

**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

## **6. LA CONCA DE MEQUINENSA**

## 6. LA CONCA DE MEQUINENSA

### 6.1 INTRODUCCIÓ

El gran nombre d'afloraments localitzats en la conca de Mequinensa va fer que l'activitat minera s'iniciés en èpoques molt llunyanes, existeixen indicis de l'explotació d'aquests lignits per part dels romans.

Les primeres aplicacions del combustible d'aquesta conca van ser exclusivament per als forns de cal.

Poc abans del 1808 es va establir una fàbrica de vidre en el terme municipal de La Granja d'Escarp, que utilitzà el lignit a boca de mina, i fou abandonada a causa de la guerra.

Cap al 1843 s'instaurà a Barcelona una societat per a la navegació de l'Ebre, amb vaixells de vapor, amb els que es pensava fer servir el lignit d'aquesta conca.

Durant la Primera Guerra Mundial, aquesta conca lignítica va viure l'època més daurada, degut al gran nombre d'explotacions, es van arribar a extreure fins a 250.000 tones de lignit al 1918; xifra màxima de la producció total de la conca conjunta d'Aragó i Catalunya. Després d'aquesta data, la producció va disminuir ràpidament.

L'empresa que més activament ha participat en les explotacions mineres d'aquesta conca és "La Carbonífera del Ebro", que al 1880 disposava de quatre concessions en els termes municipals de Serós i Almatret, i de trenta-cinc al 1940 (Closas, 1948).

Actualment s'exploten 8 nivells entre 0.4 i 1 m de potència. La producció és de l'ordre de les 150.000 tones que en bona part abasteix la central tèrmica d'Escatrón (Cabrera, 1992).

### 6.2 SITUACIÓ GEOLÒGICA

La conca de Mequinensa s'inscriu dins del complex sistema lacustre de Los Monegros (Oligocè superior) al sud-est de la conca de l'Ebre (**figura 1a**).

La conca de l'Ebre va perdre el seu caràcter marí a partir de l'Eocè superior (Priabonià 39-36 milions d'anys) i probablement esdevení una conca endorreica amb un desenvolupament important dels sistemes al·luvials i lacustres. Les potents formacions carbonàtiques i evaporítiques del Mesozoic i del Paleogen inferior properes als Pirineus, la Serralada Costanera Catalana i a la zona d'Enllaç van contribuir de forma significativa en els aportos de les àrees de sedimentació. Durant els 10 milions d'anys, entre el Priabonià superior i l'Oligocè inferior, s'acumulà una gran varietat de fàcies d'origen al·luvial i lacustre.

El cicle de sedimentació es caracteritza per potents seqüències terrígenes, carbonàtiques i evaporítiques. Les terrígenes es dipositaren fonamentalment en els grans sistemes

al.luvials procedents de les marges de la conca amb activitat tectònica, la resta de seqüències s'acumulen en grans sistemes lacustres de característiques variables.

