes amb una gran **estratificació de la columna d'aigua**, i, que la llum solar podria arribar a la columna d'aigua anaeròbica, on es desenvolupà la comunitat de bacteris anaeròbics fotosintètics de sofre (Requejo *et al.*, 1992; Repeta, 1993; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993d, 1995c; Hartgers *et al.*, 1994; de Wit i Caumette, 1995; Kenig *et al.*, 1995b).

La identificació de les estanones 24-etilcolesta-3,5-dien-7-ona, 24-metilcolesta-3,5-dien-7-ona i colesta-3,5-dien-7-ona en les mostres **Rib-3** i **Rib-10** també es pot associar al caràcter reductor del medi deposicional (Grimalt i Albaigés, 1990).

El gran nombre de compostos orgànics sofrats trobats en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** indica la importància del sofre generat per **sulfato-reducció** i l'anoxicitat del medi deposicional.

La identificació dels hopatiofens i hopatiolans de les mostres **Rib-3** i **Rib-6** s'associa amb el caràcter reductor del medi deposicional. Així mateix, la incorporació del sofre als bacteriopolisols es donà durant les etapes més primerenques de la diagènesi, ja que només s'han trobat els homòlegs sofrats de 35 àtoms de carboni.

La significativa presència de benzo- i tienilhopans juntament amb el predomini dels hopans de 35 àtoms en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** confirma el caràcter reductor i l'elevada salinitat de l'ambient deposicional (Schwark *et al.*, 1998).

La singular presència dels homòlegs (22R)-17 $\alpha$ ,31-epitiohopans de 35 àtoms de carboni en la mostra **Rib-3** torna a confirmar l'anoxicitat de l'ambient deposicional d'aquesta mostra (Adam *et al.*, 1991; Schaeffer *et al.*, 1993).

### 4.5.3 MADURESA

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'abundància de compostos insaturats en la mostra **Rib-3** i, sobretot, en la mostra **Rib-10** indica l'escassa maduresa de la matèria orgànica, que en el cas de la mostra **Rib-10** s'accentua més, en concordança amb la seva situació en la columna estratigràfica, per la presència d'alcanamides i diterpenoides insaturats.

La notable contribució dels àcids carboxílics lliures en totes les mostres (quarta fracció) i la significativa presència d'àcids insaturats en les mostres **Rib-3** i **Rib-10**, així com també dels àcids hopànics apunten a un **estadi diagenètic molt primerenc** on la hidròlisi de les macromolècules (exemple, membranes) encara és altament efectiva (Barakat i Rullkötter, 1995).

L'abundància significativa dels hopens en les mostres **Rib-3** i **Rib-10** es pot associar amb la immaduresa de la matèria orgànica (Schwark *et al.*, 1998).

La presència de les  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  hopanones de 34 àtoms de carboni amb una insaturació a la posició 17(21) i la major abundància de les hopanones de la sèrie  $\beta\beta$  en la mostra **Rib-3** corrobora la immaduresa d'aquesta mostra (Ensminger *et al.*, 1974).

La identificació del 2-gammacerè en les mostres **Rib-3** i **Rib-6** ratifica l'escassa maduresa de la matèria orgànica (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a), que també es veu recolzada per la presència de les hopanones de  $C_{30}$ - $C_{35}$  amb una insaturació a la posició 17(21) i un grup carbonil a l'àtom de carboni 20 (anell E). Per altra banda, la coexistència d'hopatiolans insaturats de la sèrie  $\beta\beta$  en la mostra **Rib-3** amb diferents sèries de hopatiolans saturats i hopatiofens de 35 àtoms de carboni de la sèrie  $\beta\beta$  tant en les mostres **Rib-3** com **Rib-6** testimonien la baixa maduresa de la matèria orgànica.