

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

5.4.2.3 ESTEROIDES

Els esteroides són poc abundants en les mostres de la conca d'Organyà, tan sols han estat identificats en les mostres **O-14** i **O-13** on es presenten en forma d'esterans i diasterans. L'absència pràcticament total d'aquests compostos en les mostres estudiades s'atribueix a l'extrema maduresa de la matèria orgànica.

ESTERANS

Els esterans pràcticament no s'aprecien a la majoria de les mostres d'Organyà, amb l'excepció d'**O-13** i **O-14**. Això podria indicar que es tractaria de mostres molt madures (Gallango i Cassani, 1992), que probablement es trobarien en un estadi de catagènesi molt avançat i confirmaria els resultats descrits en petrolis i roques mare molt madures amb litofàcies de pissarres carbonatades (Gallango i Cassani, 1992; Requejo, 1994). Per a madureses molt elevades, els processos de degradació tèrmica hi predominen provocant la disminució de la concentració de tots dos isòmers (Dzou *et al.*, 1995). La maduresa de les mostres **O-13** i **O-14** correspondria a la finestra de petroli, ja que la relació 20R respecte 20S dels 29 $\alpha\alpha\alpha$ esterans S/S+R (Mackenzie *et al.*, 1982) és 0.50 i 0.55, respectivament. No obstant això, s'ha de tenir present la limitació dels paràmetres de maduresa dels esterans basats en reaccions d'isomerització en l'exploració de petrolis i roques mare d'origen marí, donat que assoleixen el seu valor màxim abans que es produeixi la màxima generació d'hidrocarburs (Gallango i Cassani, 1992).

Els hidrocarburs d'estructura esterànica trobats en les mostres estudiades són compostos saturats, que presenten distribucions entre C_{27} i C_{30} , com es pot veure en els fragmentogrames m/z 217, 218, 259 de la mostra **O-14** (**figura 11, taula 3**). El perfil dels hidrocarburs esteroides es caracteritza pel predomini dels diasterans sobre els esterans. L'enriquiment en diasterans i el predomini del diasterà de 29 àtoms de carboni suggereix una litologia clàstica per aquesta mostra, malgrat l'elevat contingut en carbonat (68%). La qual cosa concordaria amb l'efecte catalitzador de les argiles en la formació dels diasterans (Rubinstein *et al.*, 1975; Sieskind *et al.*, 1979) i el predomini de la matèria orgànica procedent de les plantes superiors, així com també pel predomini de l'hopà de 30 àtoms de carboni amb configuració $\alpha\beta$ sobre el de 29 (ten Haven *et al.*, 1986).

La formació dels diasterans es dona en sediments immadurs per catàlisi àcida a través de reordenaments d'esterans regulars (Rubinstein *et al.*, 1975; Ensminger *et al.*, 1978). Els minerals enriquits en argiles poden actuar com a catalitzadors en aquesta conversió i, per aquest motiu, la presència dels diasterans és una eina molt útil per distingir entre petrolis de roques mare carbonatades i siliciclàstiques. No obstant això, les quantitats relatives dels diasterans també poden augmentar amb la maduresa (Seifert i Moldowan, 1978; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b). Aquest augment probablement resulti de la millor resistència dels diasterans al trencament en el procés de maduració (van Graas, 1990).

La presència de diasterans es podria correlacionar més amb l'oxicitat del medi deposicional que no pas amb la litologia (Pu *et al.*, 1991; Soylyu 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), com és el cas de les mostres d'Organyà. En aquest estadi de maduresa, els reordenaments d'esterans a diasterans es poden produir 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 per 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).

També cal indicar la presència d'esterans de 27 i 29 àtoms de carboni amb la configuració biològica $\alpha\alpha\alpha$ i la geològica $\alpha\beta\beta$, essent una prova més de l'elevada maduresa d'aquesta mostra.

La distribució dels esterans de la mostra **O-14** no s'ajusta al perfil propi de les litologies carbonatades ni a les silicatades, donat que les primeres es caracteritzen per l'escassa presència dels diasterans i l'abundància dels isòmers $\alpha\beta\beta$, els quals són típics de les roques mare carbonatades (Palacas *et al.*, 1984; Rullkötter *et al.*, 1985; Mello *et al.*, 1988; Requejo *et al.*, 1994), mentre que en les litologies silicatades abunden els isòmers $\alpha\alpha\alpha$ (20R). Aquest tret és més característic de la immaduresa, que del tipus de litologia, encara que pot ser significativa que la seva presència es limiti a aquesta litologia (Requejo *et al.*, 1994).

Per altra banda, la presència de l'esterà de 30 àtoms de carboni indica que l'ambient deposicional va ser d'origen marí (Moldowan *et al.*, 1985; Peters i Moldowan, 1993), confirmant l'origen marí de la conca d'Organyà, com ha estat indicat en l'apartat de la situació geològica.

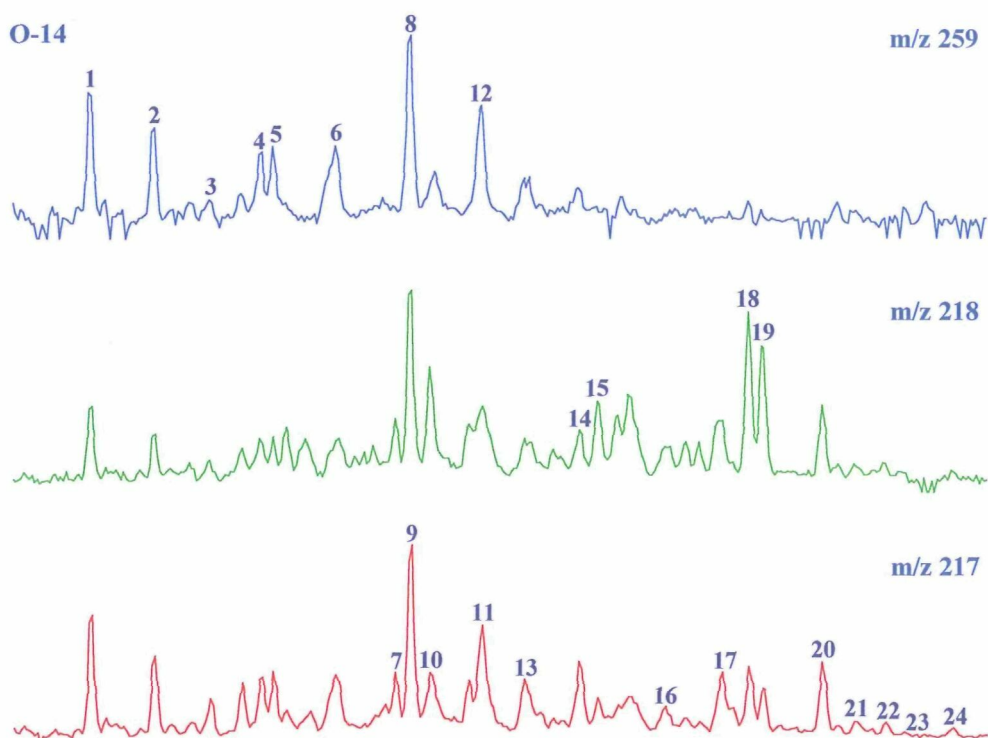


Figura 11: Fragmentogrames de masses dels diasterans m/z 259, $\alpha\beta$ esterans m/z 218 i esterans m/z 217 de la mostra **O-14**. Els esteroides han estat numerats i identificats a la **taula 3**.

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)
21	5α(H),14α(H),17α(H),24-n-propilcolestà (20S)
22	5α(H),14β(H),17β(H),24-n-propilcolestà (20R)
23	5α(H),14β(H),17β(H),24-n-propilcolestà (20S)
24	5α(H),14α(H),17α(H),24-n-propilcolestà (20R)

5.4.2.4 HOPANOIDES

HOPANS

Els hidrocarburs d'estructura hopanoide només han estat identificats només en les mostres **O-5**, **O-13** i **O-14**, la resta serien, degut a la seva absència, mostres extremadament madures (Gallango i Cassani, 1992; Requejo, 1994; Dzou *et al.*, 1995).

