

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

5.3 ANÀLISI ELEMENTAL

Les mostres estudiades es recolliren en diferents afloraments i es van numerar amb la inicial d'Organyà seguida d'un número, de l'1 al 14 (**figura 3**). Les mostres escollides es van agrupar en tres grups en funció de la seva situació en la paleoconca marina: Lagoon (O-1 a O-6 i O-10 a O-12), placa continental (O-13 i O-14) i conca marina profunda (O-7 a O-9). Les **figures 4a i 4b** il·lustren la columna estratigràfica de la conca d'Organyà.

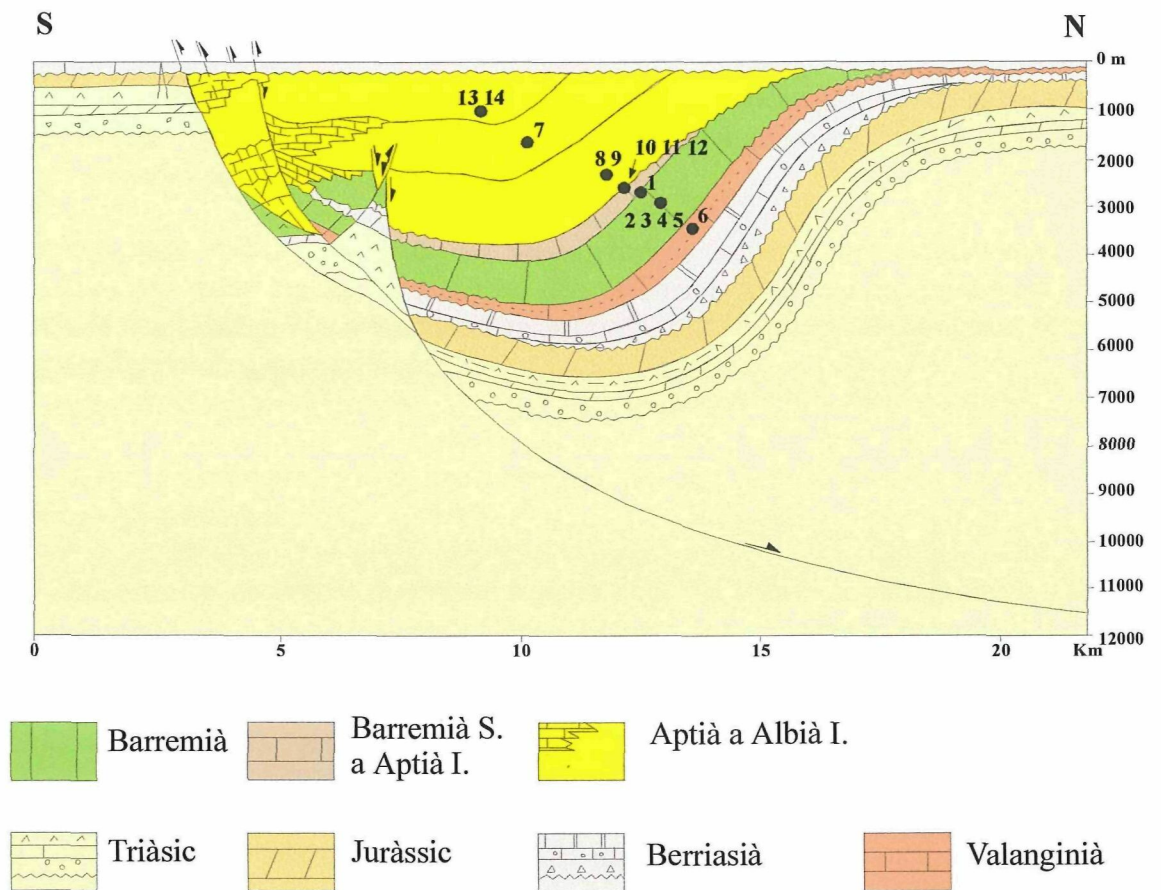


Figura 3: Secció transversal de la conca d'Organyà i situació de les mostres estudiades (de las Heras *et al.*, 1993b).

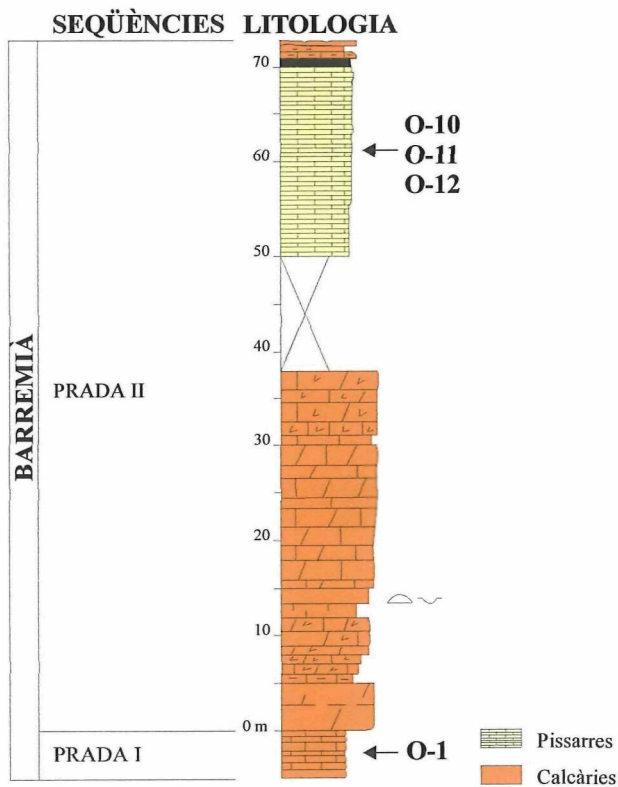
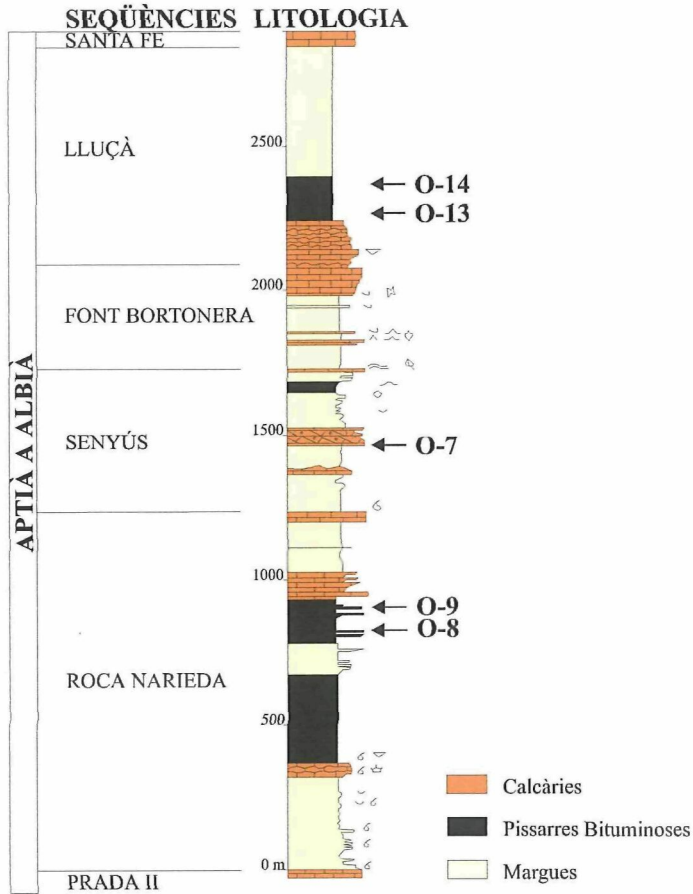


Figura 4a: Columna estratigràfica de la conca d'Organyà i situació de les mostres estudiades (Garcia-Senz *et al.*, 1991).