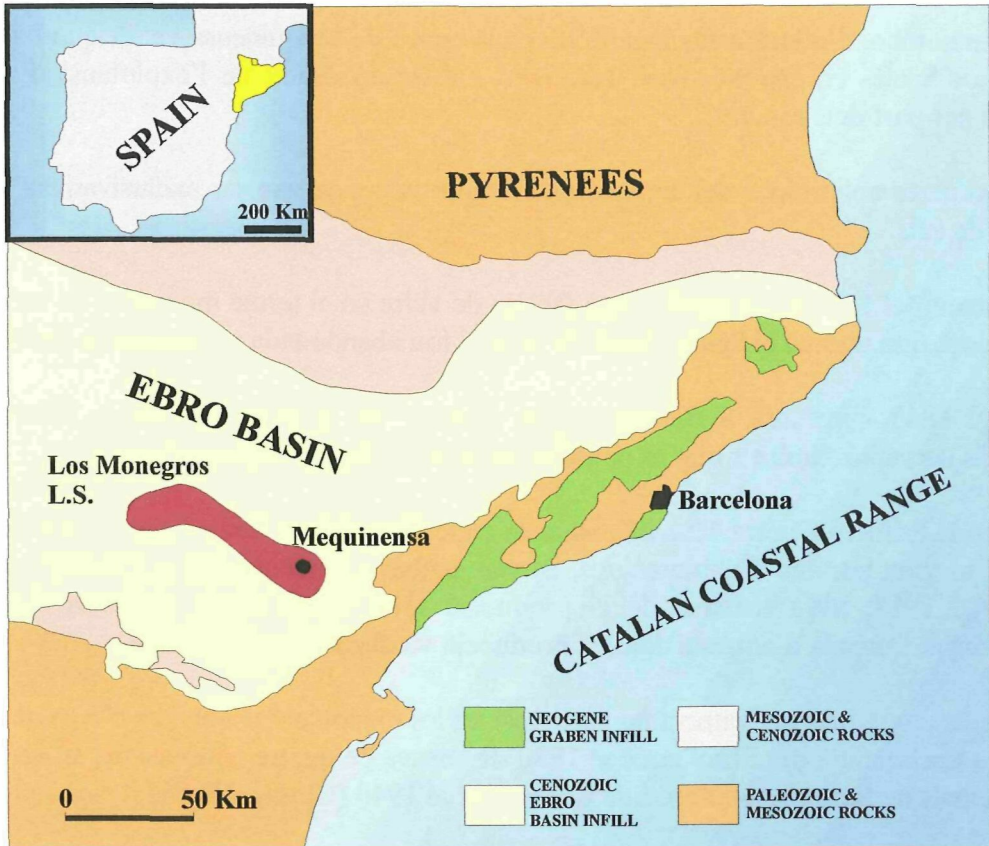


Figura 1a: Situació geològica de la conca de l'Ebre (Querol *et al.*, 1996).

Des de finals de l'Eocè fins a l'Oligocè superior, al sector oriental de la conca de l'Ebre es van formar diferents sistemes lacustres associats a complexos sistemes al.luvials pirinencs i ibèrics. Els paràmetres que permeten distingir aquests sistemes lacustres són l'antiguitat, les fàcies dominants i la localització dels diferents depocentres (Anadón *et al.*, 1989b). Els dipòsits lacustres són variables, però, es poden observar diferents grups: les lutites i les arenites, les calcàries i els guixos, i finalment, els dipòsits de carbó.

L'estadi oligocènic superior està format per les seqüències carbonàtiques del sistema lacustre de Los Monegros amb intercalacions de nivells de carbó que s'han explotat a Mequinensa.

L'evolució seqüencial es pot explicar per l'activitat tectònica que afectà els marges de la conca. Les etapes associades a una major activitat correspondrien a la implantació i desenvolupament de cada centre lacustre i les etapes amb menys intensitat tectònica es correlacionarien amb la retracció dels sistemes lacustres, així com al desenvolupament de les progradacions al.luvials.



Els centres lacustres es van desplaçar des del NE cap al SO com a conseqüència de l'evolució tectònica-sedimentària de la conca. Les primeres seqüències deposicionals es van formar al llarg d'un període comprés entre 1.5 i 2 milions d'anys durant el qual es desenvoluparen les successives etapes d'activitat dels mantells sud-pirinencs.

D'altra banda, els aports pirinencs van ser més importants que els procedents dels aports al.luvials dels Catalànids i de la Serralada Costanera Catalana, malgrat la proximitat d'aquests al sistema lacustre de Los Monegros.

Les condicions paleoclimàtiques del sector oriental de la conca de l'Ebre van ser predominantment càlides, esdevenint tropicals-subtropicals durant els trànsits Eocè-Oligocè i Oligocè-Miocè, encara que poc accentuat des del Priabonià terminal al principi del Miocè. Aquests canvis van ser globals (Parrish *et al.*, 1982), tal i com ho reflecteix el registre palinològic entre l'Eocè superior i el Miocè que mostra canvis en la vegetació (Solé de Porta i Porta, 1979) relacionats amb un període de refredament.

L'evolució vertical dels sistemes lacustres des de les seqüències amb predomini d'evaporites fins al domini dels carbonats, es deu als canvis climàtics globals que podrien haver modificat el règim de precipitacions, provocant la dilució de les aigües dels sistemes. El registre paleontològic i les eventuais fàcies evaporítiques, apunta que les aigües van ser des de dolces a salines (Anadón *et al.*, 1989b).

La conca de Mequinensa pertany al sistema lacustre de Los Monegros (Oligocè superior, **figura 1b**). A la part central d'aquest sistema s'acumularen dipòsits de fins a 600 m de carbonats lacustres alternats amb lutites i arenites (Calcàries de Mequinensa).

