

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

Taula 2: Identificació dels pics del fragmentograma m/z 217.

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

6.4.5.2 ALQUILESTERANS

Les sèries homòlogues dels 3 β -metil- (m/z 231), 3 β -etil- (m/z 245) i 3 β -propilesterans (m/z 259) han estat identificats en la primera fracció de la mostra de **carbonat carbonós** (figura 26). En les distribucions d'aquests compostos generalment hi predominen els derivats de l'esterà de 27 àtoms de carboni.

Els precursors biològics dels 3 β -alquilesterans són desconeguts. Dahl *et al.* (1995) van proposar com a possibles precursors d'aquests els esterols on el grup alcohol del C-3 fos substituït per un sucre de cinc o sis àtoms de carboni, possiblement amb la contribució de bacteris. Aquesta hipòtesi es basà en el predomini dels 3 β -pentil o 3 β -hexilesterans en les distribucions dels 3 β -alquilesterans amb sofre i en l'elevat nombre d'enllaços C-S que aquests presentaven (Dahl *et al.*, 1992), indicant la polifuncionalització dels precursors originals (Schouten *et al.*, 1998). La identificació d'esterans amb un grup tiofè en el C-3 estaria d'acord amb aquesta hipòtesi (Schouten *et al.*, 1998). Encara que el mecanisme de biosíntesi dels 3 β -alquilesteroids no deixa de ser més que una hipòtesi, la biosíntesi dels hopanbacteripoliols, per addició de la ribosa al diplopterol (Rohmer *et al.*, 1989), constitueix una prova de la viabilitat del mecanisme proposat.

Els 3 β -alquilesterans amb un grup alquil entre C₁ i C₁₀ han descrits en petrolis i roques mare (Summons i Capon, 1991; Dahl *et al.*, 1992, 1995; M. Li *et al.*, 1999) i els homòlegs de C₁ a C₅ s'han trobat en materials geològics d'origen evaporític (Schaeffer, 1993; Schwark *et al.*, 1998).

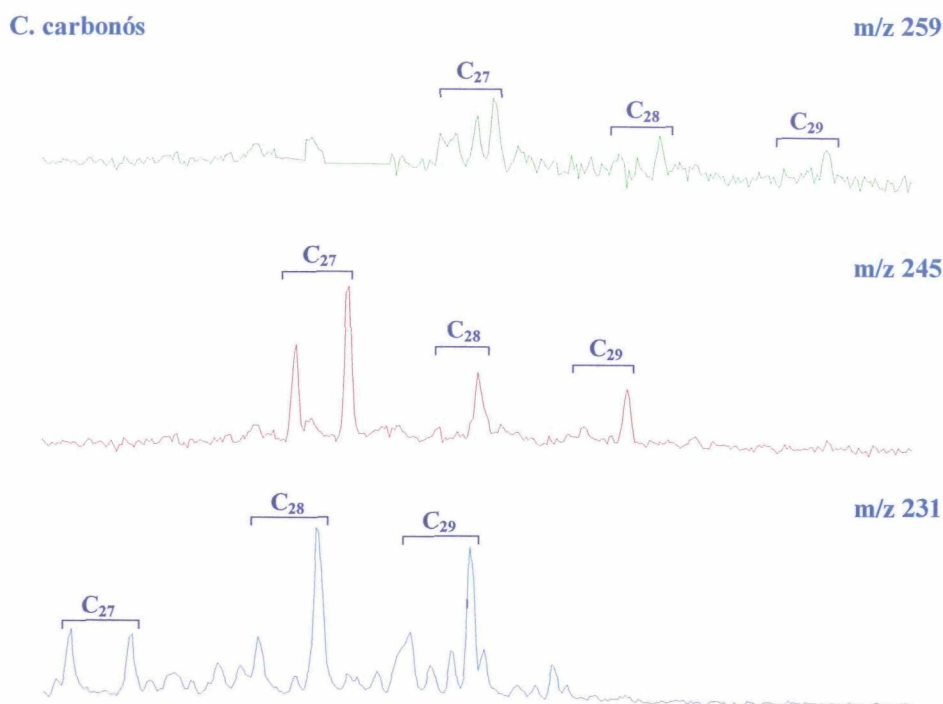


Figura 26: Fragmentogrames de masses dels 3 β -metil- (m/z 231), 3 β -etil- (m/z 145) i 3 β -propilsterans (m/z 259) de 27, 28 i 29 àtoms de carboni de la mostra de **carbonat carbonós**.

6.4.5.3 DIASTERENS

Els diasterens s'han trobat tant en el **carbonat carbonós** com en el **carbonat**, essent més abundants en la mostra de **carbonat** (figura 27). La distribució d'aquests esteroides es caracteritza pel predomini de l'homòleg C₂₈ en el **carbonat carbonós** i de C₂₉ en el **carbonat**.

La presència dels diasterens es pot associar a aportos siliciclàstics d'origen al·lòcton (Sieskind *et al.*, 1979) i el predomini de l'homòleg de 29 àtoms de carboni probablement es correlacioni amb l'abundància dels aportos terrestres i/o algals.

Els 13(17)-diasterens han estat identificats tant en sediments recents (Rubinstein *et al.*, 1975; Brassell, 1980; Brassell *et al.*, 1983) com en materials geològics antics (de las Heras, 1989; Gorchs, 1998; van Kaam-Peters *et al.*, 1999). Es creu que es formen per transposició dels metils de la posició 13 a la 14 i de la 10 a la 5, a través d'intermedis insaturats (de las Heras, 1989). Aquest reordenament és catalitzat pels centres superàcids dels materials argilosos, com és el cas de la montmorillonita (Sieskind *et al.*, 1979).