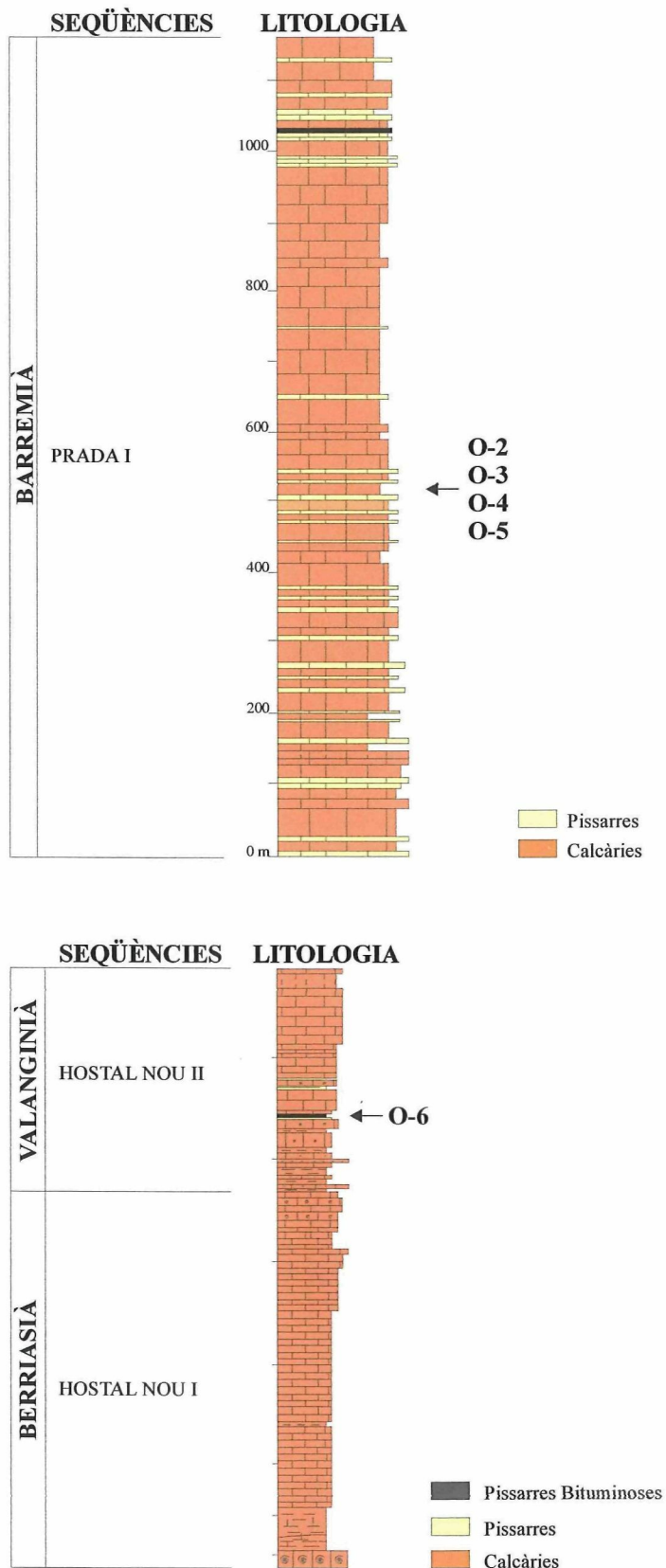


Figura 4b: Columna estratigràfica de la conca d'Organyà i situació de les mostres estudiades (Garcia-Senz *et al.*, 1991).

La **taula 1** recull el resultat de l'anàlisi elemental (%C, %S, S/C i C/N), el percentatge en carbonat i els mil·ligrams de bitumen per gram de carboni orgànic total.

Totes les mostres estudiades són roques mare del tipus carbonat, perquè el percentatge en carboni és superior al 0,3% (Tissot i Welte, 1984; Köster *et al.*, 1988).

L'elevat percentatge en sofre de les mostres (**taula 1**) indica que es tracta d'una conca marina amb molt carbonat (Palacas, 1984).

La diferenciació entre el sofre incorporat en la matèria orgànica i el precipitat en forma de pirita pot donar una idea del tipus de querogen i confirmar el **tipus II-S** d'aquestes mostres.

Taula 1: Anàlisi elemental de les mostres de la conca d'Organyà.

Mostra	%C	%S	S/C	C/N	%CO ₃ ²⁻	Bitumen mg/g
O-1	0.88	0.17	0.075	33.08	93	26
O-2	0.79	0.13	0.060	24.00	95	4
O-3	2.70	0.54	0.076	45.42	93	6
O-4	3.75	0.72	0.072	28.93	82	6
O-5	1.63	0.61	0.142	16.87	86	10
O-6	0.66	0.86	0.488	52.50	79	19
O-7	0.57	0.43	0.285	6.72	53	17
O-8	0.60	0.46	0.290	7.59	64	11
O-9	0.68	0.34	0.188	9.25	63	19
O-10	1.34	0.20	0.057	9.76	85	2
O-11	1.06	0.46	0.165	13.49	91	6
O-12	2.31	0.61	0.099	18.69	81	1
O-13	0.68	0.74	0.406	11.21	68	37
O-14	0.68	0.69	0.382	14.07	68	66

El percentatge en sofre (**taula 1**) s'ha mesurat com el quocient entre el sofre atòmic total, que prové de la pirita i de la matèria orgànica, i el carboni atòmic. Els valors d'aquest paràmetre oscil·len entre un valor mínim de 0.057 (**O-10**) i un valor màxim de 0.490 (**O-6**). Aquests valors permeten classificar les mostres en dos grups: el primer d'aquests, estaria format per les mostres que presenten una relació sofre/carboni atòmics relativament gran (**O-6 a O-9, O-13 i O-14**) les quals es podrien associar a medis deposicionals diferents en funció del percentatge en sofre; el segon grup el formarien les mostres amb una relació sofre/carboni més petita (**O-1 a O-5 i O-10 a O-12**).

Donat que la relació S/C és superior a 0.04 es pot afirmar que el querogen és de tipus II-S (Orr, 1986), el qual s'ha suggerit genera petroli a madureses relativament més baixes que el querogen de tipus II (Orr, 1986; Tissot *et al.*, 1987; Tomic *et al.*, 1995). La més ràpida degradació del querogen de tipus II-S es deu a què l'energia dels enllaços sofre-sofre (250 kJ/mol) i sofre-carboni (275 kJ/mol) és més baixa que la dels enllaços carboni-carboni (350 kJ/mol) (Tomic *et al.*, 1995). Aquest tipus de querogen s'acostuma a formar principalment en medis deposicionals caracteritzats per una litologia carbonatada on es desenvolupa el procés de sulfato-reducció, i a més el ferro és el reactiu limitant; en aquestes condicions el sofre s'incorpora a la matèria orgànica per formar querogens del tipus II-S els quals generen petrolis rics en sofre (Requejo *et al.*, 1994).

Els valors de la relació atòmica C/N (**taula 1**) oscil·len entre un valor mínim de 6.7 (**O-7**) i un màxim de 52.5 (**O-6**). Les mostres que presenten valors significativament més grans són: **O-1** a **O-6** i **O-11** a **O-14**. Dins d'aquest grup destaquen les diferències entre els valors de les mostres **O-1** a **O-4** i **O-6** amb la resta de mostres. Si bé es podrien correlacionar amb un aport terrestre important, en mostres madures s'ha observat que aquesta relació presenta valors grans (Tissot i Welte, 1984). En canvi, els valors més baixos es troben en les mostres **O-7** a **O-10**, que correspondrien a aportos principalment d'origen marí, més baixos com més autòctons siguin els aportos i més anòxic sigui el medi (Cranwell, 1986; Pillon *et al.*, 1986). La relació C/N del plàncton marí és aproximadament 5.7 i la degradació preferent dels aminoàcids provoca que aquesta relació augmenti a valors ~10 durant la diagènesi (Kettler, 1995; Tyson, 1995).