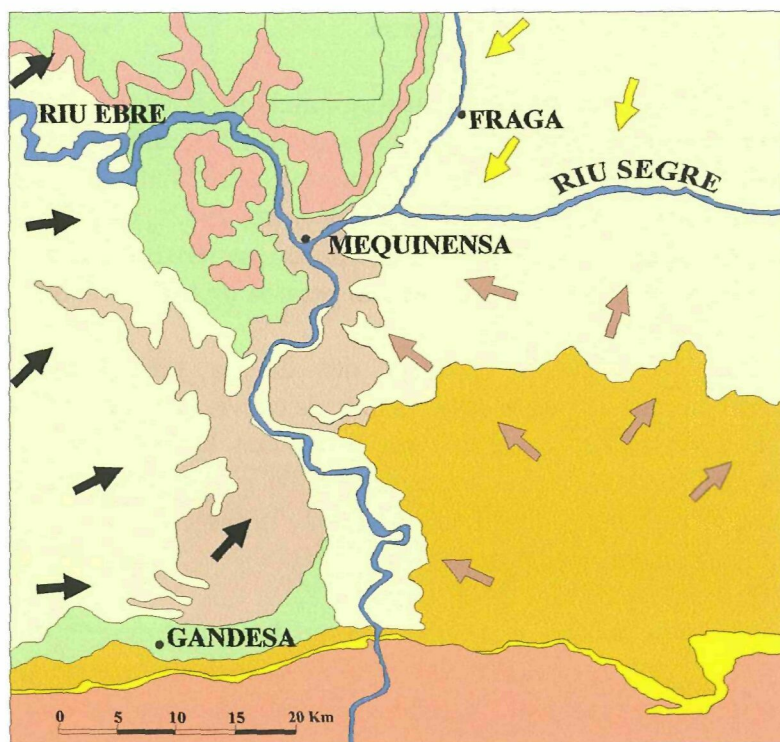
En aquests dipòsits s'intercalen, de forma subordinada, dipòsits evaporítics i de lignit. Les successions lacustres són substituïdes verticalment i lateralment per unitats fluvio-lacustres (Lutites i Calcàries de la Granja d'Escarp) i fluvials.

Les fàcies carbonatades d'origen lacustre són variables (Cabrera, 1983; Cabrera *et al.*, 1985) i es caracteritzen per presentar una ordenació seqüencial de rang menor. Els carbonats assoleixen un gruix de l'ordre del decímetre i contenen nombroses litofàcies definides per una coloració terrosa o grisenca fosca, per una textura laminada o massiva, pel tipus de bioclastes siguin ostràcodes, gasteròpodes o provinents de restes de carofícies, i per caràcters diagenètics primerencs com és el cas dels nòduls d'anhidrita, la bretxificació o el pseudomicrocarst.

Aquest tipus de litofàcies està format per seqüències de somerització amb abundants recurrències que posen de manifest la pèrdua de profunditat de les àrees palustres (Cabrera, 1983). En els trams superiors de les unitats de Mequinensa i de la Granja d'Escarp es van formar fàcies carbonatades d'origen palustre afectades pel procés d'emersió. Aquest procés és paral.lel a l'escassetesa de nivells de carbó que, per contra, són més abundants en els nivells inferiors d'aquestes unitats (Cabrera i Sáez, 1987).

Com a resultat de la coexistència dels medis lacustres i de les zones al.luvials terminals, també es van formar seqüències de progradació i retrogradació terrígena de rang menor. Així mateix, en les zones lacustres marginals de la unitat s'observen sistemes de petits

lòbuls terminals de caràcter microdeltaic (Cabrera, 1983; Cabrera *et al.*, 1985). Els nivells sorrencs de canals i lòbuls terminals presenten una dolomitització intensa, que probablement s'associa a uns estadis de diagènesi primerenca per la barreja d'aigües meteòriques (Peterson, 1988; Peterson i Cabrera, 1989).