Les distribucions dels hopans estan formades pels homòlegs 17α,21β(H)-norhopans de C₂₇-C₂₉ i els hopans de C₃₀-C₃₅. En les mostres **O-13** i **O-14** també apareixen, encara que de forma molt minoritària, els epímers 17α,21β(H)-, de 29, 30 i 31 àtoms de carboni (**taula 4**, **figura 12**). En la mostra **O-5** hi predomina l'homòleg de 29 àtoms de carboni, mentre que en **O-13** i **O-14** és el de 30 àtoms de carboni.

La relació αβC₂₉/αβC₃₀ per a les mostres d'Organyà és 1.1 per **O-5**, 0.53 per **O-13** i 0.63 per **O-14**. En la mostra **O-5** s'observa un lleuger predomini de l'hopà de 29 sobre el de 30, això ens podria indicar que correspon a un medi deposicional carbonato-evaporític, la qual cosa concordaria amb l'elevat percentatge en carbonats (Zumberge, 1984; Connan *et al.*, 1986; Clark i Philp, 1989; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b). Aquesta interpretació s'ha de prendre amb certes precaucions perquè aquest mateix predomini també ha estat observat en petrolis que provenen de roques mare rica en matèria orgànica d'origen terrestre (Brooks, 1986). El predomini de l'hopà de 30 àtoms de carboni sobre l'hopà de 29 en les mostres **O-13** i **O-14** és característic de litologies clàstiques (ten Haven *et al.*, 1986).

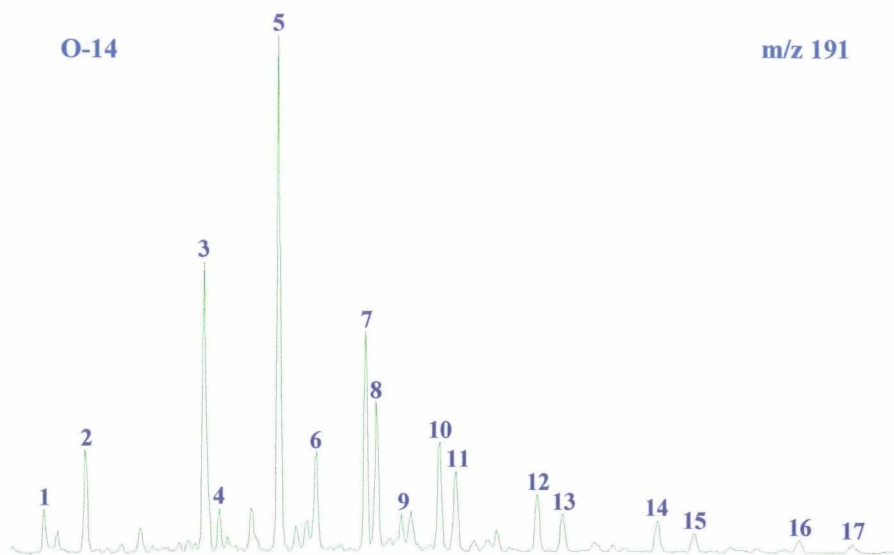


Figura 12: Distribució dels hopans m/z 191 de la mostra **O-14**. Els números corresponen als hidrocarburs identificats en la **taula 4**.

Taula 4: Identificació dels hopans de la **figura 12**.

Nº de pic	Nom del compost
1	22,29,30-18 α (H)-trisorhopà (Ts)
2	22,29,30-17 β (H)-trisorhopà (Tm)
3	17 α (H),21 β (H)-norhopà
4	17 β (H),21 α (H)-normoretà
5	17 α (H),21 β (H)-hopà
6	17 β (H),21 α (H)-moretà
7	17 α (H),21 β (H)-homohopà (22S)
8	17 α (H),21 β (H)-homohopà (22R)
9	17 β (H),21 α (H)-homomoretà
10	17 α (H),21 β (H)-bishomohopà (22S)
11	17 α (H),21 β (H)-bishomohopà (22R)
12	17 α (H),21 β (H)-trishomohopà (22S)
13	17 α (H),21 β (H)-trishomohopà (22R)
14	17 α (H),21 β (H)-tetraquishomohopà (22S)
15	17 α (H),21 β (H)-tetraquishomohopà (22R)
16	17 α (H),21 β (H)-pentaquishomohopà (22S)
17	17 α (H),21 β (H)-pentaquishomohopà (22R)

Un paràmetre que es pot aplicar per avaluar la maduresa de la matèria orgànica és la relació $22S/(22R+22S)$ de l'hopà de 31 àtoms de carboni. El resultat d'aquest paràmetre és 0,58 per **O-13** i 0,59 per **O-14**. Aquests valors semblen indicar que es tracta de mostres que han assolit la finestra de petroli.

La relació Ts/Tm (Waples i Machihara, 1990) és 0,29 per a **O-13** i 0,34 per a **O-14**. Aquests valors també suggereixen que es tracta de mostres relativament madures, que es trobarien en la finestra de petroli. Aquest paràmetre és vàlid fins a una reflectància vitrinitica entre 0,7-0,8%. A la pràctica, aquesta relació no sembla adequada per a

l'estimació quantitativa de la maduresa, perquè depèn del medi deposicional (Rullkötter i Marzi, 1988; Jones i Philp, 1990; van Graas, 1990). També s'ha de tenir present la limitació dels paràmetres de maduresa dels hopans, que es basen en reaccions d'isomerització, en l'exploració de petrolis i roques mare d'origen marí, donat que assoleixen el seu valor màxim abans que es produeixi la màxima generació d'hidrocarburs (Gallango i Cassani, 1992).

BENZOHOPANS

Els benzohopans només han estat identificats en les mostres **O-13** i **O-14**. La **figura 13** en destaca el fragmentograma de masses m/z 191 de la mostra **O-14**, on es troben els homòlegs de 32 a 35 àtoms de carboni de la sèrie dels 20,32-ciclo-(32-alkil)-17 α (H)-20,22,31-bishomohopatriens, essent més abundant el benzohopà de 32 àtoms de carboni.

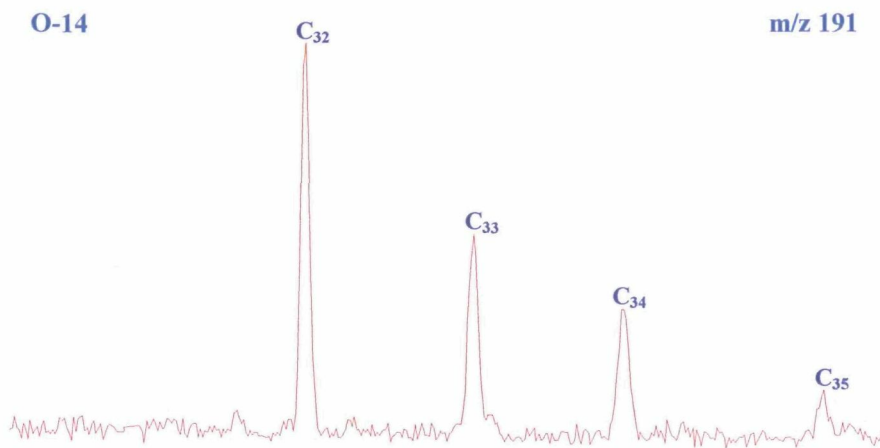


Figura 13: Distribució dels benzohopans m/z 191 de la mostra **O-14**.