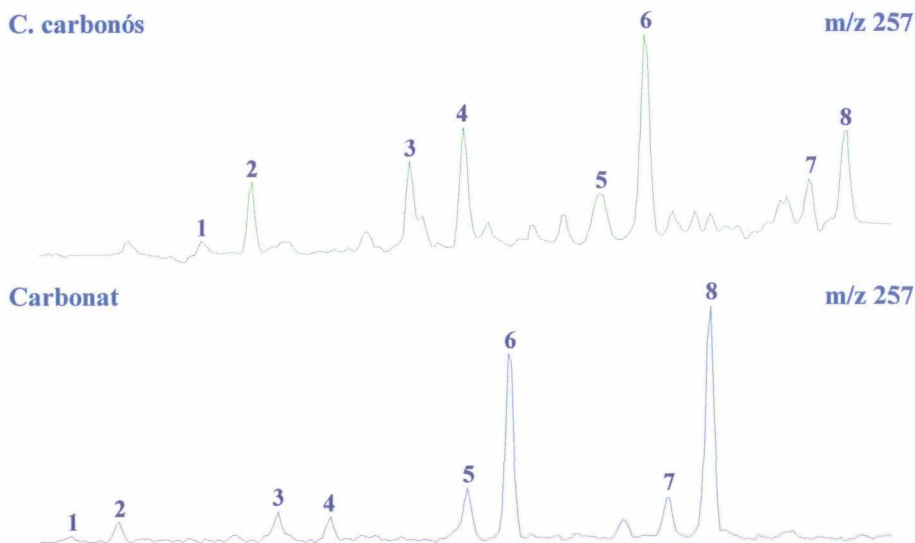
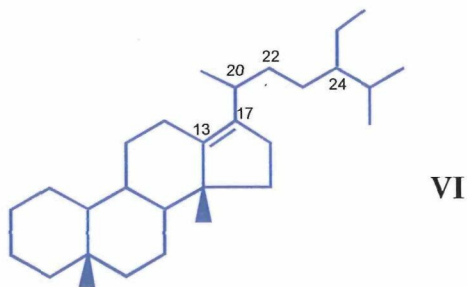


Figura 27: Fragmentograma de masses dels 13(17)-diasterens (m/z 257) de la mostra de **carbonat carbonós** i de **carbonat**. Els números corresponen als compostos següents: 10 β (H)-diacolest-13(17)-è (20S) (1), 10 α (H)-diacolest-13(17)-è (20R) (2), 10 β (H)-24-diacolest-13(17)-è (20R) (3), 10 α (H)-24-metildiacolest-13(17)-è (20S) (4), 10 β (H)-24-etildiacolest-13(17)-è (20S) (5), 10 α (H)-24-etildiacolest-13(17)-è (20S) (6), 10 β (H)-24-etildiacolest-13(17)-è (20R) (7) i 10 α (H)-24-etildiacolest-13(17)-è (20R) (8).

A la **figura 28** es mostra l'espectre de masses del 24-etil-13(17)-diacolestè (VI).



L'espectre de masses dels diasterens es caracteritza principalment pel pic base m/z 257, que es forma per la pèrdua de la cadena lateral, el trencament de l'enllaç C-20/C-22 (m/z 285) i el pic [M-15].

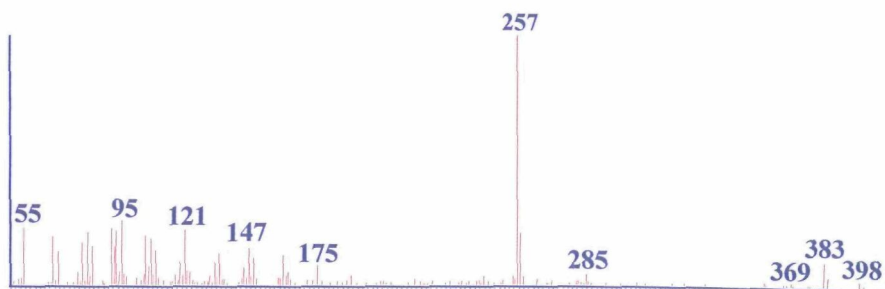


Figura 28: Espectre de masses del 24-etil-13(17)-diacolestè.

6.4.5.4 ESTEROIDES AROMÀTICS

ESTEROIDES MONOAROMÀTICS

Els esteroides monoaromàtics (anell C; m/z 253) de C_{27} a C_{29} han estat identificats tant en la mostra de **carbonat** com en la de **carbonat carbonós**. Aquests compostos deriven dels corresponents esterols que presenten un doble enllaç en la cadena lateral durant els primers estadis de la diagènesi (Teixidor, 1996). La distribució es caracteritza per la presència de dues sèries d'esteroides: els de tipus I i els de tipus II. Els primers presenten els metils a les posicions 10 i 17, mentre que els darrers els situen a les posicions 5 i 17, respectivament. El predomini de l'homòleg C_{29} en les mostres de Mequinensa es pot correlacionar amb aportos algal (Volkman *et al.*, 1998) i amb l'escassa maduresa de la matèria orgànica (Gorchs, 1998). Així mateix, l'abundància de l'isòmer $5\alpha(H)10\beta(CH_3)$ es podria associar amb un ambient deposicional carbonato-evaporític (Gorchs, 1998).

Els esteroides monoaromàtics han estat descrits en les salmorres de la conca Potàssica de Navarra (Eocè superior; Teixidor, 1996), petrolis, lignits i materials geològics antics i recents (Schaeffer, 1993; Gorchs, 1998; Schwark *et al.*, 1998).

Els espectres de masses dels esteroides monoaromàtics es caracteritzen pel pic base m/z 253, que prové de la pèrdua de la cadena lateral, el fragment m/z 143 i l'escassa intensitat del pic molecular.

ESTEROIDES TRIAROMÀTICS

Els hidrocarburs triaromàtics tan sols han estat identificats en la mostra de **carbonat carbonós** (figura 29), on destaquen les sèries homòlogues dels esteroides desmetilats (m/z 231) i la dels esteroides alquilats a la posició 2 i/o 3 de l'anell A: amb un metil (m/z 245), un etil (m/z 259) i un propil (m/z 273). En totes aquestes distribucions hi predominen els homòlegs amb un etil en la posició 24, indicant que els aportos principals foren d'origen probablement al.lòcton.

La presència dels esteroides aromàtics en la mostra de **carbonat carbonós** i l'absència d'aquests en la mostra de **carbonat** sembla indicar que la matèria orgànica del **carbonat carbonós** sigui més madura que la del **carbonat**.