El paràmetre C/N permet classificar la matèria orgànica en funció de la seva maduresa. Segons aquesta relació, a les mostres **O-1** a **O-4** i **O-6** els correspondria un grau de maduresa més gran que a la resta, donat que presenten els valors més grans del quocient C/N i **O-6** seria la mostra més madura, confirmant així que les mostres més madures haurien de ser les més antigues, tal i com es pot observar en el mapa estratigràfic. No obstant això, aquest paràmetre no sembla justificar el grau de maduresa que s'hauria d'esperar per a la mostra **O-5**, donada la seva situació en la columna estratigràfica.

Després, trobaríem un grup format per les mostres **O-5**, **O-11** a **O-14**, que presentarien una maduresa intermèdia i, finalment, les mostres **O-7** a **O-10**, a les quals se'ls hauria d'assignar un grau de maduresa inferior. Segons la relació C/N, la mostra més immadura seria l'**O-7** (Tissot i Welte, 1984). Si s'observa el mapa estratigràfic, veurem l'absència de correlació entre la maduresa i l'antiguitat de les mostres, la qual cosa suggereix que aquest paràmetre pugui dependre d'altres factors, com per exemple els de caire litològic.

Segons el contingut en carbonat (**taula 1**), les mostres es podem classificar en dos grups: les que presenten un percentatge superior a 79 i aquelles amb un percentatge inferior a 68. El primer grup estaria constituït per les mostres: **O-1** a **O-6** i **O-10** a **O-12**, on el valor màxim correspondria a **O-5**. Aquestes mostres caldria associar-les a medis marins altament bioturbats (Jones, 1984), que en el context de la conca d'Organyà podrien ser esculls costaners, plataforma baixa o medis deltaics. La resta de mostres es podrien incloure dins el segon grup: **O-7** a **O-9**, **O-13** i **O-14**, on el valor mínim correspon a la mostra **O-7**. Aquestes mostres es poden associar a medis marins poc bioturbats (Jones, 1984) que en el context d'aquesta conca podrien correspondre a talussos allunyats dels aportos costaners o bé a la conca més profunda.

El valor del percentatge en carbonat oscil·la entre el 53 i el 95, segons ens anem apropant a la costa.

Aquelles mostres costaneres amb un baix contingut en carbonat es podrien interpretar per la possible presència de silicats provinents d'algun aport fluvial.

Les quantitats de bitumen (**taula 1**) han estat determinades a partir de l'extracte de diclorometà:metanol. Les mostres amb un contingut baix en bitumen, inferior a 15 mg/g TOC, **O-2** a **O-5**, **O-8** i **O-10** a **O-12**, es considera que han generat tot el petroli (Köster *et al.*, 1988). En canvi, els valors relativament elevats d'aquest paràmetre corresponent a les mostres **O-13** i **O-14** suggereixen que el procés de gènesi de petroli encara no ha finalitzat (Köster *et al.*, 1988).

5.4 ANÀLISI DE LA FRACCIÓ LIPÍDICA

L'anàlisi de la composició lipídica de les mostres d'Organyà ha permès classificar les mostres en tres grups. Aquests inclouen les mostres que presenten una distribució semblant en els cromatogrames de masses de les fraccions estudiades. És per aquest motiu, que la discussió de l'anàlisi lipídica es fa sobre una mostra representativa de cada grup, fent extensius els resultats a la resta de mostres, tot indicant, si s'escau, les possibles diferències.

Així, el primer grup el formarien les mostres (**O-1** a **O-6** i **O-10** a **O-12**), el segon, per les mostres (**O-7** a **O-9**) i el tercer, per les mostres (**O-13** i **O-14**).

La discussió de la fracció lipídica es centra en l'estudi de les mostres **O-5**, **O-7** i **O-14**; les quals són representatives de cadascun dels darrers tres grups.

5.4.1 COMPOSTOS ACÍCLICS

5.4.1.1 COMPOSTOS HIDROCARBONATS

ALCANS LINEALS

A la **figura 5** es mostren els fragmentogrames de masses de la primera fracció de les mostres **O-5**, **O-7** i **O-14**. Els compostos més abundants de la primera fracció són els hidrocarburs alifàtics lineals. El perfil dels cromatogrames d'aquesta fracció és significativament diferent en les tres mostres, degut probablement a la diferència dels aportos de la matèria orgànica i/o de la maduresa d'aquesta.

El fragmentograma de masses m/z 85 de la **figura 6** destaca els hidrocarburs alifàtics lineals. Com es pot observar, les distribucions d'aquests hidrocarburs difereixen en les tres mostres. La distribució de la mostra **O-5** comprèn els hidrocarburs de C_{15} a C_{33} , amb un predomini senar entre C_{27} - C_{33} i un màxim a l'octadecà. La mostra **O-7** presenta una distribució, sense predomini parell/senar, formada pels homòlegs de C_{15} a C_{37} i un màxim entre C_{19} i C_{23} . Finalment, la mostra **O-14** es caracteritza per una distribució que comprèn els alcans de C_{14} a C_{37} , amb un lleuger predomini senar entre C_{19} - C_{31} i el màxim es troba entre C_{19} i C_{23} .

El predomini de l'alcà C_{18} en la mostra **O-5** suggereix que els aportos més importants probablement foren autòctons, principalment d'origen bacterià (Grimalt i Albaigés, 1987). L'absència pràcticament total de predomini parell/senar en la distribució dels alcans indica un elevat grau de maduresa d'aquesta mostra, que probablement va contribuir a l'abundància dels hidrocarburs de cadena curta.

Cal indicar que les mostres madures que es troben en la fase de la catagènesi, i per tant, dins la finestra de petroli, com les mostres d'Organyà, aquests hidrocarburs resulten del trencament de l'estructura del querogen. En augmentar la temperatura, el màxim de la distribució dels alcans es desplaça cap a longituds de cadena més curtes (Tegelaar *et al.*, 1989).

La manca de predomini parell/senar en la mostra **O-7** indica que la matèria orgànica és molt madura, probablement menys madura que la mostra **O-5**, donat que en aquesta hi

predominen els homòlegs de cadena més curta. La matèria orgànica podria tenir un origen fonamentalment algal (Nichols *et al.*, 1988; Viso *et al.*, 1993; Lichtfouse *et al.*, 1994; Colombo *et al.*, 1996, 1997), donada l'abundància dels alcans de C₁₉ a C₂₃, però no s'hauria d'excloure la contribució d'aports d'origen terrestre (Eglinton *et al.*, 1962; Eglinton i Hamilton, 1963, 1967; Tulloch, 1976; Kawamura *et al.*, 1987; Bianchi *et al.*, 1993; Disnar i Harouna, 1994; Vioque *et al.*, 1994; Hietala *et al.*, 1995; Rieley *et al.*, 1995; Osborne i Stevens, 1996). L'assignació d'aquest origen s'ha de prendre amb totes les precaucions, donada la influència del procés de maduració en la matèria orgànica.

El predomini dels alcans de C₁₉ a C₂₃ en la mostra **O-14** suggereix un origen semblant al de la mostra **O-7**. El predomini senar que presenta aquesta mostra indica un grau de maduresa inferior a les altres mostres, la qual cosa es podria justificar també pel fet de ser dipositada més tard (Seqüència de Lluçà) que les altres (**O-7**, Seqüència de Senyús i **O-5**, Seqüència de Prada I), tal i com es pot veure en el mapa estratigràfic de les figures 4a i 4b.