Els benzohopans són compostos característics d'ambients deposicionals carbonatats i es creu que es formen per ciclació dels compostos hopanoides C₃₅ d'origen bacterià durant els primers estadis de la diagènesi (Hussler i Albrecht, 1984; Schaeffer, 1993; Schwark *et al.*, 1998), donat que fins ara no han estat trobats en cap organisme i, a més, acostumen a aparèixer durant els primers estadis de maduració dels sediments (Hussler i Albrecht, 1984). La presència de benzohopans en les mostres **O-13** i **O-14** suggereix que la producció i preservació dels bacteriohopans fou més important que en la resta de mostres (Isaksen *et al.*, 1993). La semblança entre els paràmetres isotòpics ($\delta^{13}\text{C}$) dels benzohopans i dels hopans suggereix un origen comú per ambdós compostos, probablement els seus precursors siguin els organismes fototròfics, tot i que no s'hauria d'excloure que puguin provenir dels bacteris heteròtrofs (Grice *et al.*, 1998).

Els benzohopans han estat descrits en pissarres negres i bituminoses, carbons del Juràssic, lignits, petrolis, roques mare de petroli i en sediments d'ambients molt anòxics, carbonatats o sorrenes (Hussler i Albrecht, 1984; McEvoy i Giger, 1986; de las Heras,

1989; Schwark i Püttmann, 1990; Pu *et al.*, 1991; Hofmann *et al.*, 1992; Dessort i Connan, 1993; Hendrix i Brassell, 1993; Isaksen *et al.*, 1993; Köster *et al.*, 1993, 1997a,b; Schaeffer, 1993; del Rio *et al.*, 1994, 1995; García Mollá, 1994; Horsfield *et al.*, 1994; Kawka i Simoneit, 1994; Grice *et al.*, 1995; Hofmann i Leythaeuser, 1995; Mello *et al.*, 1995; Perry Burhan *et al.*, 1995; Ramanampisoa i Radke, 1995; Schaeffer *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 1995; Behrens *et al.*, 1998; Gorchs, 1998; Grice *et al.*, 1998; Schwark *et al.*, 1998).

5.4.3 HIDROCARBURS AROMÀTICS

5.4.3.1 HIDROCARBURS AROMÀTICS MONOCÍCLICS

ALQUILBENZENS

Els *n*-alquilbenzens tan sols han estat identificats en les mostres **O-7** i **O-14**. El fragmentograma de masses (m/z 91+92) de la **figura 14** mostra les distribucions d'aquests compostos en les mostres **O-7** i **O-14**. Els homòlegs de la mostra **O-7** són significativament més abundants que en la mostra **O-14**. La primera es caracteritza per una distribució sense predomini parell/senar formada pels homòlegs de C_{15} a C_{35} , amb un màxim a l'alquilbenzè de 19 àtoms de carboni. En canvi, la distribució de la mostra **O-14** és bimodal, amb un rang de C_{14} a C_{38} i els màxims a C_{17} i a C_{34} , essent el primer el majoritari.

També s'han trobat en les mateixes mostres les distribucions dels alquiltoluens i alquilxilens (m/z 105+106 i 119+120, **figura 15**). Aquests són lleugerament menys abundants que els benzens monosubstituïts.

La semblança entre les distribucions dels *n*-alquilociclohexans de la **figura 10** i els *n*-alquilbenzens de la **figura 14** suggereixen un origen comú, per ciclació i posterior aromatització dels precursors lineals durant el procés de diagènesi (Rubinstein i Strausz, 1979), formant-se els alquilociclohexans i els derivats benzènics monosubstituïts o 1,2-disubstituïts (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993c). Aquesta hipòtesi es basa en la identificació de distribucions semblants d'alquilociclohexans i alquilbenzens en petrolis (Williams *et al.*, 1988) i altres materials geològics (Vink *et al.*, 1997).

Els *n*-alquilbenzens han estat descrits en aigua natural durant la floració de l'alga *Tetraselmis* (Rzama *et al.*, 1995).

Els alquilbenzens augmenten la seva concentració quan el querogen es degrada tèrmicament sense la presència de possibles catalitzadors (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993c).

L'abundància del pentadecilbenzè en anhidrites suggereix que el seu origen pugui ser bacterià (Connan *et al.*, 1986) i probablement del tipus halòfil, no obstant això, aquest compost no ha estat descrit en cap organisme. Malgrat això, es considera un biomarcador característic d'ambients amb elevada salinitat (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993c).

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. D'aquests últims 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).

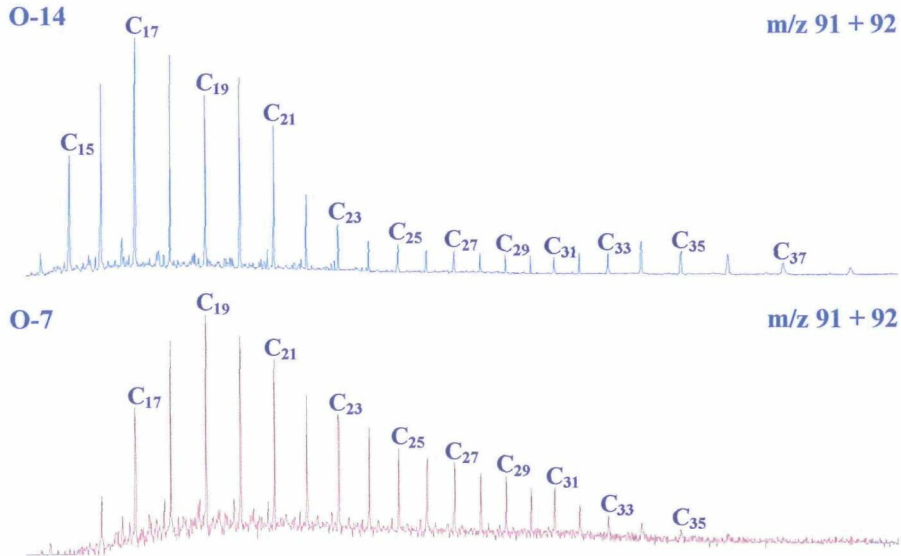


Figura 14: Distribució dels *n*-alquilbenzens lineals m/z 91 + 92 de les mostres O-14 i O-7. Els coeficients C_n corresponen al nombre d'àtoms de carboni dels hidrocarburs aromàtics.