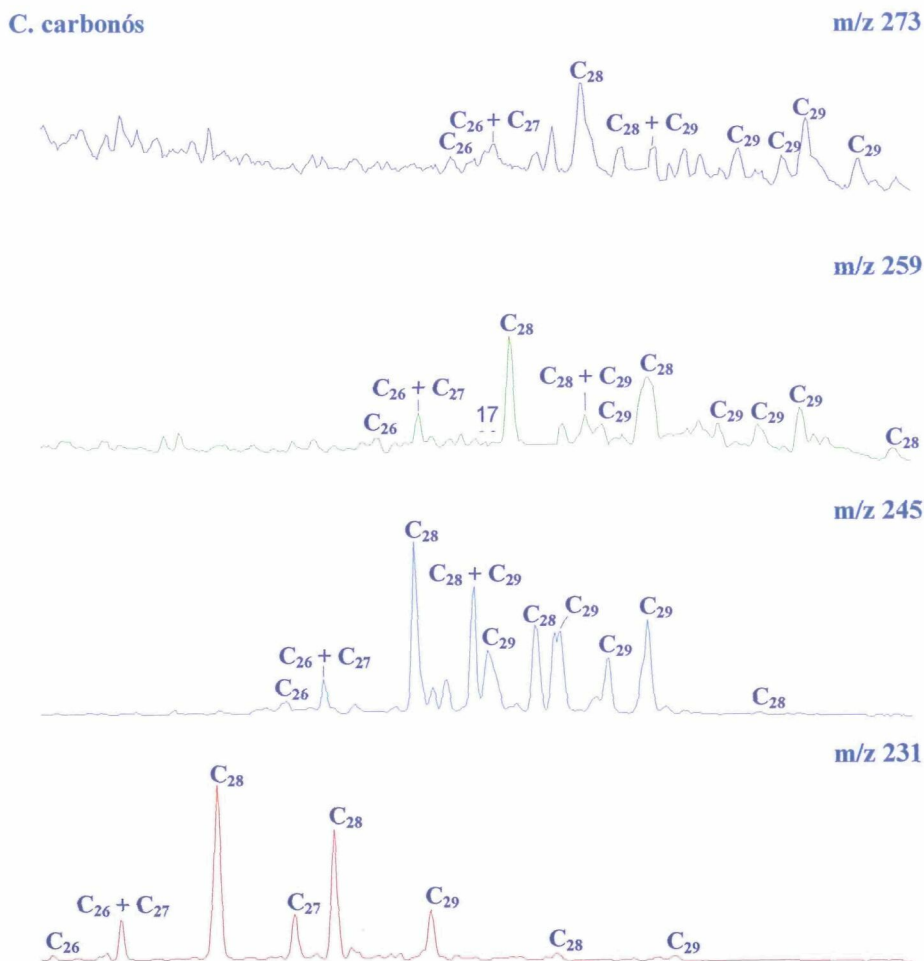


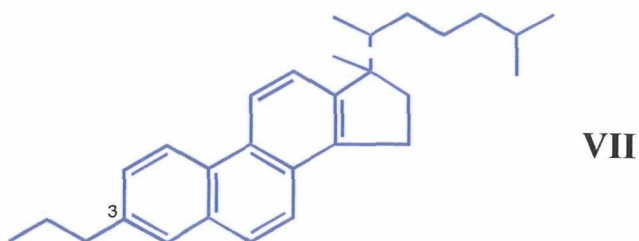
Figura 29: Fragmentograma dels esteroides triaromàtics 3-propil- (m/z 273), 3-etil- (m/z 259), 3-metil- (m/z 245) i desmetilats (m/z 231) identificats en la mostra de **carbonat carbonós**.

Els esteroides amb un radical a l'anell A provenen de l'aromatització dels homòlegs 3-alkilesterans.

Els esteroides aromàtics amb una cadena hidrocarbonada de C_1 a C_5 en la posició 3 han estat identificats en petrolis i roques mare del Pre-cambrià al Miocè (Dahl *et al.*, 1995).

Els esteroides triaromàtics han estat identificats en petrolis, lignits i altres materials geològics (Behrens *et al.*, 1998; Gorchs, 1998).

A la **figura 30** es mostren els espectres de masses dels esteroides triaromàtics: 3-propil- C_{27} (VII), 3-etil- C_{27} , 3-metil- C_{27} i 3-desmetil- C_{27} .



Els espectres de masses dels esteroides triaromàtics es caracteritzen pel pic base m/z ($231 + 14n$), que es forma per pèrdua de la cadena lateral i un pic molecular d'escassa intensitat, on n és el nombre d'àtoms de carboni del radical unit a l'anell A de l'esquelet esteroidal.

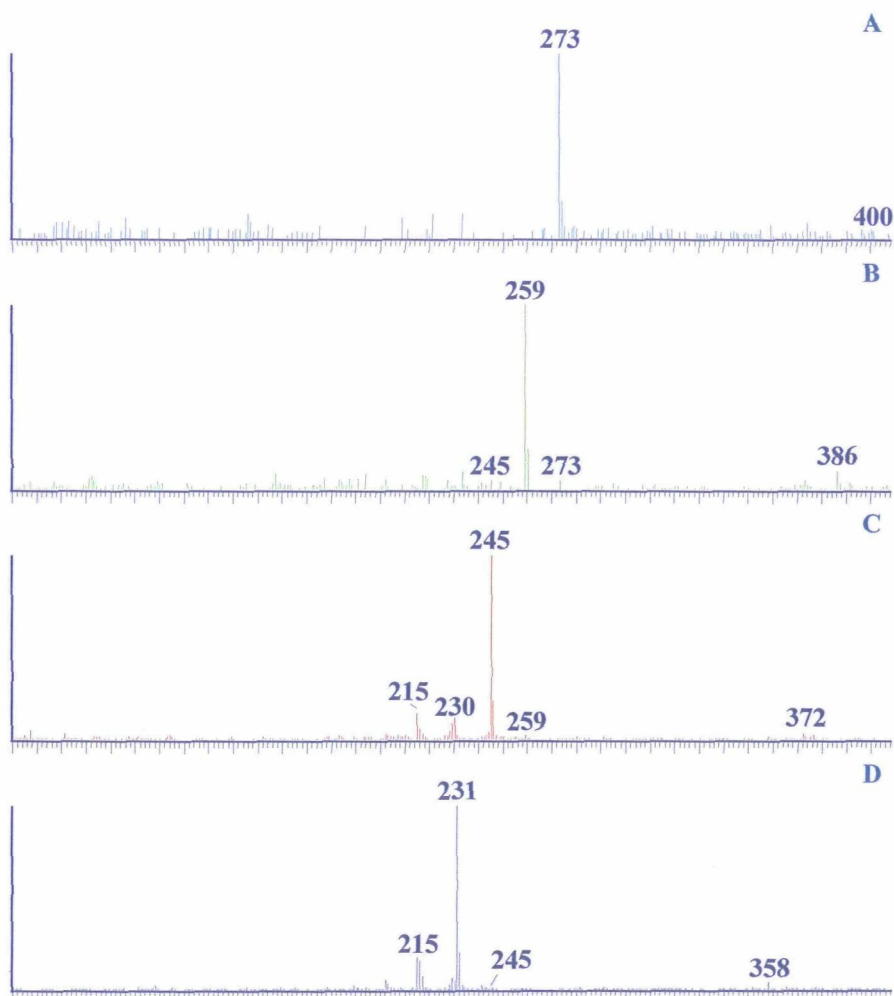


Figura 30: Espectres de masses del 3-propil- C_{27} (A), 3-etil- C_{27} (B), 3-metil- C_{27} (C) i 3-desmetil- C_{27} (D) esteroides triaromàtics identificats en la mostra de **carbonat carbonós**.