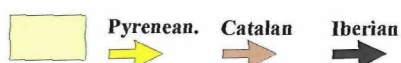
**CARBONATE DOMINATED LACUSTRINE UNITS**



**MUDSTONE DOM. TERMINAL MUD FLAT UNITS**



**MUDSTONE AND SANDSTONES. FLUVIAL FACIES. PALEOCURRENT TRENDS**



**CONGLOMERATES, CONGLOMERATIC SANDY FLUVIAL SEQUENCES PROXIMAL TO MIDDLE ALLUVIAL FAN UNITS**



**EARLY CENOZOIC      PRECENOZOIC SUBSTRATUM**



**Figura 1b:** Situació geològica de la conca de Mequinensa (Querol *et al.*, 1996).



El sistema lacustre probablement va assolir els 2000 Km<sup>2</sup> de superfície durant les etapes de màxima expansió i durant les etapes de retracció va quedar reduït a només uns centenars de Km<sup>2</sup>. Els estudis estratigràfics, sedimentològics i petrogràfics indiquen que el sistema lacustre era d'aigües somes, amb fondàries inferiors als 10 metres i que possibilitava l'existència d'un nivell freàtic permanent.

Les làmines d'aigua més perenne del sector de Mequinensa van permetre la formació de dipòsits límnics de carbó molt rics en sofre, associats als carbonats lacustres. Al voltant de Mequinensa es troben capes molt fines de lignit i dipòsits abundants d'anhidrita nodular i de guix, que arriben a tenir alguns decímetres de gruix. Aquesta constitució pot indicar que les zones palustres més marginals experimentaren fluctuacions freqüents en el seu nivell i que es transformaren en zones terminals de sistemes al.luvials amb planes lutíques i evaporíques. La localització dels nivells de lignit en la part mitjana de les unitats principals del sistema, suggereix que es van dipositar en unes condicions de relativa estabilitat del nivell de l'aigua. Pràcticament no s'han trobat fàcies finament laminades de períodes d'estratificació permanent de la columna d'aigua.

El carbonat predominant en les unitats calcàries del sistema és la calcita amb un contingut baix de magnesi. La dolomita hi és minoritària o quasi absent, fins i tot quan hi ha processos evaporítics.

Les associacions de gasteròpodes límnics identificades en aquest sistema, indiquen el predomini d'aigües dolces o de baixa salinitat, tot i que van evolucionar a partir d'aigües meteòriques (Peterson, 1988; Peterson i Cabrera, 1989). No obstant això, la presència d'algunes formes de carofícies i de peixos adaptats als canvis de salinitat de les aigües (Cabrera i Gaudant, 1986), i d'evaporites en les zones marginals, indiquen la possibilitat de variacions de la hidroquímica de les aigües del sistema amb una tendència cap a l'increment de la força iònica en etapes evolutives posteriors. L'elevat grau de degradació de la matèria orgànica s'associa a una forta basicitat de les aigües del sistema (de las Heras *et al.*, 1990).

El moderat poder calorífic d'aquests carbons (3.500-5.500 Kcal Kg<sup>-1</sup>) va possibilitar la seva classificació entre lignit i carbons subbituminosos (Cabrera i Sáez, 1987). La mesura de la reflectància vitrinitica del carbó de Mequinensa a partir de la huminita va donar els valors de 0.24 a 0.29%. Segons aquest resultat, Querol *et al.* (1996) van classificar aquests carbons com a lignit. En canvi, els resultats de la reflectància vitrinitica obtinguts per Querol *et al.* (1996) a partir d'estudis de fluorescència (0.47-0.55%), indiquen que el carbó de Mequinensa es trobaria dins de la categoria de subbituminós A/B.

Els factors que contribueixen a determinar el contingut de sofre en un carbó són dos (Querol *et al.*, 1996): d'una banda, la composició dels sulfats en l'aigua del medi i, de l'altra, l'activitat dels bacteris sulfato-reductors.