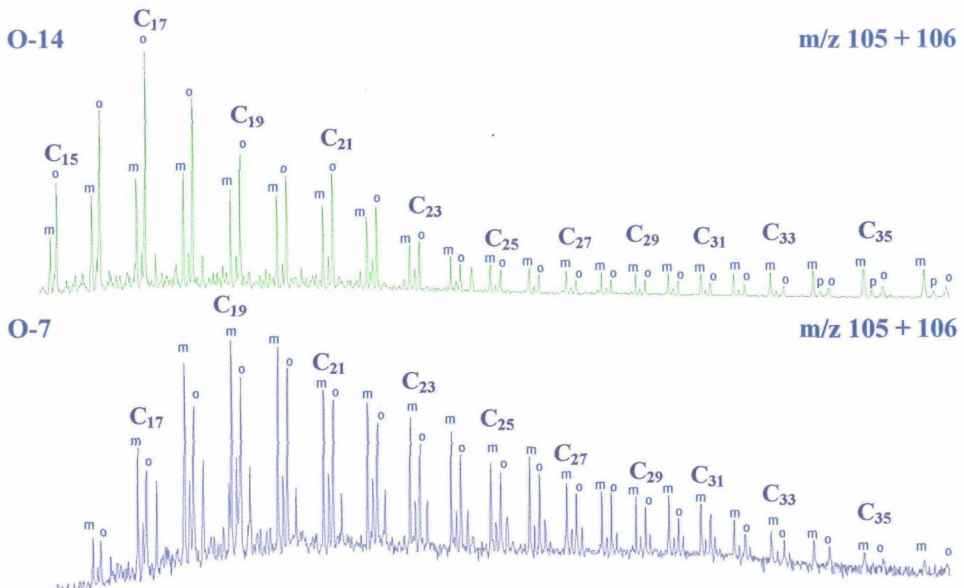
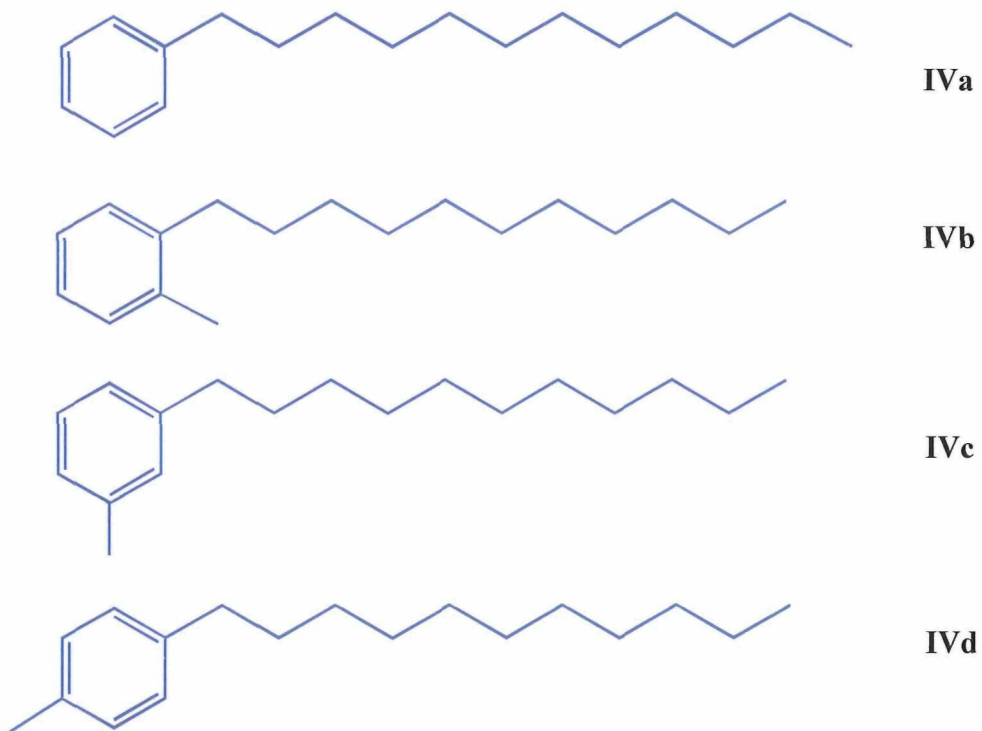


Figura 15: Distribució dels *n*-alquilmetilbenzens m/z 105 + 106 de les mostres O-14 i O-7. La disposició relativa dels radicals units a l'anell de benzè es simbolitzen mitjançant les inicials dels prefixos grecs *m* (*meta*-), *p* (*para*-) i *o* (*orto*-), així mateix, el nombre d'àtoms de carboni de cada hidrocarbur està representat amb els coeficients C_n.

Els alquilbenzens descrits en pirolitzats de querogen es formen a partir de biopolímers alifàtics que s'han preservat de forma selectiva, provinents de les parets cel·lulars d'algues, com per exemple la *Gloeocapsomorpha prisca* i *Botryococcus braunii* (Douglas *et al.*, 1991; Sinninghe Damsté, 1993c) o les de la classe Eustigmatoficeae, (*Chlorella spaerckii*, *Chorococcum* sp., *Nannochloris* sp., *Nannochloropsis salina* i *Nannochloropsis* sp.) formen els alquilbenzens entre C₆ i C₂₂, depenent del tipus d'alga (Gelin *et al.*, 1996).

L'origen dels alquilbenzens en mostres riques en sofre (Gorchs, 1998) es deu a la desulfuració natural que experimenten els compostos orgànics sofrats en l'estadi de la catagènesi per generar compostos més estables, com els *m*-alquilbenzens i *p*-alquilbenzens (Radke, 1987).

La **figura 16** mostra els espectres de masses del dodecilbenzè (IVa) i dels isòmers *orto*- (IVb), *meta*- (IVc) i *para*-undecilmetilbenzens (IVd).



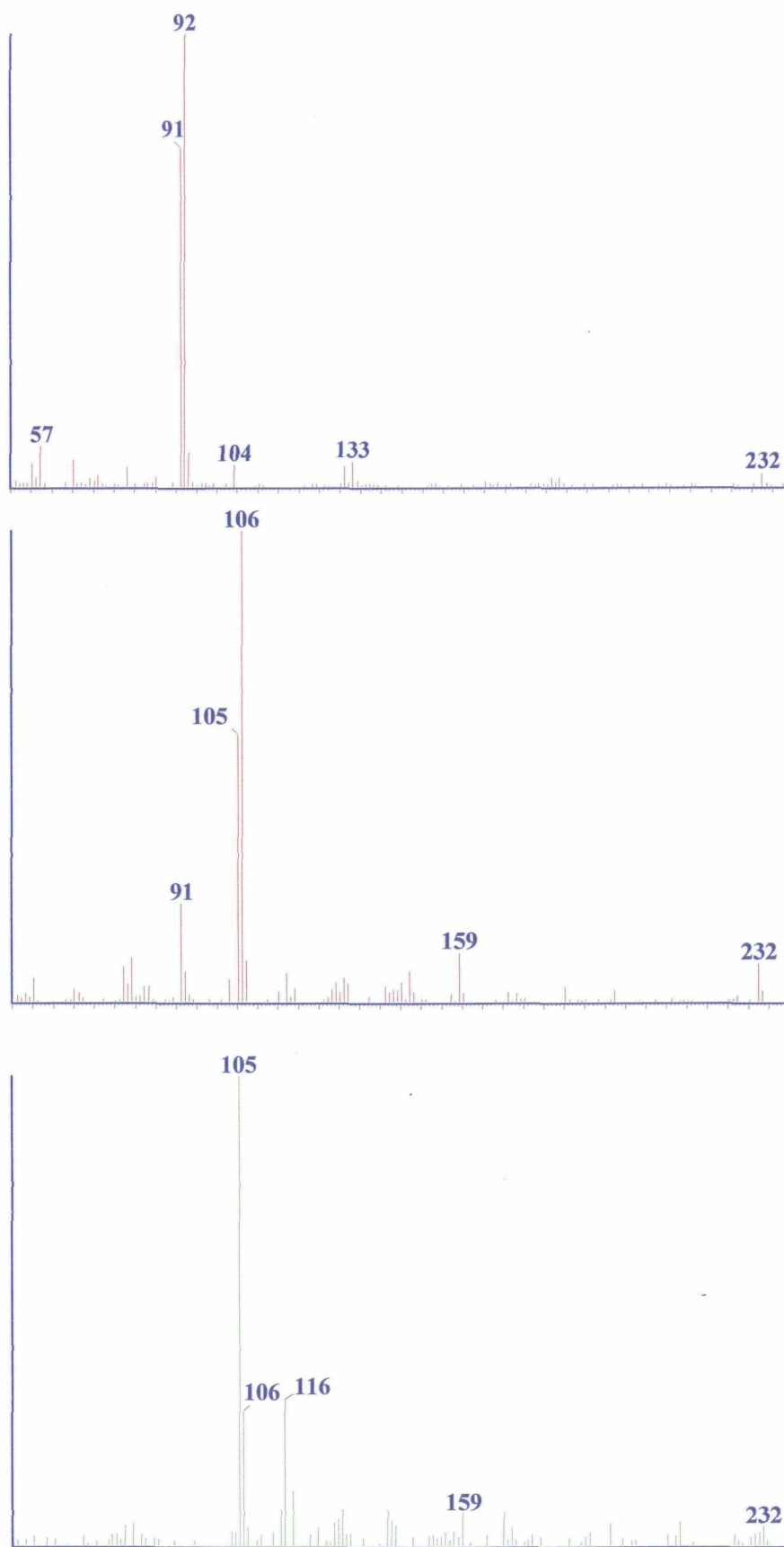


Figura 16: Espectres de masses del dodecilbenzè, dels isòmers *meta*- i *para*-undecilmetilbenzens (continua en la plana següent).