6.4.5.5 ESTEROIDES OXIGENATS

ESTANOLS I ESTEROLS

La sisena fracció destaca per la gran abundància dels estanols i esterols. A la **figura 31** es mostren els fragmentogrames de masses dels estanols i dels esterols (m/z 129 + 215). Com es pot observar, els estanols C_{29} són molt més abundants que els homòlegs C_{27} en el **carbonat**. El colesterol (C_{27}) és l'esteroides predominant en el **carbonat carbonós**, mentre que en el **carbonat** és el sitosterol (C_{29}).

Finalment, en la mostra de **carbonat** han estat identificats altres esteroides hidroxilats a partir dels seus espectres de masses (Brooks *et al.*, 1968). Es tracta d'una sèrie de compostos molt menys abundants que els darrers.

La semblança entre les distribucions dels Δ^5 -esterols i $5\alpha(H)$ -estanols (també observada amb els derivats amb una insaturació a Δ^{22}) és indicativa dels processos d'hidrogenació (Grimalt *et al.*, 1991b). Aquesta transformació es creu que transcorre a través de Δ^4 esten-3-ones (Robinson *et al.*, 1984b).

La distribució d'esterols i estanols de la **figura 31** és pròpia d'una barreja d'aports autòctons i al·lòctons (Volkman *et al.*, 1981, 1987). S'accepta que els esterols de C_{27} i C_{28} provenen majoritàriament d'organismes del fitoplàncton (Wakeham, 1989) mentre que els C_{29} s'assignen preferentment a plantes superiors, tot i que darrerament s'ha vist que aquests també hi abunden en les algues (Volkman *et al.*, 1998, 1999).

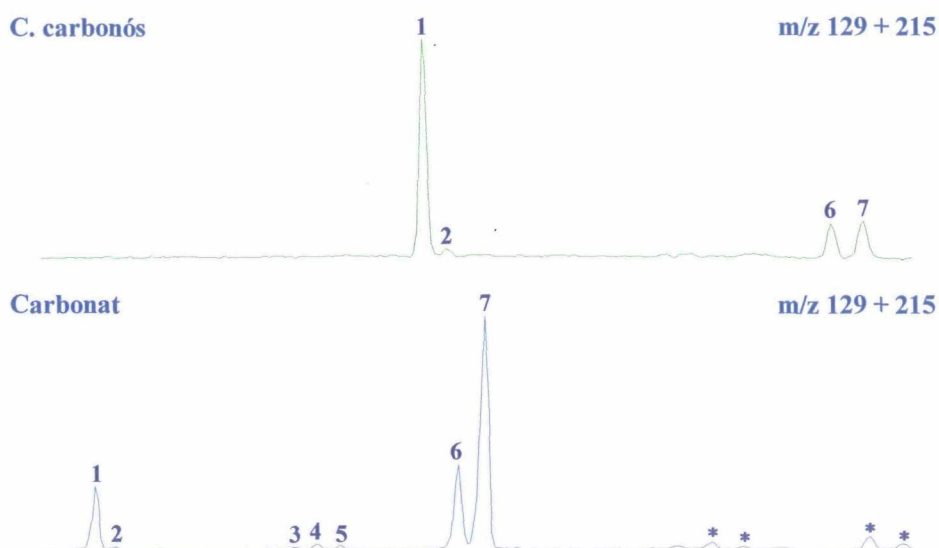


Figura 31: Fragmentogrames dels esterols i estanols de la mostra de **carbonat carbonós** i de **carbonat** (m/z 129 + 215). La numeració assignada a cada pic correspon als següents compostos: 5-colesten- 3β -ol (1), $5\alpha(H)$ -colestan- 3β -ol (2), 24-metil-5-colesten- 3β -ol (3), 24-metil- $5\alpha(H)$ -colestan- 3β -ol (4), 24-etil-5,22-colestadien- 3β -ol (5), 24-etil-5-colesten- 3β -ol (6) i 24-etil- $5\alpha(H)$ -colestan- 3β -ol (7). Els pics senyalats amb un asterisc probablement siguin poliols d'estructura esteroidal.

El colesterol és molt abundant en els sediments marins i el precursor més probable és el zooplàncton (Gagosian i Nigrelli, 1979; Gagosian *et al.*, 1980), els organismes del bentos i les microalgues (Nishimura i Koyama, 1977; Volkman, 1986).

Els estenols més abundants en plantes superiors són el 24-etil-5-colesten-3 β -ol (sitosterol) i el 24-etil-5,22-colestadien-3 β -ol (Huang i Meinschein, 1976; Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1987).

Aquests també poden provenir del fitoplàncton (Barrett *et al.*, 1995; Jaffé *et al.*, 1995), així, el 24-etil-5-colesten-3 β -ol és l'estenol majoritari a la diatomea *Asterionella glacialis* (Volkman, 1986), a la Primnesiofita *Pavlova lutheri* (Lin *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1990) i determinats flagel.lats (Nichols *et al.*, 1987).

Els estenols de C₂₉ s'han identificat en concentracions més petites en clorofites (Volkman, 1986) i en la diatomea *Thalassiosira* (Volkman i Hallegraeff, 1988) i, per primera vegada, es va trobar en algues vermelles d'origen marí (*Gracilaria edulis*) a la costa oriental de l'Índia (Das i Srinivas, 1992). Matsumoto *et al.* (1982) van identificar el 24-etilcolesterol com l'esterol dominant a les algues dels llacs salins de Victoria Land, Antàrtida i en les microalgues d'aigua dolça de la classe Eustigmatofites (Volkman *et al.*, 1999).

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

Els estanols es poden formar *in situ* en els sediments per hidrogenació bacteriana dels estenols i també poden provenir directament d'aports algals (Volkman *et al.*, 1990).

ESTANONES

Les dues mostres contenen l'estanona 24-etil-5 α (H)-3-colestanona, la presència de la qual es pot correlacionar amb aports terrestres i algals (Volkman *et al.*, 1998, 1999).