El predomini dels *n*-alcans de menys de 24 àtoms de carboni sembla ser un tret característic dels aports d'origen marí (Rashid, 1979), amb totes les reserves sobre la maduresa (Tegelaar *et al.*, 1989).

Els valors de l'índex de preferència de carboni, IPC, (taula 2) són molt semblants, propers a la unitat i oscil·len entre 1.0 i 1.3. Això indicaria que totes les mostres es trobarien en l'estadi de la catagènesi i, per tant, donaria idea de la gran maduresa de la matèria orgànica de les mostres d'Organyà.

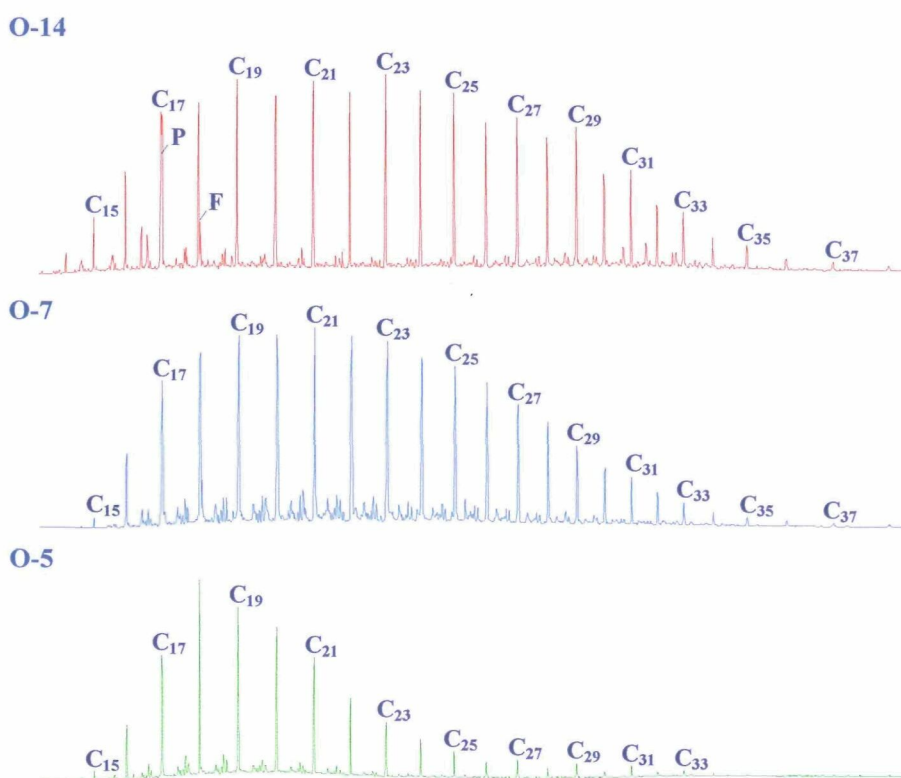


Figura 5: Fragmentograma de masses de la primera fracció de les mostres **O-14**, **O-7** i **O-5**. Amb la simbologia C_n s'indica el nombre d'àtoms de carboni dels alcans lineals.

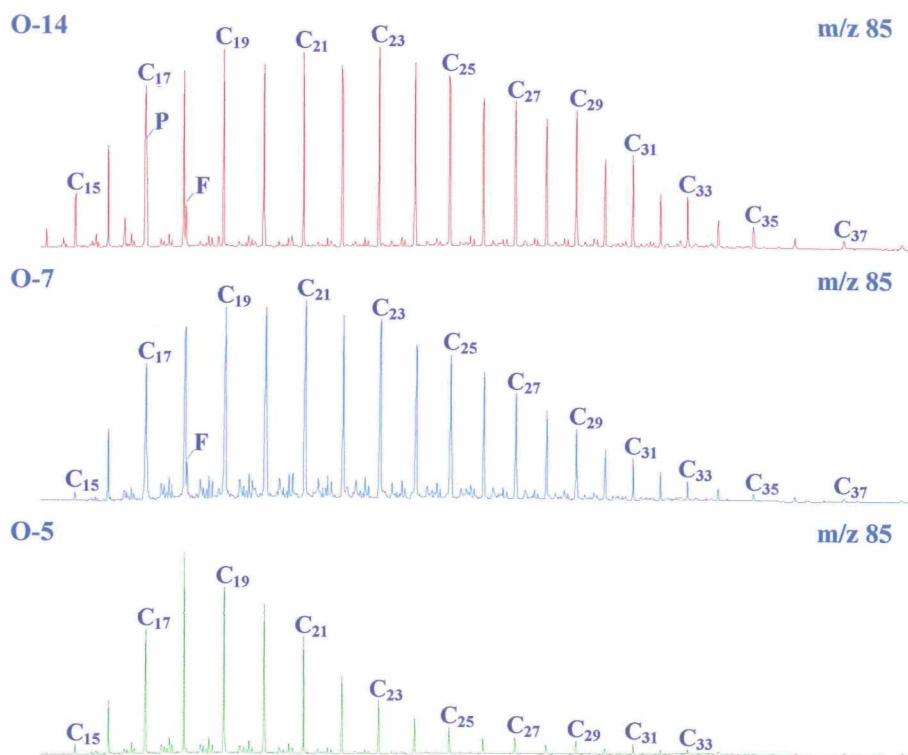


Figura 6: Fragmentograma de masses m/z 85 de les mostres **O-14**, **O-7** i **O-5**. **P**, **F** i C_n són, respectivament, el pristà, fità i als alcans lineals de nombre d'àtoms de carboni n .

ALCANS RAMIFICATS

Els hidrocarburs ramificats (*iso-*, *anteiso-* i de la sèrie dels centrats) es poden observar en totes les mostres, si bé per a la mostra **O-7** és molt significativa, a més d'arribar a homòlegs de fins a 40 àtoms de carboni. La presència d'aquests compostos sempre s'havia restringit a mostres del Precambrià, encara que també s'han descrit en condensats del Cretaci inferior (Sokolova *et al.*, 1992). Per tant, la identificació dels *iso-/anteiso-*alcans en les mostres d'Organyà indica que aquests compostos no es poden considerar com a biomarcadors específics del Precambrià (Klomp, 1986; Summons *et al.*, 1988a).

Els *iso-* i *anteiso*alcans han estat descrits en aports bacterians on els primers presenten un rang de C_{13} a C_{19} i, els últims, de C_{17} a C_{18} (Johns *et al.*, 1966). Els *iso*alcans de 16, 17 i 19 àtoms de carboni han estat identificats en lípids dels arqueobacteris (Brassell *et al.*, 1981).

També s'han trobat en les ceres de les plantes on mostren un rang de C_{25} a C_{31} i un predomini senar (Tissot *et al.*, 1978). No obstant això, donada l'elevada maduresa de les mostres d'Organyà no s'ha d'excloure que es puguin formar per catàlisi àcida a partir dels alquens procedents de la descomposició tèrmica dels àcids carboxílics en sediments o de les reaccions de cracking tèrmic (Warton *et al.*, 1998).