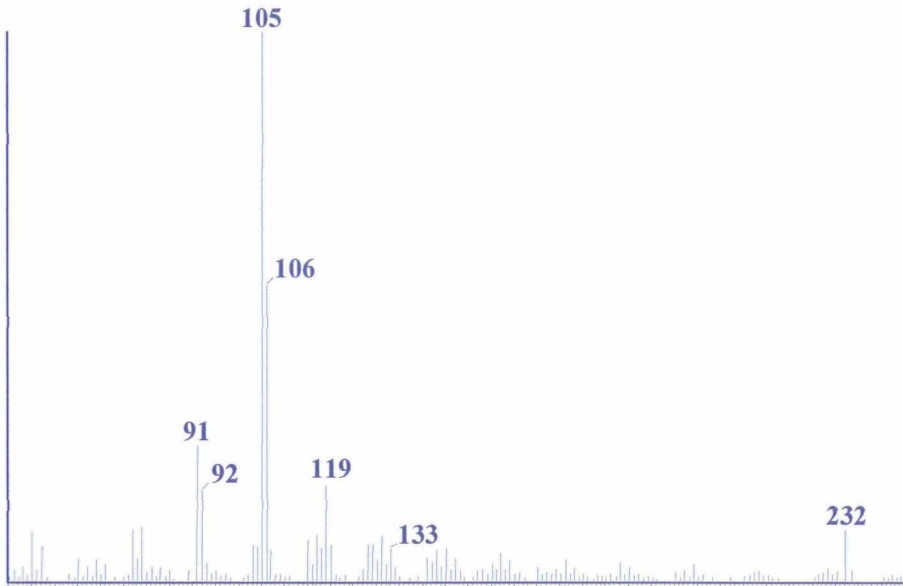


Figura 16: Espectre de masses de l'orto -undecimetilbenzè.

5.4.3.2 HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS

La **figura 17** presenta el cromatograma de masses de la fracció aromàtica de les mostres **O-5**, **O-7** i **O-14** (**taula 5**). La distribució de la mostra **O-5** es caracteritza pel predomini dels derivats monometilats del dibenzotiofè i dels homòlegs dimetilats del fenantrè, en segon terme es troben els derivats metilats del naftodibenzotiofè. A la mostra **O-7** hi predominen els mono i dimetilfenantrens, mentre que el dibenzotiofè i els seus derivats metilats són poc abundants. A la mostra **O-14** hi abunden el fenantrè i els seus homòlegs metilats, essent destacada la presència del dibenzotiofè.

Com es pot veure a la **figura 17**, les distribucions dels compostos aromàtics de les mostres **O-7** i **O-14** són semblants, degut al predomini dels metilfenantrens, en la primera mostra, i del fenantrè, en la darrera, i sobretot, la relativament baixa presència dels compostos sofrats que suggereix un medi deposicional de litologia siliciclàstica (Requejo *et al.*, 1994; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995a), que es confirma pel contingut relativament baix en carbonat (53% i 68%, respectivament) en relació a la majoria de les mostres de la conca. Així mateix, el predomini dels dimetilfenantrens en la mostra **O-7** possiblement s'atribueixi a l'elevada maduresa d'aquesta o a l'efecte catalitzador de la pròpia litologia. En canvi, el predomini dels compostos sofrats en la mostra **O-5** s'associa a una litologia clarament carbonatada (Pu *et al.*, 1990; Requejo *et al.*, 1994; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995a), tal i com així ho confirma l'elevat contingut en carbonat (86%).

A més a més dels compostos aromàtics descrits, apareixen d'altres de menor abundància, que també es mostren conjuntament a la **taula 5**.

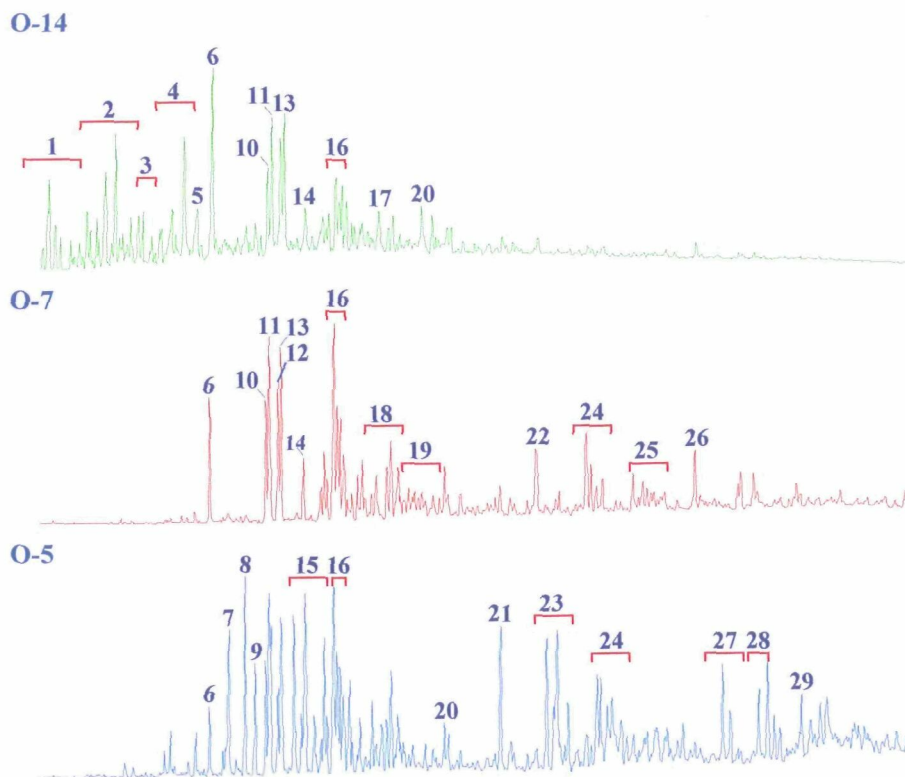


Figura 17: Distribució dels compostos aromàtics identificats en la tercera fracció de les mostres O-5, O-7 i O-14. Els compostos s'identifiquen en la taula 5.

Taula 5: Identificació dels pics de la fracció aromàtica.

Nº de pic	Nom del compost
1	Dimetilnaftalens
2	Trimetilnaftalens
3	Tetrametilnaftalens
4	Pentametilnaftalens
5	Dibenzotiofè
6	Fenantrè
7	9-Hidrofluorantè
8	4-Metildibenzotiofè
9	2-Metildibenzotiofè + 3-Metildibenzotiofè
10	3-Metilfenantrè
11	2-Metilfenantrè
12	9-Metilfenantrè
13	1-Metilfenantrè
14	2-Fenilnaftalè
15	Dimetildibenzotiofens
16	Dimetilfenantrens
17	Pirè
18	Trimetildibenzotiofens
19	Trimetilfenantrens
20	Metilpirens
21	Benzonaftotiofens
22	Trifenilè
23	Metilbenzonaftotiofens
24	Dimetilbenzonaftotiofens
25	Metiltrifenilens
26	Benzo[j]fluorantè
27	m/z 272, 135
28	Dihidroinafttiofè
29	Coronè

L'origen del fenantrè ha estat motiu de discussió: inicialment es va proposar que derivés dels terpenoides de les plantes superiors del tipus amirina (Garrigues *et al.*, 1985), retè i pimantre (Laflamme i Hites, 1978), però la important presència d'aquest compost en petrolis de l'Ordovicià va fer replantejar el seu origen. L'anàlisi isotòpica del ^{13}C del fenantrè aïllat en querògens de tipus II i III ha posat de manifest un origen diferent d'aquest en funció de la naturalesa dels aports de la matèria orgànica (Radke *et al.*, 1998).