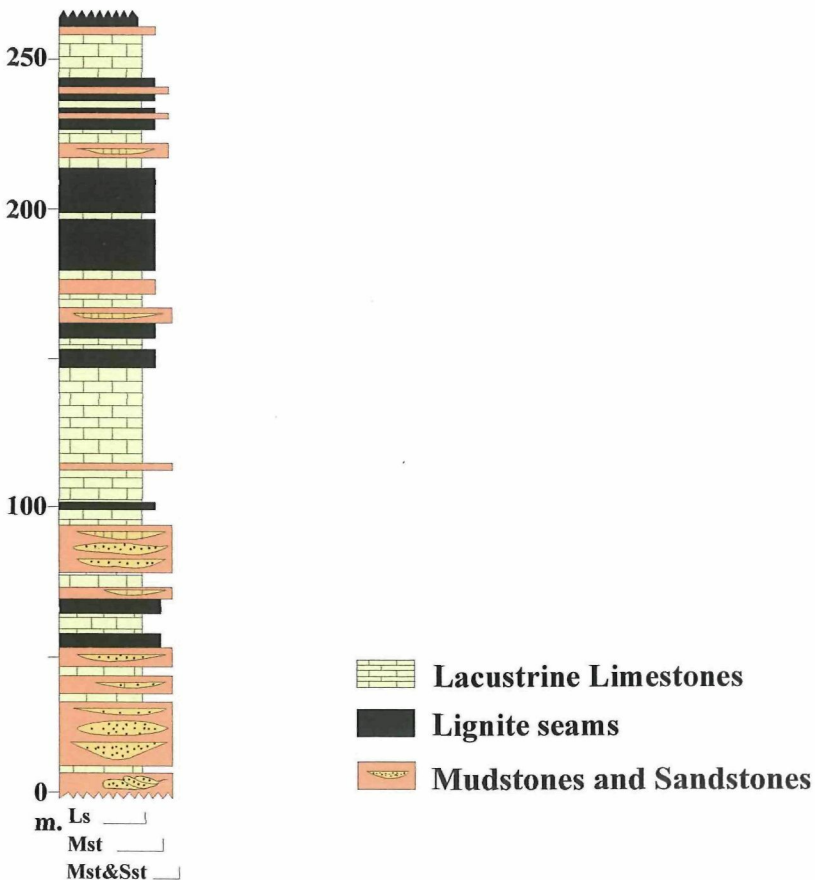
Els carbons amb un alt contingut en sofre poden incorporar aquest element en la matèria orgànica a través de processos singenètics (Casagrande, 1987). Això suposa la participació singenètica de fluids amb alt contingut de sulfats a través dels dipòsits de torba i la contribució dels bacteris sulfato-reductors. El sofre reciclat (Utrilla, 1989) a Mequinensa podria provenir de les evaporites del Triàsic i baix Lias, principalment

anhidrites, que són contemporànies del carbó dipositat durant el cicle Alpí (Querol *et al.*, 1991). Durant la formació de la torba, el medi deposicional és fortament reductor i de gran alcalinitat, tal com ho indica l'elevat contingut en sofre i en cendres del lignit (de las Heras *et al.*, 1990; Querol *et al.*, 1996).

Mequinensa és un exemple de l'extrema evolució diagenètica de la matèria orgànica degut als factors geològics que controlen la seva deposició.

### 6.3 ANÀLISI ELEMENTAL

Les mostres de Mequinensa seleccionades per aquest estudi són un **carbonat** i un **carbonat carbonós** associats al lignit de la mina El Pilar, explotada per Carbonífera del Ebro, situada al municipi de la Granja d'Escarp en la frontera amb l'Aragó. La **figura 2** il.lustra l'esquema de la columna estratigràfica de la conca de Mequinensa.



**Figura 2:** Columna estratigràfica de la mina El Pilar de la conca de Mequinensa (Querol *et al.*, 1996).



El lignit de l'Oligocè (30 Ma, aproximadament) es reconeix a les unitats SE de la conca de l'Ebre. La conca de Mequinensa està formada per sediments carbonatats en una zona lacustre oberta, propera a ambients salabrosos i fins i tot evaporítics del paleollac (Cabrera *et al.*, 1985; Cabrera i Sáez, 1987).

La **taula 1** recull el resultat de l'anàlisi elemental (%C, %S i S/C) i el percentatge en carbonat.

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 III-S** d'aquestes mostres.

**Taula 1:** Anàlisi elemental de les mostres de la conca de Mequinensa.

Mostra	%C	%S	S/C	%CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Carbonat carbonós	30.6	3.65	0.047	28.3
Carbonat	10.3	1.25	0.045	6.2

El quocient atòmic S/C (**taula 1**) s'ha calculat com el percentatge de sofre total, en forma de pirita i de matèria orgànica, i el carboni, ambdós dividits pel corresponent pes atòmic. Donat que la relació S/C és superior a 0.04 en les dues mostres, es pot afirmar que el querogen és de **tipus III-S** (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992).