Les colestanones probablement són productes d'oxidació microbiana dels estanols (Gaskell i Eglinton, 1976), dels aports del fitoplàncton (Robinson *et al.*, 1984a) o intermedis de la transformació microbiana dels Δ^5 -esterols a 5 α (H)- i 5 β (H)-estanols (Mermoud *et al.*, 1984; Jaffé *et al.*, 1996b).

3 β -CARBOXIESTERANS

Els 3 β -carboxiesterans metilats han estat identificats únicament en la mostra de **carbonat carbonós (figura 32)**. L'homòleg C₂₇ de la sèrie $\alpha\alpha\alpha$ és el més abundant.

L'origen d'aquests compostos encara és desconegut ja que no han estat trobats en cap organisme biològic. No obstant això, s'han proposat tres hipòtesis per justificar-ne la seva presència:

Per metilació del carboni 3 de l'homòleg Δ^2 -esterè (els Δ^2 -esterens són àmpliament distribuïts en sediments recents) i posterior oxidació del grup metil (Dany *et al.*, 1990). Per incorporació bacteriana del grup carboxil en el carboni 3 de l'homòleg Δ^2 -esterè (Dany *et al.*, 1990).

Per incorporació bacteriana d'alquilpoliols en el carboni 3 per formar els "bacterioesterans", que per deshidratació posterior i subsegüent oxidació donarien lloc als 3-carboxialquilesterans. Aquesta hipòtesi permetria explicar tant les distribucions dels 3-carboxiesterans com la dels homòlegs esterans (Dahl *et al.*, 1992, 1995; Schaeffer, 1993).

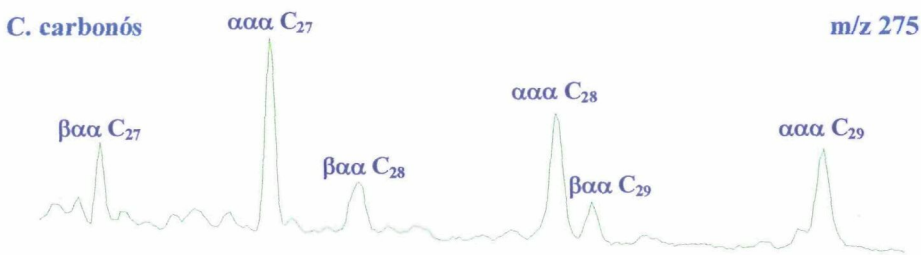
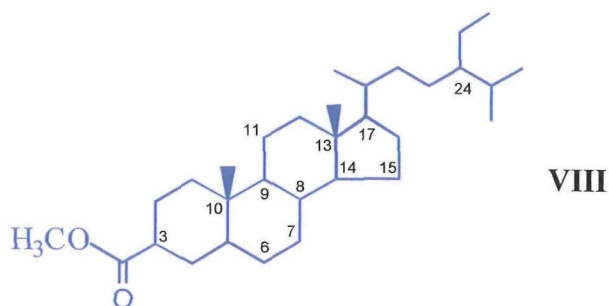


Figura 32: Fragmentograma de masses m/z 275 característic dels 3 β -carboxiesteroides identificats en la mostra de **carbonat carbonós**.

La important contribució algal (confirmada per la gran quantitat de compostos d'estructura esteroidal) trobada en la mostra de **carbonat carbonós** suggereix que tant els 3 β -carboxiesterans com els 3 β -alquilesterans provinquin d'organismes del fitoplàncton que viuen en condicions de salinitat normal (de l'ordre de 3.5%) més que no pas que puguin correspondre a biomarcadors característics d'ambients hipersalins. La major part d'autors que han descrit els 3 β -carboxiesterans, ho han fet en mostres geològiques d'origens diferents, però que tenen en comú la importància dels aports primaris d'origen algal (Schaeffer, 1993). Per aquesta raó, els 3 β -carboxiesterans han estat proposats com a biomarcadors més propis dels ambients deposicionals amb una forta contribució algal en lloc de ser específics d'ambients evaporítics (Schaeffer, 1993).

Els 3 β -carboxiesterans han estat trobats en materials geològics fosfatats de Timahdit (Marroc), en roques de la Formació Monterey (Califòrnia, U.S.A.), en margues carbonatades del Eocè-Oligocè de la conca de potassa (SE d'Alsàcia, França; Dany *et al.*, 1990), en materials geològics d'origen evaporític (Schaeffer, 1993), en roques d'origen lacustre riques en sofre procedents de Nördlinger Ries, Alemanya (Barakat i Rullkötter, 1995) i en hidrolitzats de querògens (Dahl *et al.*, 1995; Schouten *et al.*, 1998).

La **figura 33** mostra els espectres de masses del 3 β -carbometoxi-24-etil-5 α -colestà (VIII) i del 3 β -carbometoxi-5 α -colestà.



L'espectre de masses dels 3 β -carboxiesterans es caracteritza pel pic base m/z 275, que es forma pel trencament de l'enllaç C-13/C-17 i C-14/C-15, el fragment m/z 207, propi del trencament de l'enllaç C-9/C-11 i C-8/C-14, l'anell C i el pic $262 + 14n$, que resulta del trencament dels enllaços C-6/C-7 i C-9/C-10. Altres fragments són: el pic molecular i els de pèrdua d'un metil $[M-15]^+$, un metoxi $[M-31]^+$ i un grup $\text{CH}_3\text{OOC}-$ $[M-59]^+$ (Schaeffer, 1993).