S'ha establert que tant el fenantrè com el dibenzotiofè no provenen de cap organisme biològic, sinó que es formarien durant els processos de diagènesi, catagènesi i metagènesi (Sampei *et al.*, 1994; Budzinski *et al.*, 1995; Hughes *et al.*, 1995).

Les distribucions dels metilfenantrens (MF) de les mostres d'Organyà es caracteritzen pel predomini de l'isòmer 2-MF en les mostres O-5 i O-7, en canvi, en la mostra O-14 hi dominen els isòmers 9-MF i 1-MF. El perfil de les distribucions dels metilfenantrens s'ha comprovat que depèn de la naturalesa de la matèria orgànica: els homòlegs 2-MP i 3-MP acostumen a predominar en querògens molt madurs de tipus I i II (Radke *et al.*, 1986; Budzinski *et al.*, 1995). Per tant, el predomini del 3-MF en les mostres O-5 i O-7 es correlacionaria amb l'elevada maduresa de la matèria orgànica, donat que el querogen és de tipus II-S (Orr, 1986). La major abundància dels isòmers 9-MF i 1-MF en la mostra O-14 s'associa més amb la inferior maduresa de la matèria orgànica (Radke *et al.*, 1980, 1982a,b, 1986; Radke, 1987, 1988) que no pas amb la naturalesa del querogen, donat que s'ha comprovat que l'1-MF és molt abundant en els querògens de tipus III, sobretot en els carbons rics en resinita, i el 9-MP predomina en els querògens de tipus I i II (Radke *et al.*, 1986; Budzinski *et al.*, 1995).

A la **taula 6** es presenten els valors de l'índex metilfenantrè (IMF-1; Radke *et al.*, 1982a) que es defineix per l'expressió

$$\text{IMF-1} = [1.5 \times (3\text{-MF} + 2\text{-MF})] / (\text{F} + 9\text{-MF} + 1\text{-MF})$$

i que permet avaluar el grau de maduresa de la matèria orgànica i la determinació de la reflectància vitrinitica.

L'aplicació d'aquest paràmetre a les mostres d'Organyà dona com a resultat uns valors compresos entre 0.12 i 1.20 (**taula 6**). El valor mínim correspon a la mostra O-6, suggerint que es tractaria de la mostra més madura, la qual cosa concordaria amb el fet que sigui la mostra que es troba a més profunditat en la columna estratigràfica. La resta de mostres semblen ser força madures, llevat de les dues darreres de la sèrie. L'extrema maduresa de la majoria de les mostres d'Organyà concorda amb l'absència pràcticament total dels esterans i hopans. L'IMF-1 tendeix a augmentar fins al final de la finestra de petroli i després disminueix (Radke *et al.*, 1982a). La disminució del paràmetre es justifica per la possible regeneració del fenantrè a elevades temperatures, per desmetilació dels metilfenantrens. Recentment, s'ha demostrat que els indicadors de maduresa basats en metilfenantrens són sensibles al tipus de matèria orgànica, indicant que siguin paràmetres menys versàtils.

A partir d'aquest índex s'ha calculat la reflectància vitrínica amb dues expressions diferents (Radke i Welte, 1983), ja que la maduresa de les mostres no és del mateix ordre, malgrat correspondre a mostres molt madures.

$$\%Rc = 0.60 \times (IMF-1) + 0.40, \text{ per } \%R < 1.35$$

$$\%Rc = -0.60 \times (IMF-1) + 2.34, \text{ per } \%R > 1.35$$

Per a les mostres menys madures **O-13** i **O-14** s'ha fet servir l'expressió per $\%R < 1.35$ i per a les mostres més madures l'equació per $\%R > 1.35$.

Els resultats de les reflectàncies vitríniques de les mostres d'Organyà es presenten a la **taula 6** ($\%Rc$). Aquests oscil·len entre 1.5 i 2.2, per a les mostres més madures (**O-1** a **O-12**) i 0.5 i 0.6 per a les mostres més immadures (**O-13** i **O-14**). El valor màxim correspon a la mostra **O-6** i el mínim, a la mostra **O-13**.

La majoria de les mostres de la conca d'Organyà presenten una reflectància vitrínica igual o superior a 1.5, indicant l'extrema maduresa de la matèria orgànica.

La mostra **O-6** està situada a més profunditat que la resta i, per tant, hauria de ser la mostra més madura, la qual cosa es justificaria amb el fet que li correspongui la reflectància vitrínica calculada més gran, tal i com així succeeix. En canvi, les mostres **O-13** i **O-14** són les menys fones i els hauria de correspondre uns valors més petits de la reflectància vitrínica, en concordança amb els resultats experimentals.

Els resultats obtinguts semblen indicar que totes les mostres han assolit, i la majoria d'elles sobrepassa, la finestra de petroli, motiu pel qual el bitumen (**taula 1**) és molt poc abundant (Köster *et al.*, 1988), tal i com es dedueix del paràmetre $P/C_{17} + C_{18}$ (**taula 2**) que indica que la majoria de les mostres han expulsat el petroli (Sweeney *et al.*, 1987).

Aquest paràmetre s'ha fet servir per calcular la reflectància vitrínica malgrat les limitacions d'aquest per a les mostres carbonatades d'origen marí (Raymond i Murchison, 1992; Sampei *et al.*, 1994; Yawanajah i Krugue, 1994; Budzinski *et al.*, 1995). Aquesta relació s'ha fet servir per determinar la maduresa de roques mare formades per pissarres carbonatades del Cretaci superior de La Luna, a la conca de Maracaibo (Veneçuela) (Cassani *et al.*, 1988), en roques mare amb pissarres carbonatades amb querògens de tipus II de la Formació Duvernay, Canadà (Requejo, 1994) i en les pissarres bituminoses de la Formació Kusanagi del Miocè mitjà, del Japó (Sampei *et al.*, 1994).

Un altre paràmetre que també es basa en les distribucions dels metilfenantrens i que es pot fer servir per avaluar la maduresa és la relació **PP-1** o **IMF** (Radke *et al.*, 1992a), que es defineix per l'expressió:

$$IMF = (1-MF + 9-MP)/(3-MP + 2-MP)$$

El resultat d'aquest paràmetre indica que les mostres d'Organyà són molt madures (**taula 6**), donat que la majoria d'elles presenten un valor petit, inferior a la unitat, en canvi, per a les mostres **O-13** i **O-14** és superior a 1.5. Així, veiem que aquesta relació permet diferenciar la maduresa de les dues darreres mostres de la sèrie: la menys madura seria **O-14**, en concordança amb el paràmetre **IMF-1** i la situació estratigràfica.

La resta de mostres corresponen a una maduresa semblant, sense gaires variacions, llevat d'**O-5** i **O-7**, que serien menys madures. També podem observar que no hi ha una correlació molt clara entre la maduresa i la situació de la mostra dins la columna estratigràfica des d'**O-1** a **O-12**, probablement es degui a la influència de l'ambient deposicional.

Aquest paràmetre s'ha fet servir per determinar la maduresa de petrolis i de roques mare d'origen marí molt madures (Cassani *et al.*, 1988; Gallango i Cassani, 1992).