Els hidrocarburs ramificats en posicions centrals s'han atribuït a processos de catagènesi o biomarcadors de cianobacteris (halòfils) (Klomp, 1986; Summons *et al.*, 1988a i b; Warton *et al.*, 1998), mentre que són absents en algues verdes (Philp, 1985). Els metilheptadecans amb un metil situat en l'àtom de carboni 7 o 8 (Winter *et al.*, 1969; Gelpi *et al.*, 1970; Cardoso *et al.*, 1978; Grimalt *et al.*, 1991b, 1992; Zeng *et al.*, 1992a, b) han estat proposats com uns biomarcadors propis dels bacteris halòfils i, per tant, dels ambients deposicionals hipersalins (ten Haven *et al.*, 1985); no obstant això s'ha observat que aquests compostos no acostumen a sobreviure al procés de diagènesi (Boon *et al.*, 1983). A part d'aquests alcans, els cianobacteris també contenen els alcans ramificats: 7-metilpentadecà (Albaigés *et al.*, 1984a).

Els metilheptadecans amb un metil situat en l'àtom de carboni 7 o 8 també han estat identificats en l'alga d'aigua dolça *Microcystis aeruginosa* (Cardoso *et al.*, 1983).

En mostres recents tan sols s'han trobat alguns dels homòlegs dels hidrocarburs ramificats en posicions centrals en algues (Cardoso *et al.*, 1983) i cianobacteris (Shiea *et al.*, 1990), correlacionat amb els trobats en petrolis. En qualsevol cas, l'ambient deposicional on es generen aquests biomarcadors és més propi de medis marins rics en matèria orgànica autòctona, i en un estadi de maduresa elevat.

La **figura 7** mostra els espectres de masses d'una barreja formada per metiloctadecans, amb el radical metil localitzat a les posicions: 7- (I), 8- i 9, respectivament.

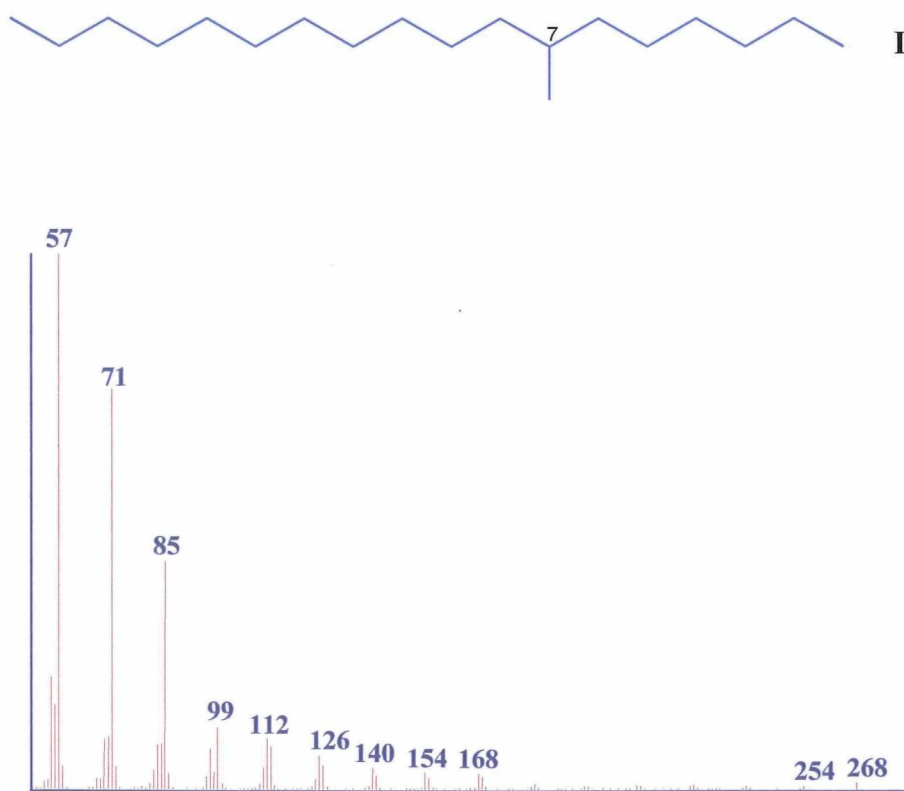


Figura 7: Espectre de masses d'una barreja formada pels homòlegs 7-metil, 8-metil i 9-metiloctadecà.

L'espectre de masses dels hidrocarburs amb un metil centrat es caracteritza pel pic base m/z 57, els dos fragments que provenen del trencament en alfa respecte del radical metil, que donen un fragment de relació m/z parell (m/z 98, 112, 126, 140, 154,...) i la baixa intensitat del pic molecular (Philp, 1985).

ALCANS ISOPRENOIDES

L'índex pristà/fità **P/F** (**taula 2**) és igual o inferior a 0,5 per a la majoria de mostres: **O-1** a **O-8** i **O-12**. D'aquests valors es dedueix que l'ambient deposicional possiblement fou anòxic degut a l'aportació de bacteris halòfils o un medi amb molts bacteris metanògens, ambdós pertanyents al grup dels arqueobacteris (Brassell *et al.*, 1981; Risatti *et al.*, 1984), donat que la relació **P/F** és inferior a la unitat (Didyk *et al.*, 1978; ten Haven *et al.*, 1987d).

L'anoxicitat del medi juntament amb l'elevat percentatge en carbonat s'associa a un ambient carbonato-evaporític. La resta de mostres: **O-13** i **O-14** presenten uns valors superiors a la unitat, la qual cosa n'indica que les mostres pertanyen a un medi deposicional diferent, tal i com es dedueix de les dades del percentatge en carbonat, i confirmaria que les mostres **O-13** i **O-14** pertanyen a una conca marina profunda allunyada de la costa.

Donat que la relació **P/F** depèn de la maduresa de les mostres, aquestes consideracions s'han de prendre amb precaució. En aquest sentit, cal indicar que la relació **P/F** ha estat correlacionada amb la maduresa en mostres de carbons; en augmentar la reflectància vitrinitica disminueix aquesta relació (Brooks *et al.*, 1969; Radke *et al.*, 1980; Dzou *et al.*, 1995). La disminució de la relació **P/F** en carbons de la Formació Kittanning de Pensilvània, Estats Units (Carbonífer) amb la maduresa s'ha explicat per la formació i destrucció del pristà més que per les variacions de la concentració del fità (Dzou *et al.*, 1995). Amb la maduresa, el perfil del cromatograma de masses dels alcans es confon amb els d'ambients marins o de sistemes lacustres d'aigües profundes. Aquest efecte és especialment significatiu quan la reflectància vitrinitica és superior a 1,1% (Dzou *et al.*, 1995), com és el cas de la majoria de les mostres de la conca d'Organyà.

L'augment de la relació pristà/fità amb la maduresa ha estat observada en mostres de carbons sotmesos a un procés de maduració tant natural com provocat en el laboratori (Monthieux i Landais, 1989). Tissot *et al.* (1971) van descriure uns resultats semblants en pissarres de la conca de París i Requejo (1994) l'ha descrit en roques mare amb litofàcies de pissarres carbonatades amb querogen del tipus II de la Formació Duvernay del Canadà (Devonià superior).

Aquest paràmetre permet correlacionar el petroli amb la roca mare a més de caracteritzar diferents medis deposicionals (marins i fluviodeltaics).

L'anàlisi dels hidrocarburs alifàtics suggereixen que les mostres recollides en la conca d'Organyà pertanyen a una roca mare de litologia carbonatada, donada la important presència d'alcans lineals amb un rang de C_{13} a més de C_{25} i una relació pristà/fità inferior a la unitat (Palacas *et al.*, 1984; Zumberge, 1984; Requejo *et al.*, 1994).

Els valors relativament grans de la relació P/C_{17} en les mostres **O-13** i **O-14** són més específics d'aports terrestres (de las Heras *et al.*, 1993b).

La relació fità/ C_{18} (F/C_{18}) és inferior a 0.6 i molt semblant per a la majoria de mostres, això suggereix que l'ambient deposicional va ser molt semblant i sense importants diferències (Volkman i Maxwell, 1986).