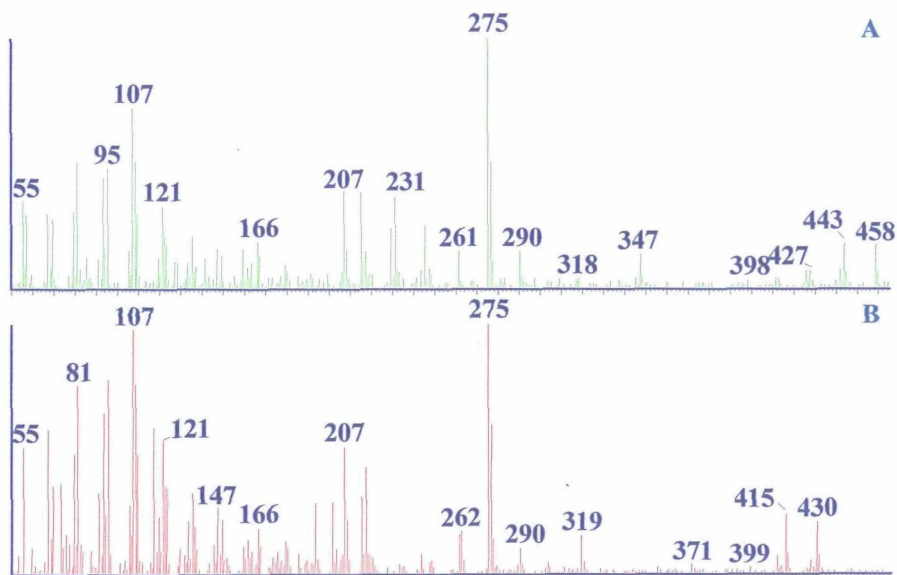


Figura 33: Espectres de masses del 3 β -carbometoxi-24-etil-5 α -colestà (A) i del 3 β -carbometoxi-5 α -colestà (B).

6.4.6 HOPANOIDES

6.4.6.1 HOPANS

Les distribucions dels homòlegs amb esquelet hopanoide són molt semblants en les dues mostres, essent més abundants en la mostra de **carbonat**. A la **figura 34** es presenten les distribucions representatives dels hopans mitjançant el fragmentograma m/z 191. La distribució està formada pels derivats: Ts, Tm, $\alpha\beta C_{29}$, $\alpha\beta C_{30}$ - $\alpha\beta C_{35}$, essent l'homòleg $\alpha\beta C_{30}$ el més abundant (**taula 3**).

La relació de l'hopà $\alpha\beta C_{29}$ sobre l'hopà $\alpha\beta C_{30}$ és inferior a la unitat en ambdues mostres. El predomini de l'hopà $\alpha\beta C_{30}$ sobre el de vint-i-nou àtoms de carboni és propi de litologies clàstiques (ten Haven *et al.*, 1986).

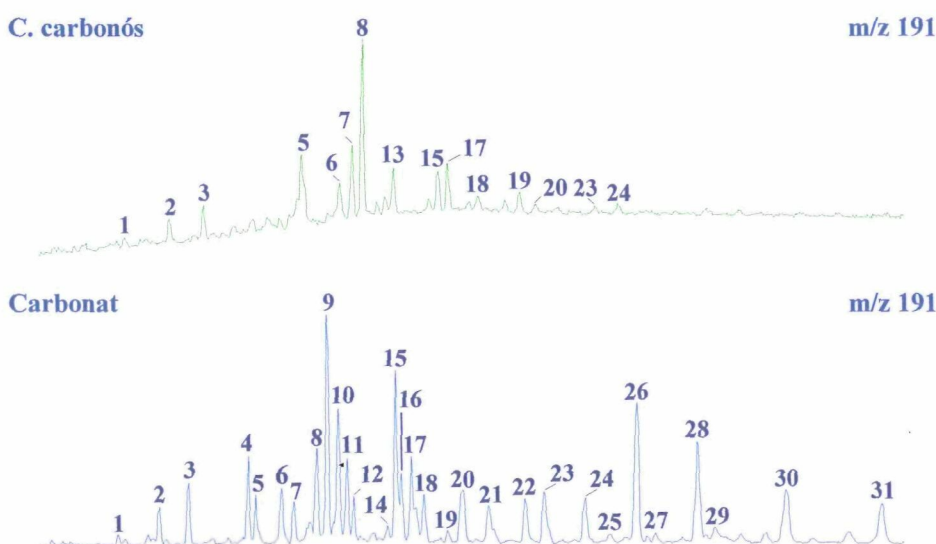


Figura 34: Fragmentogrames de masses m/z 191 característic dels hidrocarburs d'estructura hopanoide de les mostres de **carbonat carbonós** i de **carbonat**. Els pics numerats corresponen als compostos de la **taula 3**.

Els compostos hopanoides es troben àmpliament distribuïts en mostres geològiques, constitueixen un dels grups de biomarcadors més importants en els estudis de geoquímica orgànica (Ourisson *et al.*, 1979). Aquests triterpenoides es troben preferentment a les membranes dels bacteris procariotes i provenen de la ciclació de l'esqualè (Ourisson i Albrecht, 1992; Ourisson i Rohmer, 1992). Els hopans es presenten en mostres geològiques: sediments, roques i petrolis, en forma de mesclades d'estereoisòmers. Els organismes vius sintetitzen els hopans amb configuració $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ i els homòlegs amb més de 30 àtoms de carboni, a més a més, disposen d'un centre quiral amb configuració R a l'àtom de carboni número 22. Durant el procés de diagènesi, aquesta configuració evoluciona a d'altres de més estables. Aquest fet s'ha fet

servir per tal d'avaluar el grau de maduresa dels sediments (Mackenzie *et al.*, 1980; Rullkötter i Marzi, 1988; van Graas, 1990; Jones i Philp, 1990; Waples i Machihara, 1990; Peters i Moldowan, 1991).

Taula 3: Identificació dels hopans, hopens i metilhopens.

| Nº de pic | Nom del compost |
|-----------|---|
| 1 | 22,29,30-18 α (H)-trisorhopà |
| 2 | 22,29,30-17 α (H)-trisorhopà |
| 3 | 22,29,30-17 β (H)-trisorhopà |
| 4 | 13(18)-norhopè |
| 5 | 17 α (H),21 β (H)-norhopà |
| 6 | 17(21)-hopè + 2-metil-17(21)-hopè |
| 7 | 30-17 β (H),21 α (H)-norhopà |
| 8 | 17 α (H),21 β (H)-hopà |
| 9 | 13(18)-neohopè |
| 10 | 13-metil-17 β ,21 β (H)-17(21)-hopè |
| 11 | 17(21)-homohopè + 2-metil-17(21)-homohopè |
| 12 | 17(21)-homohopè + 2-metil-17(21)-homohopè |
| 13 | 17 β (H),21 α (H)-hopà |
| 14 | 2-gammacerè |
| 15 | 17(21)-bishomohopè + 2-metil-17(21)-bishomohopè + 17 α (H), 21 β (H)-homohopà |
| 16 | gammacerà |
| 17 | 17(21)-bishomohopè + 2-metil-17(21)-bishomohopè + 17 α (H), 21 β (H)-homohopà |
| 18 | 17 β (H),21 α (H)-homohopà |
| 19 | 17 α (H),21 β (H)-bishomohopà |
| 20 | 17(21)-trishomohopè + 2-metil-17(21)-trishomohopè + 17 α (H), 21 β (H)-bishomohopà |
| 21 | 17(21)-trishomohopè + 2-metil-17(21)-trishomohopè |
| 22 | 17 β (H),21 β (H)-homohopà |
| 23 | 17 α (H),21 β (H)-trishomohopà + 17(21)-tetraquishomohopè + 2- metil-17(21)-tetraquishomohopè |
| 24 | 17 α (H),21 β (H)-trishomohopà + 17(21)-tetraquishomohopè + 2- metil-17(21)-tetraquishomohopè |
| 25 | 17 β (H),21 β (H)-bishomohopà |
| 26 | 17(21)-pentaquishomohopè + 2-metil-17(21)-pentaquishomohopè |
| 27 | 20,32-ciclo-(32-propil)-17 α (H)-20,22,31-bishomohopatriè |
| 28 | 17(21)-pentaquishomohopè |
| 29 | 20,32-ciclo-(32-metil)-17 α (H)-20,22,31-trishomohopatriè |
| 30 | 20,32-ciclo-(32-etil)-17 α (H)-20,22,31-tetraquishomohopatriè |
| 31 | 20,32-ciclo-(32-propil)-17 α (H)-20,22,31-pentaquishomohopatriè |