## 6.4 ANÀLISI DE LA FRACCIÓ LIPÍDICA

### 6.4.1 HIDROCARBURS ACÍCLICS

#### 6.4.1.1 COMPOSTOS HIDROCARBONATS

##### ALCANS LINEALS

Els compostos majoritaris de la primera fracció de les mostres de Mequinensa són els hidrocarburs saturats. Els fragmentogrames de masses  $m/z$  85 dels alcans saturats es presenten en la **figura 3**. Així, es pot observar que el **carbonat** es caracteritza per una distribució bimodal formada pels homòlegs de  $C_{14}$  a  $C_{40}$ , amb predomini parell entre  $C_{18}$ - $C_{22}$  i senar de  $C_{23}$ - $C_{35}$ . Els alcans més abundants són  $C_{18}$  i  $C_{27}$ , essent majoritari l'heptacosà. La mostra de **carbonat carbonós** també presenta una distribució bimodal que comprèn els alcans de  $C_{10}$  a  $C_{39}$ , amb predomini senar de  $C_{25}$  a  $C_{37}$ , amb màxims a  $C_{15}$  i  $C_{31}$ . També en aquest cas, l'alca majoritari és l'homòleg de longitud de cadena més gran.

El perfil bimodal d'ambdues mostres suggereix que la matèria orgànica prové d'una barreja d'aports autòctons i al·lòctons. El predomini dels alcans de cadena llarga en aquestes mostres normalment s'hauria atribuït a un origen terrestre, propi principalment de plantes superiors (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). No obstant això, els estudis recents sobre algues posen de manifest la presència significativa d'alcans de cadena llarga en aquestes (Gelpi *et al.*, 1970; Volkman *et al.*, 1998). Per tant, donat que l'ambient deposicional de les mostres de Mequinensa era lacustre i que la presència d'algues era significativa (en base al gran nombre de compostos d'estructura esteroidal, especialment en la mostra de **carbonat carbonós**) no es podria descartar que els aports principals de les mostres de Mequinensa puguin ser d'origen algal (Nichols *et al.*, 1988; Viso *et al.*, 1993; Lichtfouse *et al.*, 1994; Colombo *et al.*, 1996, 1997).

Els aports minoritaris del **carbonat** apunten a un origen fonamentalment bacterià (Grimalt i Albaigés, 1987), mentre que els del **carbonat carbonós** probablement foren algals.

El predomini parell dels alcans de  $C_{18}$  a  $C_{22}$  del **carbonat** sembla ser propi d'aquest tipus de litologia (Behrens *et al.*, 1998), donat que aquests hidrocarburs es poden haver format per reducció dels corresponents àcids carboxílics en un ambient deposicional l'elevada anoxicitat (Behrens *et al.*, 1998).

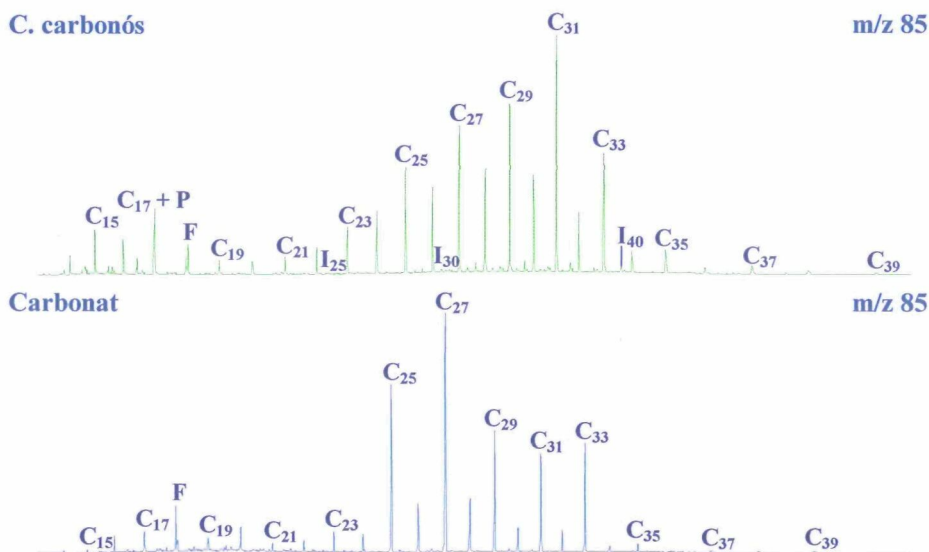
##### ALCANS RAMIFICATS

Els hidrocarburs ramificats *iso-/anteiso-* de  $C_{14}$  a  $C_{35}$  han estat identificats en les dues mostres, si bé són més significatius en el **carbonat carbonós**. 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 de Mequinensa indica que aquests hidrocarburs no es poden considerar biomarcadors específics del Precambrià (Klomp, 1986; Summons *et al.*, 1988a). La presència d'aquests compostos apunta a una contribució pròpia d'organismes procariotes (Teixidor, 1996).