Ambdues relacions disminueixen amb la maduresa (Tissot *et al.*, 1971; Connan i Cassou, 1980; Albaigés *et al.*, 1986; Leythaeuser i Schwarzchopf, 1986; Volkman i Maxwell, 1986; Farrington *et al.*, 1988) i augmenten amb la biodegradació (Albaigés *et al.*, 1986; Leythaeuser i Schwarzchopf, 1986; Volkman i Maxwell, 1986; Farrington *et al.*, 1988).

Les relacions $P/C_{17} + C_{18}$, $F/C_{17} + C_{18}$ i $C_{17}/C_{16} + C_{18}$ de la **taula 2** s'han fet servir per calcular el percentatge de petroli expulsat (Sweeney *et al.*, 1987), malgrat que aquests paràmetres havien estat proposats per a querògens lacustres de tipus I, tanmateix, s'havia suggerit que també podrien ser vàlids en querògens d'origen marí (de las Heras *et al.*, 1993b).

Els resultats del paràmetre $P/C_{17} + C_{18}$ mostren una bona correlació amb la profunditat de la columna estratigràfica; en aquest sentit, s'observa que les mostres menys profundes (**O-13** i **O-14**) encara no han expulsat tot el petroli (30-25%), en canvi, la majoria d'elles (**O-1** a **O-8** i **O-12**) presenten els valors més elevats d'expulsió (90-100%). Quan es fan servir les relacions $F/C_{17} + C_{18}$ i $C_{17}/C_{16} + C_{18}$ no s'observa una bona correlació com va suggerir Sweeney *et al.* (1987) perquè determinats ambients deposicionals com els carbonato-evaporítics mostren un predomini parell en les distribucions dels alcans i el fità acostuma a ser-hi molt més abundant que en altres paleoambients, introduint interpretacions errònies que la relació $F/C_{17} + C_{18}$ no té (de las Heras *et al.*, 1993b).

Taula 2: Paràmetres associats als hidrocarburs alifàtics.

Mostra	IPC	P/F	P/C_{17}	F/C_{18}	$P/C_{17}+C_{18}$ (exp. pet.)	$F/C_{17}+C_{18}$	$C_{17}/C_{16}+C_{18}$
O-1	1.1	0.36	0.18	0.17	0.04 (100)	0.40	0.34
O-2	1.3	0.50	0.14	0.21	0.06 (90)	0.12	0.67
O-3	1.1	0.50	0.04	0.06	0.01 (100)	0.04	0.44
O-4	1.1	0.35	0.08	0.11	0.06 (90)	0.07	0.45
O-5	1.0	0.38	0.03	0.05	0.01 (100)	0.05	0.54
O-6	1.1	0.25	0.05	0.56	0.02 (100)	n.c.	n.c.
O-7	1.0	0.41	0.07	0.21	0.04 (100)	0.09	0.52
O-8	1.0	0.35	0.23	0.29	0.05 (100)	0.15	1.05
O-9	1.3	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
O-10	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
O-11	1.2	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
O-12	1.0	0.25	0.25	0.34	0.06 (90)	0.25	0.29
O-13	1.0	2.95	0.75	0.23	0.37 (30)	0.13	0.56
O-14	1.0	2.20	0.70	0.23	0.40 (25)	0.18	0.64

5.4.2 COMPOSTOS CÍCLICS

5.4.2.1 ALQUILCICLOPENTANS

El fragmentograma de masses m/z 68+69 de la **figura 8** recull els cromatogrames de masses dels *n*-alquilciclopentans de les mostres **O-5**, **O-7** i **O-14**. Aquests compostos presenten una abundància relativa semblant en les mostres **O-5** i **O-7**, i lleugerament inferior en la mostra **O-14**.

La distribució de la mostra **O-5** està formada pels *n*-alquilciclohexans de C_{15} a C_{26} , sense predomini parell/senar i un màxim a l'homòleg C_{18} . La mostra **O-7** es caracteritza per presentar una distribució sense predomini de C_{16} a C_{32} i un màxim a C_{20} . En canvi, la distribució de la mostra **O-14** és bimodal i comprèn els homòlegs de C_{14} a C_{34} , amb un lleuger predomini senar entre C_{17} - C_{26} i els màxims es troben a C_{17} i C_{28} .

El perfil d'aquestes distribucions és molt semblant a la dels alcans de la **figura 6**, especialment en el cas de les dues primeres mostres. Aquest fet pot indicar que els alcans i els *n*-alquilciclopentans presenten un origen comú, probablement semblant al cas dels *n*-alquilciclohexans: per ciclació dels àcids carboxílics i posterior descarboxilació durant el procés de diagènesi, més que no pas provinents d'aports bacterians directes (com per exemple, els bacteris termòfils), no obstant això, no s'hauria d'excloure aquesta possibilitat donada l'extrema maduresa d'aquestes mostres.

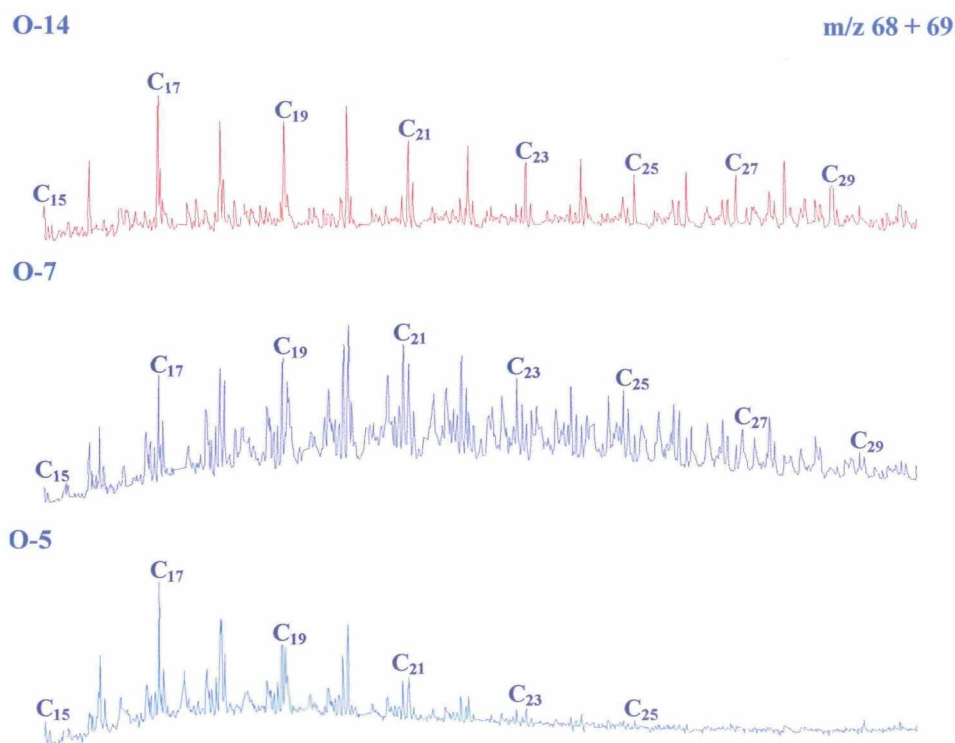


Figura 8: Distributions dels *n*-alquilciclopentans m/z 68 + 69 de les mostres **O-14**, **O-7** i **O-5**.

Els *n*-alquilciclopentans de cadena curta (C_5 a C_{10}) han estat identificats en petrolis i roques mare (Sokolova *et al.*, 1992; Chakhmakhchev *et al.*, 1994; Mango, 1994; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b; Odden *et al.*, 1997). Els experiments de piròlisi dels algenans de l'alga *Botryococcus braunii* posen de manifest la presència de diferents sèries d'hidrocarburs cíclics saturats, insaturats i aromatitzats, entre ells destaquen els *n*-alquilciclopentans de C_{15} a C_{26} i màxim a C_{18} (Metzger i Largeau, 1994).