6.4.6.2 HOPENS

Els hopens han estat identificats tan sols en la mostra de **carbonat** on són relativament abundants. A la **figura 34** es presenta el fragmentograma de masses m/z 191 on hi apareixen els 17(21)-hopens. Com es pot observar en la figura, la distribució comprèn els homòlegs de C_{30} a C_{35} , essent aquest últim el més abundant. La presència dels 17(21)-hopens amb màxim a l'homòleg de 35 àtoms de carboni s'ha correlacionat amb la hipersalinitat de l'ambient deposicional (de las Heras *et al.*, 1997).

El predomini dels 17(21)-homohopens normalment s'associa a ambients hipersalins (ten Haven, 1986), si bé excepcionalment també han estat identificats en altres ambients deposicionals (McEvoy i Giger, 1986). L'abundància dels hopens en el **carbonat** confirma la immaduresa d'aquesta mostra (Schwark *et al.*, 1998).

L'anàlisi estructural de la majoria dels hopens ha estat realitzat per Ensminger (1974) i van Dorsselaer (1974). Els hopens descrits en les mostres sedimentàries provenen de dues sèries de diagènesi; la primera és pròpia de sediments recents i es forma a partir del diploptè o 17 β (H)-22(29)-hopè, que, per una sèrie de transposicions, dóna lloc al 21(22)-hopè. Després, el doble enllaç s'isomeritza a la posició 17(21), 13(18) i, finalment, a la 12(13) (Grimalt, 1983). A partir d'aquest darrer estadi comença l'aromatització del cicles.

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

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

A banda de l'aportació directa del 17(21)-hopè al sediment (Brassell *et al.*, 1980), també es pot formar per diagènesi a partir del 22(29)-hopè, el qual, al seu torn, pot provenir del diplopterol (Ourisson *et al.*, 1979).

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

Els hopens de 30 a 35 àtoms de carboni han estat identificats en materials geològics d'origen lacustre (Kimble *et al.*, 1974; Goossens *et al.*, 1986; McEvoy i Giger, 1986; ten Haven, 1986; de las Heras, 1989; Hofmann *et al.*, 1992; Wolff *et al.*, 1992; Matsumoto *et al.*, 1993; Schaeffer, 1993; Yamamoto *et al.*, 1993; Otto *et al.*, 1994; Schwark *et al.*, 1995; de las Heras *et al.*, 1997; Köster *et al.*, 1997b), d'origen marí (ten Haven *et al.*, 1985, 1989; Köster *et al.*, 1993; Hoefs *et al.*, 1995b; van der Smissen *et al.*, 1995; Schwark *et al.*, 1998), en sediments recents d'origen lacustre (Grimalt *et al.*, 1991b), en sediments, en partícules en suspensió de sistemes deltaics (Grimalt, 1983; Peulvé *et al.*, 1993) i en lignits (Gorchs *et al.*, 1993; Gorchs, 1998).

6.4.6.3 METILHOPENS

La sèrie dels 2-metil-17(21)-hopens de C₃₁-C₃₆ (**figura 34**, fragmentograma m/z 191) també han estat identificats, en concentracions relativament petites, en la mostra de **carbonat**. Aquests presenten una distribució semblant als 17(21)-hopens, encara que amb la diferència d'un àtom de carboni. De las Heras (1989) va identificar per primera vegada aquests compostos en mostres geològiques, concretament en les pissarres bituminoses de la conca de Ribesalbes. Ten Haven *et al.* (1989) van trobar metilhopens

en roques antigues d'origen marí, Gorchs *et al.* (1993) i Gorchs (1998) els van descriure en el lignit de Mequinensa.

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

En la distribució dels 2-metil-17(21)-hopens es poden observar els isòmers 22R i 22S amb una intensitat molt semblant i un màxim a l'homòleg C₃₆.

L'origen d'aquests compostos probablement també sigui bacterià, donat que han estat atribuïts a bacteris metilòtrofs (McEvoy i Giger, 1986).

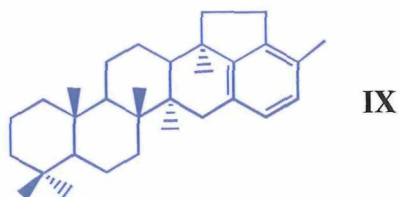
6.4.6.4 BENZOHOPANS

Els benzohopans s'han trobat tant en la mostra de **carbonat (figura 34)** com en la de **carbonat carbonós**. Les dues mostres presenten els homòlegs de C₃₂ a C₃₅ de la sèrie dels 20,32-ciclo-(32-alquil)-17 α (H)-20,22,31-bishomohopatris, amb màxim a C₃₄, en el **carbonat** i a C₃₂, en el **carbonat carbonós**. També apareix en el **carbonat carbonós** l'homòleg 4'-metilbenzo[16,17,21]-22,29,30-trinorhop-16-è (C₃₁). El predomini del benzohopà de 34 àtoms de carboni en la mostra de **carbonat** indica que l'ambient deposicional va ser evaporític (Gorchs, 1998).

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 de Mequinensa suggereix que la producció i preservació dels bacteriohopans fou significativa (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 i 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 sorrencs (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).

A la **figura 35** es presenta l'espectre de masses del 4'-metilbenzo[16,17,21]-22,29,30-trinorhop-16-è (IX).