Les distribucions dels metildibenzotiofens (**MDBT**) de les mostres **O-5** i **O-7** es caracteritzen pel predomini de l'isòmer 4-MDBT, en canvi, en la mostra **O-14** hi dominen els homòlegs 3- i 2-MDBT. La major abundància del 4-MDBT en les mostres **O-5** i **O-7** suggereix un elevat grau de maduresa de la matèria orgànica, tot i que en petrolis ha estat associat a litologies siliciclàstiques (Hughes, 1984); donat el més baix contingut en carbonat de la mostra **O-7** (53%), la litologia i la maduresa probablement poden haver contribuït conjuntament al predomini de l'isòmer més estable. En canvi, en la mostra **O-5** s'atribuiria exclusivament a l'efecte de la maduresa, ja que la litologia és clarament carbonatada, malgrat que aquest fet no quedi reflectit en un model en "V" de la distribució dels metilbenzotiofens per l'elevada maduresa de la matèria orgànica (Hughes, 1984): l'isòmer 4-MDBT hauria de ser més abundant que l'1-MDBT, mentre que els homòlegs 2- i 3-MDBT serien els menys abundants de tots. Finalment, la distribució dels metildibenzotiofens de la mostra **O-14** apunta a un grau de maduresa més baix (Chakhmakhchev i Suzuki, 1995a).

A les mostres analitzades, la quantitat de dibenzotiofè i els seus metilderivats tan sols és comparable a la dels petrolis evaporítics de Guatemala (Connan *et al.*, 1986) i molt superior als petrolis de la conca de la Luna de la Formació Maracaibo, Veneçuela (Backmeulen, 1983; Talukdar *et al.*, 1986) o als betums d'Israel (Connan *et al.*, 1992), fins i tot en els més rics en sofre també anomenats de tipus II-S (Orr, 1986) si bé una altra bona part pot ser deguda a la pirita que no s'ha eliminat per l'anàlisi elemental. Aquesta gran riquesa de compostos sofrats implica que la generació del petroli quan es produí fou a temperatures inferiors a la resta de roques mare de petroli poc riques en sofre, habitualment pertanyents a roques mare siliciclàstiques (Jones, 1984). A més, les distribucions són característiques de mostres madures per la menor abundància de l'1-metildibenzotiofè en relació amb el 4-metildibenzotiofè. El dibenzotiofè és quasi inapreciable en les mostres **O-6** i **O-7**, mentre que en les mostres **O-8**, **O-9**, **O-13** i **O-14** les quantitats són poc importants. Això coincideix amb els percentatges de carbonat, que per aquestes mostres és més baix i hi hagué menys sulfato-reducció; amb l'única excepció de la mostra **O-6** on la quantitat és abundant, però la maduresa tendeix a l'eliminació dels compostos de sofre (Dzou *et al.*, 1995).

A la **taula 6** es recullen els valors del paràmetre metilbenzotiofè (**RMD**; Radke *et al.*, 1986), que es defineix per l'expressió:

$$\text{RMD} = [4\text{-MDBT}]/[1\text{-MDBT}]$$

I es correlaciona amb la reflectància vitrinitica calculada segons la relació (**%Rc**; Radke *et al.*, 1986)

$$\%Rc = 0.073 \times \text{RMD} + 0.51$$

Els valors del paràmetre **RMD** de les mostres d'Organyà oscil·len entre 1.3 i 32.7; els valors més grans es troben entre 18 i 33, indicant l'extrema maduresa de les mostres. Els valors més petits (1.3 i 3.7) corresponen a les mostres **O-13** i **O-14**. Aquest resultat suggereix que la mostra **O-14** és més madura que **O-13**, confirmant els resultats dels paràmetres **IMF-1**, **IMF**, esterans i hopans.

Taula 6: Paràmetres correlacionats amb la maduresa.

Mostra	MPI-1	%Rc1	RMD	%Rc2	MPI
O-1	0.37	2.1	18.6	1.8	0.44
O-2	0.23	2.1	24.9	2.3	0.31
O-3	1.19	1.6	16.1	2.2	0.13
O-4	0.97	1.7	22.5	2.1	0.15
O-5	0.90	1.7	20.4	1.7	0.72
O-6	0.12	2.2	32.7	2.7	0.28
O-7	0.73	1.8	23.3	2.2	0.92
O-8	1.20	1.5	29.6	2.6	0.35
O-9	0.55	1.9	24.2	2.3	0.31
O-10	0.24	2.1	20.5	2.0	0.26
O-11	0.78	1.8	23.1	2.2	0.21
O-12	0.81	1.8	22.8	2.2	0.22
O-13	0.15	0.5	1.3	0.6	2.01
O-14	0.37	0.6	3.7	0.7	1.55

El paràmetre **RMD** augmenta amb la maduresa, assumint que l'isòmer menys estable es destrueixi, més que no pas que tingui lloc la interconversió dels isòmers. En aquest sentit, amb l'augment de la maduresa s'observa una disminució de la quantitat de l'isòmer menys estable (1-MDBT) comparada amb la quantitat de l'isòmer més estable (4-MDBT) (Radke, 1988).

El paràmetre **RMD** és de gran utilitat per tal d'establir el grau de maduresa en mostres que pertanyen a un estadi de catagènesi molt avançat, com per exemple, petrolis lleugers i gasos condensats (Dzou *et al.*, 1995), però és sensible a les variacions en les fàcies orgàniques (Requejo, 1994) i, probablement, la distribució dels compostos aromàtics sofrats pugui dependre del contingut moderadament clàstic de les roques mare (Dzou *et al.* 1995).

A partir dels valors del paràmetre **RMD** es pot calcular la reflectància vitrinitica i s'observa un valor màxim de 2.8 per a la mostra **O-6** i un valor mínim de 0.6 per **O-13**. Aquests resultats semblen concordar força amb els que es van obtenir a partir del paràmetre **IMF-1**, encara que són significativament més grans. Aquestes diferències es podrien atribuir a la probable influència de les fàcies sobre el paràmetre **RMD** (Requejo, 1994). Per tant, es pot concloure que les mostres d'Organyà són molt madures.

Les relacions pristà/fità (**P/F**) i dibenzotiofè/fenantrè (**DBT/Fen**), aplicades conjuntament, s'han fet servir per correlacionar petrolis de l'Ordovicià al Miocè amb el seu medi deposicional (Hughes *et al.*, 1995). De l'aplicació d'aquests paràmetres a les mostres d'Organyà (**taula 7**), malgrat no es tracti d'un petroli, s'observa que les mostres es poden classificar en dos grups atenent al paràmetre **DBT/Fen** (Dzou i Hughes, 1993): els valors grans o molt grans (2.27-15.73) corresponen a les mostres **O-1** a **O-5** i **O-9** a **O-11**, que paral·lelament presenten un alt contingut en carbonats i els valors més petits (0.04-0.13) s'associen a les mostres **O-6** a **O-8**, **O-13** i **O-14**, que també presenten un percentatge en carbonats més baix, excepció feta de la mostra **O-6**.

Si es fan servir conjuntament ambdós paràmetres, observem que les mostres **O-1** a **O-4** i **O-9** a **O-12** es podrien correlacionar amb un ambient deposicional marí de litologia carbonatada, ja que la relació **DBT/Fen** és superior a la unitat i el quocient **P/F** és inferior a aquest valor (Hughes *et al.*, 1995).

Les mostres **O-13** i **O-14** presenten una relació **DBT/Fen** inferior a 0.5 i **P/F** superior a la unitat, però inferior a 3; això permetria assignar-les una litologia formada per pissarres marines, en concordança amb les dades estratigràfiques.

La resta de mostres es podrien associar a un ambient deposicional siliciclàstic marí o fluvial/deltaic, donat que la relació **DBT/Fen** és inferior a 0.5 (Hughes *et al.*, 1995).

Per tant, es pot concloure que la relació dibenzotiofè/fenantrè, per ella mateixa, permet caracteritzar la litologia de la roca mare, és superior a la unitat en les litologies carbonatades i inferior a aquest valor per a les pissarres (Hughes *et al.*, 1995).