Els homòlegs amb una distribució de C_{14} a C_{24} , de predomini parell i màxim a C_{18} s'han descrit en quantitats significatives en nòduls de fosforites alterats per l'activitat hidrotermal, continguts en materials geològics relativament recents (0.2-0.5 Ma) d'origen lacustre, rics en diatomees. Els alquilciclopentans identificats en aquests nòduls es poden atribuir als bacteris termòfils, donat que s'han trobat restes d'aquests en els nòduls alterats de fosforita.

La presència dels alquilciclopentans en aquest tipus de mostres ha fet pensar que puguin ser uns biomarcadors específics d'ambients deposicionals hidrotermals (Ogihara i Ishiwatari, 1997).

La **figura 10** mostra l'espectre de masses de l'undecilciclopentà (**II**).



L'espectre de masses dels alquilciclopentans es caracteritza pel pic base m/z 69, propi del fragment de l'anell ciclopentà, també destaca l'elevada intensitat del fragment m/z 68, que es forma, a partir del darrer, per pèrdua d'un àtom d'hidrogen. Altres fragments, de menor intensitat, vénen definits per l'expressió m/z $69+14n$, on n és el nombre de grups metilens units a l'anell i un pic molecular relativament poc intens. Finalment, també destaca per la seva intensitat el fragment m/z 55 que es forma per pèrdua d'un grup metilè de l'ió radical ciclopentà.

5.4.2.2 ALQUILCICLOHEXANS

Els *n*-alquilciclohexans han estat trobats a totes les mostres estudiades. La **figura 10** recull el fragmentograma de masses m/z 82+83 d'aquests compostos.

La distribució de la mostra **O-5** es caracteritza per una sèrie homòloga de C_{14} a C_{34} , bimodal, sense predomini parell/senar i màxims a l'homòleg C_{18} i C_{26} , com en el cas dels alquilciclopentans i els alcans. La mostra **O-7** també presenta un perfil semblant als alcans i als alquilciclopentans: el rang de la distribució va des de l'homòleg C_{14} al C_{34} , no s'observa predomini parell/senar i el màxim es troba entre C_{18} i C_{21} . En canvi, la distribució de la mostra **O-14** és bimodal, està formada pels homòlegs de C_{14} a C_{34} , sense predomini parell/senar i màxims a C_{16} i C_{21} .

La semblança entre les distribucions dels alcans, els alquilciclopentans i els alquilciclohexans en les mostres O-5 i O-7 suggereix un origen comú per aquests compostos (Fowler *et al.*, 1986; Pancost *et al.*, 1997).

Els n-alquilciclohexans es poden formar per ciclació i descarboxilació successiva dels àcids carboxílics durant el procés de diagènesi (Johns *et al.*, 1966; Rubinstein i Strausz, 1979; Hoffmann *et al.*, 1987).

No obstant això, no s'hauria d'excloure un aport directe d'origen bacterià o algal, que, donada l'elevada maduresa de les mostres, probablement s'hagi perdut.

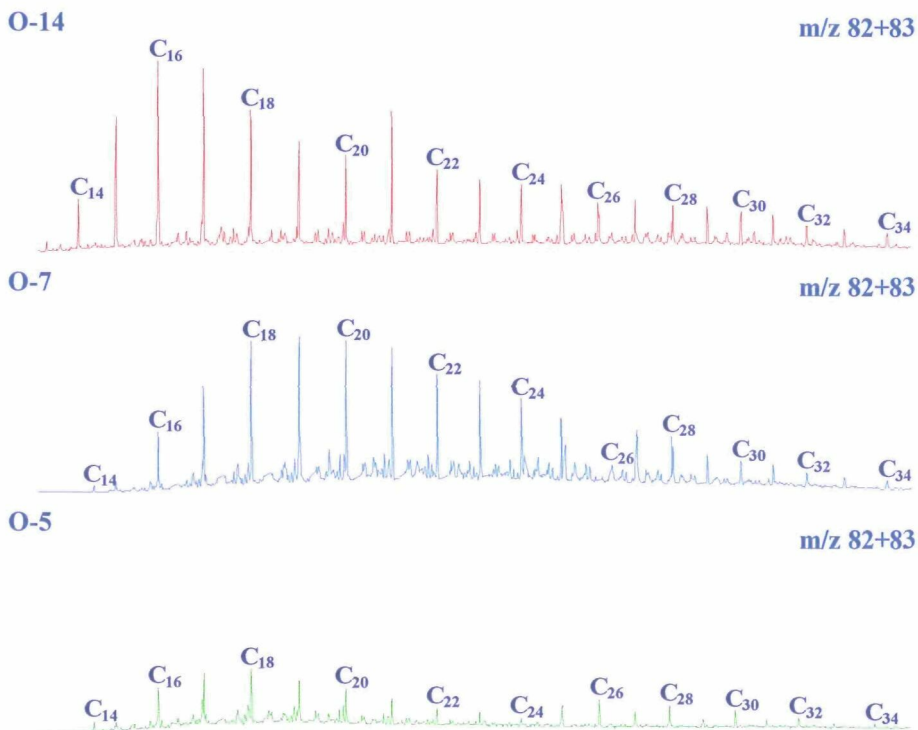


Figura 9: Distribucions dels n-alquilciclohexans m/z 82 +83 de les mostres O-14, O-7 i O-5.

Els alquilciclohexans poden derivar dels àcids grassos cíclics d'origen algal, per descarboxilació (Hoffmann *et al.*, 1987; Schulze i Michaelis, 1990) o d'origen bacterià, especialment, els bacteris termoacidòfils, com per exemple el *Bacillus acidocaldarius* presenta com a components majoritaris els ω -ciclohexilàcids de 17 i 19 àtoms de carboni (Oshima i Ariga, 1975; Fowler *et al.*, 1986; Hoffmann *et al.*, 1987). El primer mecanisme que explica la formació dels n-alquilciclohexans suposa partir d'àcids grassos de longitud de cadena parell (Rubinstein i Strausz, 1979), mentre que si l'origen és algal o bacterià implicaria partir d'àcids senars (Hoffmann *et al.*, 1987). Per α -descarboxilació es formarien els alquilciclohexans de longitud de cadena senar i parell, respectivament. Aquests compostos no són, per tant, específics de bacteris i algues.

El primer mecanisme justificaria la presència dels n-alquilciclohexans de cadena senar (C₁₄ a C₂₆) en els carbonats dolomititzada de la Formació Bois Madame de França

(Kimmeridgia inferior), que també es confirmaria per la semblança de la distribució dels alcans i dels alquilciclohexans (Ming-An i Disnar, 1995).

Els estudis sobre petrolis i materials geològics del Precambrià amb abundant presència de l'alga *Gloeocapsompha prisca* (Pancost *et al.*, 1997) posen de manifest la presència d'*n*-alquilciclohexans entre C₇-C₂₅, amb un màxim a C₁₇ i un fort predomini senar. La distribució dels alquilciclohexans és molt semblant a la dels alcans d'aquestes mostres la qual cosa suggereix un origen comú.

Els alquilciclohexans de C₁₅ a C₂₅ han estat descrits fonamentalment en petrolis de l'Ordovicià i se'ls ha atribuït un origen bacterià i/o algal, o fruit de processos catagenètics sobre àcids carboxílics (Fowler i Douglas, 1984; Fowler *et al.*, 1986; Reed *et al.*, 1986; Rullkötter *et al.*, 1986; Williams *et al.*, 1988), mentre que també s'ha detectat en petrolis del Proterozoic i se'ls hi atribueix també un origen bacterià o bé com a producte de catagènesi (1988; Summons *et al.*, 1988a i b). La majoria d'ells, però associats a un medi marí. En referència als metilalquilciclohexans s'han descrit com a específics dels petrolis de l'Ordovicià i amb distribucions semblats als alquilciclohexans (Fowler *et al.*, 1986; Rullkötter *et al.*, 1986), no obstant, també han estat identificats en condensats del Cretaci inferior (Sokolova *et al.*, 1992).