Els *iso-* i *anteiso-*alcans han estat descrits en aports bacterians on els primers presenten un rang de C<sub>13</sub> a C<sub>19</sub> i, els últims, de C<sub>17</sub> a C<sub>18</sub> (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<sub>25</sub> a C<sub>31</sub> i un predomini senar (Tissot *et al.*, 1978).



**Figura 3:** Fragmentograma de masses de la primera fracció del **Carbonat carbonós** i del **Carbonat**. Els alcans lineals i els homòlegs d'estructura isoprenoide es representen amb els símbols C<sub>n</sub> i I<sub>n</sub>, respectivament, on n és el nombre d'àtoms de carboni, P és el pristà i F és el fità.

## ALCANS ISOPRENOIDES

El pristà i el fità són relativament abundants en totes dues mostres, especialment en el **carbonat carbonós** (figura 3). La relació pristà/fità és superior a la unitat en el **carbonat carbonós** (3.4) i inferior a aquest valor (0.6) en el **carbonat**. L'elevada relació pristà/fità del **carbonat carbonós** apunta a l'oxicitat de l'ambient deposicional, mentre el valor inferior a la unitat en el **carbonat** es correlaciona amb el caràcter anòxic del medi deposicional (Dydik *et al.*, 1978).



També es distingeixen petites quantitats dels hidrocarburs isoprenoides irregulars “cua-cua” de 25, 30, 35 i 40 àtom de carboni en la mostra de **carbonat carbonós**.

L'homòleg I<sub>25</sub> s'ha descrit en bacteris metanògens (Brassell *et al.*, 1981), halòfils (Waples *et al.*, 1974; Brassell *et al.*, 1981; ten Haven *et al.*, 1985) i termoacidòfils (Holzer *et al.*, 1979; Risatti *et al.*, 1984).

Els precursors biològics més importants dels isoprenoides de més de 20 àtoms de carboni són d'origen bacterià. Per exemple, els lípids dels arqueobacteris es caracteritzen per contenir estructures isoprenoides de 40 àtoms de carboni en forma de gliceril èter. Aquests compostos provenen de la unió cap-cap de dues cadenes de fità.

Els arqueobacteris (metanògens, termoacidòfils i halòfils) es poden trobar en ambients molt diferents. Els bacteris metanògens són els més freqüents, es troben fonamentalment en sediments anòxics per sota de la zona de sulfato-reducció. Aquests contenen els isoprenoides regulars de C<sub>18</sub> a C<sub>25</sub> i els irregulars d'unió “cua-cua” de C<sub>22</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>30</sub> (esqualè) i C<sub>40</sub> (licopà) (Brassell *et al.*, 1981; Risatti *et al.*, 1984; Rowland, 1990). D'aquests en destaquen els 20, 25 i 30 àtoms de carboni. Els isoprenoides C<sub>25</sub> i C<sub>40</sub> (licopà) han estat proposats com a biomarcadors dels bacteris metanògens (Brassell *et al.*, 1981).

Els bacteris halòfils contenen lípids d'estructura isoprenoide que inclouen el d'estructura irregular C<sub>30</sub> (esqualè) i, particularment, l'homòleg d'estructura regular 2,6,10,14,18-pentametileicosà de 25 àtoms de carboni. Aquest últim podria ser un biomarcador propi dels bacteris halòfils i haloalcòfils, així com de la hipersalinitat del medi (Waples *et al.*, 1974; Brassell *et al.*, 1981; ten Haven *et al.*, 1985). No obstant, la seva aplicació com a biomarcador és limitada donat que també ha estat identificat en bacteris termoacidòfils (Brassell *et al.*, 1981).

L'origen de l'isoprenoide de 35 àtoms de carboni no ha estat descrit en cap microorganisme ni tampoc en mostres geològiques.