La raó d'aplicar aquests paràmetres per classificar les roques mare, segons el medi deposicional es deu a la suposició que aquests reflecteixen les condicions dels processos microbiològics i químics que es produeixen durant la deposició i la diagènesi més recent dels sediments (Hughes *et al.*, 1995). Donat que l'origen del dibenzotiofè s'ha d'atribuir probablement a la interacció del H₂S o dels polisulfurs amb un substracte orgànic. En aquest sentit, la relació **DBT/Fen** és un paràmetre que es correlacionaria principalment amb la naturalesa del medi deposicional. Aquest fet, juntament amb les observacions que posen de manifest que la relació **DBT/Fen** augmenta amb la concentració del dibenzotiofè, suggereix que aquest paràmetre estigui associat a la disponibilitat del sofre reduït per interaccionar amb la matèria orgànica en l'ambient deposicional/diagenètic, mentre que la relació **P/F** reflectiria les condicions redox dins el medi deposicional (Hughes *et al.*, 1995).

La relació **4-MDBT/Fen** (**taula 7**) permet classificar les mostres en dos grups: **O-1** a **O-5** i **O-9** a **O-12** presenten els valors més grans, aquests oscil·len entre 4.18 i 11.81, el

valor màxim correspon a la mostra **O-11** i el valor mínim a la mostra **O-5**. La resta de mostres es caracteritzen per una relació molt més petita, entre 0.01 i 0.18.

Per tant, segons aquesta relació, el primer grup es podria associar a una litologia carbonatada, donat que la relació **4-MDBT/Fen** és superior a 4, mentre que el segon grup es correlacionaria amb una litologia argilosa, ja que aquest quocient és inferior a 0.4 (Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b).

Com es pot observar, aquesta classificació concorda, amb algunes excepcions, amb la dels carbonats. Les mostres amb un percentatge elevat en carbonats corresponen a la litologia carbonatada, excepció feta de la mostra **O-6** que no manifestaria les característiques pròpies de la litologia carbonatada, malgrat l'elevat contingut en carbonat. En canvi, a la mostra **O-9** li succeeix tot el contrari que a la mostra **O-6**, encara que presenta un contingut en carbonat més baix, li correspondria una litologia carbonatada.

Com es pot veure, aquesta classificació presenta una bona concordança amb la litologia de la columna estratigràfica, amb algunes excepcions: les mostres **O-8** i **O-9** pertanyen a un mateix estrat, però **O-9** es troba més propera a un estrat calcari, potser la presència d'aquests materials puguin haver afectat la matèria orgànica d'aquesta mostra, fent que s'assemblés més a una litologia carbonatada.

A la **taula 7** es mostra la relació naftalè/fenantrè, **Naf/Fen**, i fenantrè/dibenzotiofè, **Fen/DBT**. Els valors del darrer paràmetre permeten classificar les mostres en dos grups: **O-1** a **O-5** i **O-9** a **O-12** mostren els valors més baixos, mentre que la resta de mostres presenten els valors més elevats. Els valors del primer paràmetre són molt petits, llevat de la mostra **O-12** que presenta un valor significativament més gran.

El primer grup de mostres s'associarien a una litologia carbonatada, donat que el paràmetre **Naf/Fen** és molt inferior a 1.25 i la relació **Fen/DBT** és inferior a 5. En canvi, les mostres **O-6** a **O-8**, **O-13** i **O-14** s'associarien a una litologia clàstica, ja que el quocient **Naf/Fen** és inferior a 0.75 i la relació **Fen/DBT** és superior a 6 (Requejo *et al.*, 1994). Cal destacar la gran semblança en els valors de la relació **Fen/DBT** de les mostres **O-7** i **O-13** (22.2 i 20.0) i entre les mostres **O-6**, **O-8** i **O-14** (7.7, 9.0 i 8.3). Aquest fet es podria atribuir a la semblança de la litologia i el medi deposicional d'aquestes mostres.

Taula 7: Paràmetres correlacionats amb el medi deposicional.

Mostra	% CO ₃ ²⁻	Naf/Fen	Fen/DBT	4-MDBT/Fen	DBT/Fen	P/F
O-1	93	0.0333	0.081	8.71	12.28	0.30
O-2	95	0.0117	0.078	9.67	12.76	0.50
O-3	93	0.0035	0.136	7.52	7.35	0.50
O-4	82	0.0102	0.150	6.80	6.65	0.35
O-5	86	0.0068	0.441	4.18	2.27	0.38
O-6	79	0.0001	7.692	0.03	0.13	0.25
O-7	53	0.0021	22.222	0.09	0.04	0.41
O-8	64	0.0090	9.091	0.18	0.11	0.35
O-9	63	0.0087	0.098	8.13	10.48	n.c.
O-10	85	0.0124	0.085	5.44	11.72	n.c.
O-11	91	0.0766	0.065	11.81	15.37	n.c.
O-12	81	0.7855	0.086	8.73	11.63	0.25
O-13	68	0.0583	20.000	0.01	0.05	2.95
O-14	68	0.0017	8.333	0.09	0.12	2.20

5.5 CONCLUSIONS

5.5.1 APORTS PREDOMINANTS

L'origen de la matèria orgànica identificada en la conca d'Organyà és molt semblant en totes les roques analitzades, donada la semblança entre les distribucions dels alcans, per aquest motiu es pot concloure que si bé hi ha petites variacions, l'aportació predominant a la conca correspon a la d'un medi marí carbonatat amb **predomini bacterià**, tal i com es dedueix de la presència d'alcans ramificats, d'*n*-alquilciclopentans, *n*-alquilciclohexans i *n*-alquilbenzens.

El querogen és de **tipus II-S**, donat que la relació S/C és superior a 0.04 (Orr, 1986).

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).

La identificació de l'esterà de 30 àtoms de carboni en la mostra O-14 confirma el **caràcter marí** d'aquesta.

5.5.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

El medi deposicional és marí, majoritàriament **carbonatat**, amb algunes litofàcies d'origen siliciclàstic o clàstic, tal com així ho suggereix l'elevat contingut en carbonat i les relacions **P/F** i **DBT/Fen**, **4-MDMT/Fen**, **Naf/Fen** i **Fen/DBT**.

L'ambient deposicional fou fonamentalment **anòxic** o **molt anòxic**, donat que l'índex pristà/fità és igual o inferior a 0.5 per a la majoria de mostres, llevat d'algunes mostres, això suggereix el caràcter tancat, fins i tot d'aigües somes (evaporític) que podia tenir el mar.

5.5.3 MADURESA

El paràmetre mesurat com a índex de maduresa per excel·lència és la reflectància vitrínica, ara bé, en medis fortament carbonatats, la presència de restes de vitrinita és escassa i sovint fan inviable la determinació de la reflectància (Köster *et al.*, 1988; Sampei *et al.*, 1994). En aquestes condicions, les relacions d'hidrocarburs aromàtics, si bé tan sols són totalment fiables quan la matèria orgànica és d'origen terrestre (carbons, querogen tipus III) és l'únic paràmetre que pot estimar el grau de maduresa de les roques (Radke, 1987).

Les mostres d'Organyà es troben en l'**estadi catagenètic** i la majoria d'elles han superat la finestra de petroli (Cabrera i de las Heras, 1997), tal i com es dedueix de les relacions **IMF-1**, **RMD**, **IMF** i dels valors de l'índex de preferència de carboni, **IPC** i de l'absència pràcticament total d'esterans i hopans.

5.5.4 GÈNESI DE PETROLI

Les roques mare d'Organyà es troben molt lluny de ser bones roques mares generadores de petroli (Köster *et al.*, 1988), donat que aquest ha estat generat i pràcticament tot ell ha estat expulsat.

Els resultats obtinguts amb la relació $P/C_{17}+C_{18}$ permeten afirmar que el model per avaluar l'expulsió de petroli (Sweeney *et al.*, 1987) és ampliable a querògens del **tipus II-S** (de las Heras *et al.*, 1993b; Cabrera i de las Heras, 1997), malgrat els inconvenients plantejats per Ungerer (1990).