Els alquilciclohexans de C₁₇ a C₂₇ àtoms de carboni, amb un lleuger predomini senar han estat identificats en sediments del llac Mangrove, Bermudes. Aquests compostos probablement provenen d'aports bacterians (Hatcher *et al.*, 1982).

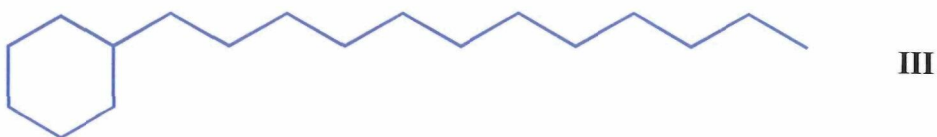
Les sèries dels *n*-alquilciclohexans (C₁₃-C₂₈) i els *n*-alquilmetilciclohexans (C₁₈-C₂₈) han estat trobades en els extrems de les pissarres bituminoses de Puertollano. De la segona sèrie s'han identificat els isòmers, amb el grup metil en les posicions *orto*-, *meta*- i *para*-. La distribució dels alquilciclohexans és semblant a la dels *n*-alcans. Això suggereix una relació diagenètica entre els alquilciclohexans i els *n*-alcans (o els seus probables precursors, els àcids carboxílics lineals). La ciclació de les *n*-parafines, o dels seus precursors (àcids grassos) ha estat suggerida per alguns autors (Rubinstein i Strausz, 1979; Fowler *et al.*, 1986; del Rio *et al.*, 1994).

Els experiments de piròlisi dels algenans de l'alga *Botryococcus braunii* posen de manifest la presència de diferents sèries d'hidrocarburs cíclics saturats, insaturats i aromatitzats. Entre els primers, destaquen les distribucions dels *n*-alquilciclohexans de C₁₂ a C₂₅ amb un màxim a C₁₄; els *n*-alquilmetilciclohexans de C₁₃ a C₂₇ i màxim a C₁₉; els *n*-alquilciclopentans de C₁₅ a C₂₆ i màxim a C₁₈. Del segon grup destaquen els *n*-1-alquenilciclohexans de C₁₄ a C₂₁ i màxim a C₁₅, i els *n*-alquilciclohexans de C₁₂ a C₂₁ i màxim a C₁₅. Finalment, destaquen els *n*-alquilbenzens de C₁₂ a C₂₇ i màxim a C₁₆; els *n*-alquilmetilbenzens de C₁₃ a C₂₆ i màxim a C₁₈; els *n*-alquildimetilbenzens de C₁₂ a C₂₆ i màxim a C₁₆ (Metzger i Largeau, 1994).

El metilciclohexà ha estat identificat en petrolis i roques mare d'origen marí del Juràssic superior, de la Formació Spekk de Noruega (Odden *et al.*, 1997).

Els alquilciclohexans de C₁₄ a C₂₃, sense predomini parell/senar han estat identificats en unes dolomites argiloses de la Formació Tuanshanzi de la Xina (Precambrià, 1700 milions d'anys; Peng *et al.*, 1998).

La **figura 9** mostra l'espectre de masses del decilciclohexà (**III**).



L'espectre de masses dels alquilciclohexans es caracteritza per un pic base m/z 83, que es forma per pèrdua de la cadena lateral, el fragment m/z 82, d'intensitat semblant a la del darrer pic i que deriva d'aquest, per pèrdua d'un àtom d'hidrogen. També destaca el fragment m/z 55 que prové de la pèrdua d'un grup etilè de l'ió radical ciclohexà i els fragments de molt baixa intensitat, com són el pic molecular, el fragment iònic $[M-15]^+$ i la sèrie m/z $83+14n$ (Oshima i Ariga, 1975; Philp, 1985).

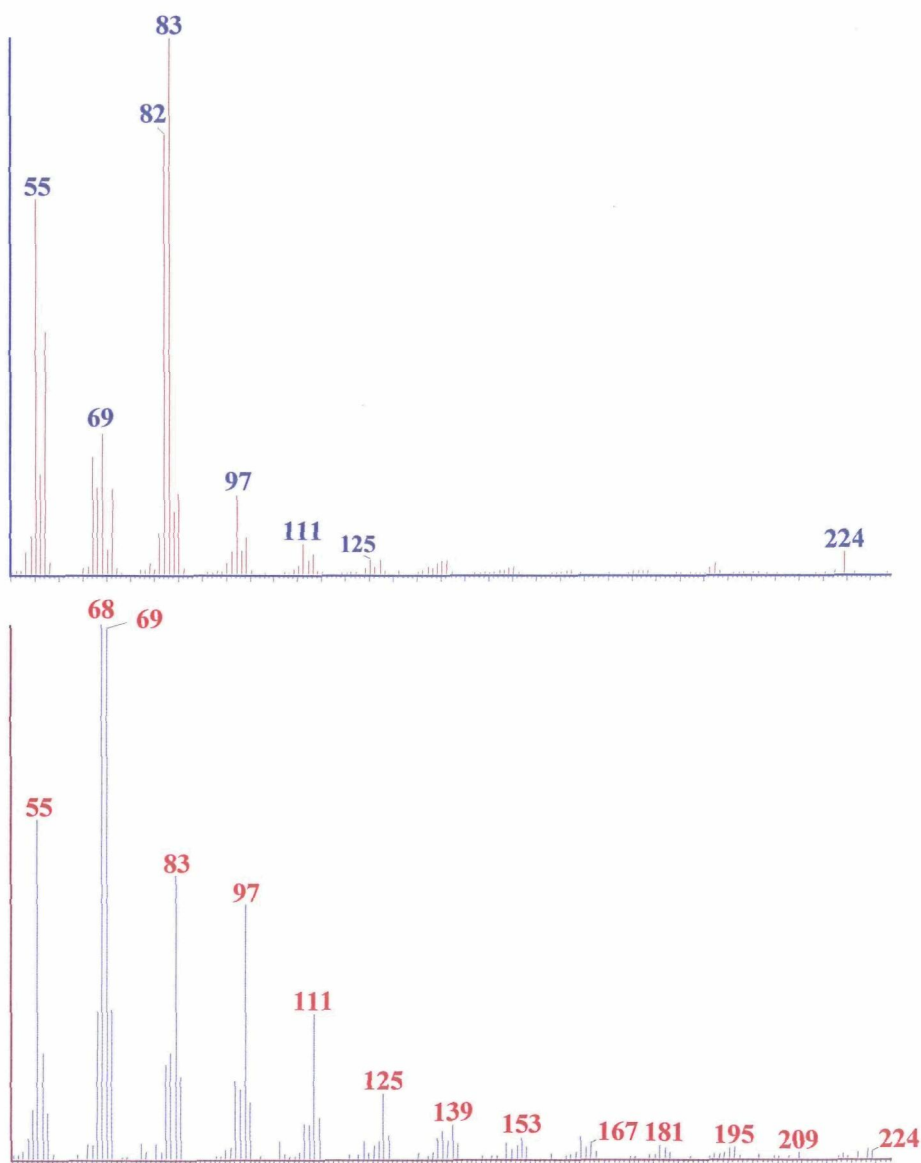


Figura 10: Espectre de masses del decilciclohexà i de l'undecilciclopentà.