## 6.4.2 HIDROCARBURS ALICÍCLICS

### ALQUILCICLOPENTANS

Els *n*-alquilciclopentans han estat identificats en ambdues mostres de Mequinensa. La distribució del **carbonat** la formen els homòlegs de C<sub>14</sub> a C<sub>36</sub>, sense predomini parell/senar, amb màxims a C<sub>18</sub> i C<sub>27</sub>, essent majoritari aquest últim. La mostra de **carbonat carbonós** comprèn els *n*-alquilciclopentans de C<sub>14</sub> a C<sub>36</sub>, sense predomini parell/senar i màxims entre C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub> i C<sub>31</sub>. La semblança observada entre els perfils dels ciclopentans i dels alcans suggereix un origen comú per aquests compostos. Els *n*-alquilciclopentans, semblantment als *n*-alquilciclohexans, es podrien formar per ciclació dels àcids carboxílics i posterior descarboxilació durant el procés de diagènesi.

Els *n*-alquilciclopentans de cadena curta (C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>) 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<sub>15</sub> a C<sub>26</sub> i màxim a C<sub>18</sub> (Metzger i Largeau, 1994).

Els homòlegs amb una distribució de C<sub>14</sub> a C<sub>24</sub>, de predomini parell i màxim a C<sub>18</sub> 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).

### ALQUILCICLOHEXANS

Els *n*-alquilciclohexans també han estat identificats en ambdues mostres. La distribució del **carbonat** comprèn els homòlegs de C<sub>14</sub> a C<sub>36</sub>, sense predomini parell/senar, amb màxims a C<sub>18</sub> i C<sub>27</sub>, essent majoritari el de vint-i-set àtoms de carboni. La mostra de **carbonat carbonós** comprèn els *n*-alquilciclopentans de C<sub>14</sub> a C<sub>36</sub>, sense predomini parell/senar i màxims a C<sub>15</sub> i C<sub>30</sub>. La semblança entre les distribucions dels alcans, els alquilciclopentans i els alquilciclohexans apunta a 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).

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 (De Rosa *et al.*, 1971; 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 dels bacteris i algues.

El primer mecanisme justificaria la presència dels *n*-alquilciclohexans de cadena senar (C<sub>14</sub> a C<sub>26</sub>) en els carbonats dolomititzats de la Formació Bois Madame de França (Kimmeridgià 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 *Gloeocapsomopha prisca* (Pancost *et al.*, 1997) posen de manifest la presència d'*n*-alquilciclohexans entre C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>, amb un màxim a C<sub>17</sub> 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  $C_{15}$  a  $C_{25}$  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 (Summons *et al.*, 1988a,b). La majoria d'ells, però, associats a un medi marí. En referència als alquilmetilciclohexans s'han descrit com a específics dels petrolis de l'Ordovicià i amb distribucions similars 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  $C_{17}$  a  $C_{27}$  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 ( $C_{13}$ - $C_{28}$ ) i els *n*-alquilmetilciclohexans ( $C_{18}$ - $C_{28}$ ) 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  $C_{12}$  a  $C_{25}$  amb un màxim a  $C_{14}$ ; els *n*-alquilmetilciclohexans de  $C_{13}$  a  $C_{27}$  i màxim a  $C_{19}$ ; els *n*-alquilciclopentans de  $C_{15}$  a  $C_{26}$  i màxim a  $C_{18}$ . Del segon grup destaquen els *n*-1-alquenilciclohexans de  $C_{14}$  a  $C_{21}$  i màxim a  $C_{15}$ , i els *n*-alquilciclohexans de  $C_{12}$  a  $C_{21}$  i màxim a  $C_{15}$ . Finalment, destaquen els *n*-alquilbenzens de  $C_{12}$  a  $C_{27}$  i màxim a  $C_{16}$ ; els *n*-alquilmetilbenzens de  $C_{13}$  a  $C_{26}$  i màxim a  $C_{18}$ ; els *n*-alquildimetilbenzens de  $C_{12}$  a  $C_{26}$  i màxim a  $C_{16}$  (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  $C_{14}$  a  $C_{23}$ , sense predomini parell/senar han estat identificats en unes dolomites argiloses de la Formació Tuanshanzi de la Xina (Pre-cambrià, 1700 milions d'anys; Peng *et al.*, 1998).