IX

L'espectre de masses del 4'-metilbenzo[16,17,21]-22,29,30-trinorhop-16-è es caracteritza pel pic base m/z 197, que prové del trencament de l'anell C de l'esquelet hopanoide, també destaca el fragment parell m/z 158, que es forma per un procés retro-Diels-Alder del cycle aromàtic. Altres fragments significatius són: m/z 191, propi dels hopans, el pic molecular relativament intens m/z 418 i el fragment d'elevada intensitat que deriva d'aquest, per pèrdua d'un metil, m/z 403 (Schaeffer, 1993).

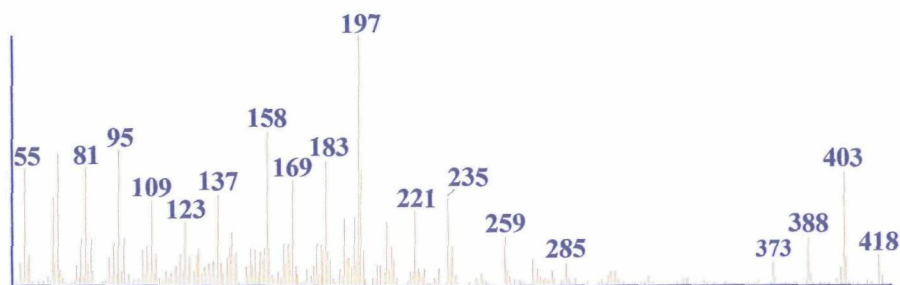


Figura 35: Espectre de masses del 4'-metilbenzo[16,17,21]-22,29,30-trinorhop-16-è.

6.4.6.5 HOPANOIDES OXIGENATS

Els hopanoides oxigenats són poc abundants. Cal destacar la presència dels esters metilats dels àcids hopanoics i una nova sèrie d'hopanones a la mostra de **carbonat**.

6.4.6.5.1 HOPENONES

17(21)-HOPEN-20-ONES

La sèrie homòloga de les hopanones s'ha identificat, de forma temptativa, a la cinquena fracció de la mostra de **carbonat** (figura 36). Aquesta sèrie es caracteritza per estar formada pels homòlegs de C_{30} - C_{35} , des del punt de vista estructural, disposen d'un doble enllaç a la posició 17(21) i un grup carbonil a l'àtom de carboni 20 (anell E).

La primera vegada que es van trobar aquests compostos va ser en unes roques sorrenques del Pleistocè procedents dels dipòsits de sofre de Be'eri, Israel (Perry Burhan

et al., 1995).

Els precursors d'aquestes hopenones probablement siguin els mateixos que les que contenen el grup carbonil a la cadena lateral. La diferència possiblement es degui al microorganisme que permet l'oxidació selectiva de la posició 20 de l'esquelet hopanoide.

L'espectre de masses de les 17(21)-hopen-20-ones es caracteritza per un pic base $152 + 14n$ que prové de la transposició de McLafferty del grup carbonil. Els valors d' n oscil·len entre zero, per a l'hopenona de 30 àtoms de carboni, i cinc, per a l'hopenona de 35 àtoms de carboni. El fragment m/z 191, provinent del trencament de l'anell C, l'ió corresponent a la massa molecular i el que prové d'aquest per pèrdua d'un metil. Altres fragments significatius menys abundants són el de pèrdua de la cadena lateral (m/z 381) i el fragment m/z $231 + 14n$.

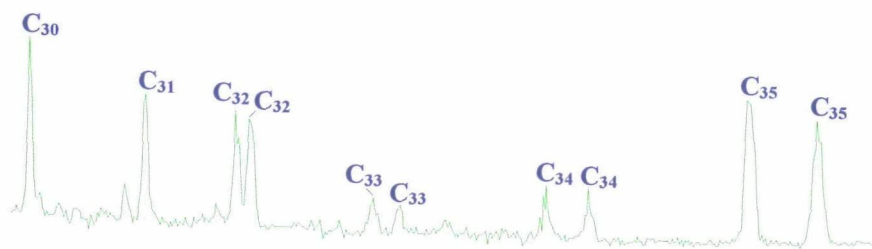


Figura 36: Fragmentogrames de masses m/z ($152+166+180+194+208+222$) de les 17(21)-hopen-20-ones de la mostra de **carbonat**.

6.4.6.5.2 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS HOPANOICS

ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS HOPANOICS DESMETILATS

Els àcids hopànics de C_{31} a C_{35} (màx C_{32}) han estat identificats a la mostra de **carbonat** (**figura 37**), en el **carbonat carbonós** només s'ha pogut trobar el derivat metilat de C_{31} a C_{33} (màx C_{32}). En ambdues mostres hi predominen els homòlegs de la sèrie $\alpha\beta$, indicant una moderada maduresa de la matèria orgànica (Waples i Machihara, 1990; Peters i Moldowan, 1991).

Els àcids hopànics identificats en els materials geològics es formen per diagènesi dels polihidroxibacteriòhopsans (Ourisson *et al.*, 1979; Rohmer i Ourisson, 1976a; Ourisson i Albrecht, 1992; Rohmer *et al.*, 1992), els quals s'han mostrat com els principals constituents d'eubacteris i d'algues blau-verdes (Rohmer i Ourisson, 1976a; Ourisson i Rohmer, 1992).

Aquests compostos han estat identificats en mostres geològiques marines, lacustres i en materials fòssils: pissarres bituminoses i carbons (van Dorsselaer, 1974; Dastillung, 1976; Simoneit, 1977; Boon *et al.*, 1978b; Cranwell, 1978, 1984; Quirk, 1978; Ourisson *et al.*, 1979; Hatcher *et al.*, 1982; Cardoso *et al.*, 1983; Chaffee *et al.*, 1986; ten Haven, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; de las Heras, 1989; Barakat i Yen, 1990; Grimalt i Albaigés, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b; Jaffé *et al.*, 1992, 1993, 1996a,b; Wolff *et al.*, 1992; Hormes i

Rullkötter, 1993; Schaeffer, 1993; Logan i Eglinton, 1994; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998; Huang *et al.*, 1995, 1996; Madureira *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Innes *et al.*, 1997; Yamamoto *et al.*, 1997). També han estat trobats en sòls (Ambles *et al.*, 1993), llots d'algues diatomees (Boon *et al.*, 1978b) i torbes (Quirk *et al.*, 1984; Gramberg *et al.*, 1995).

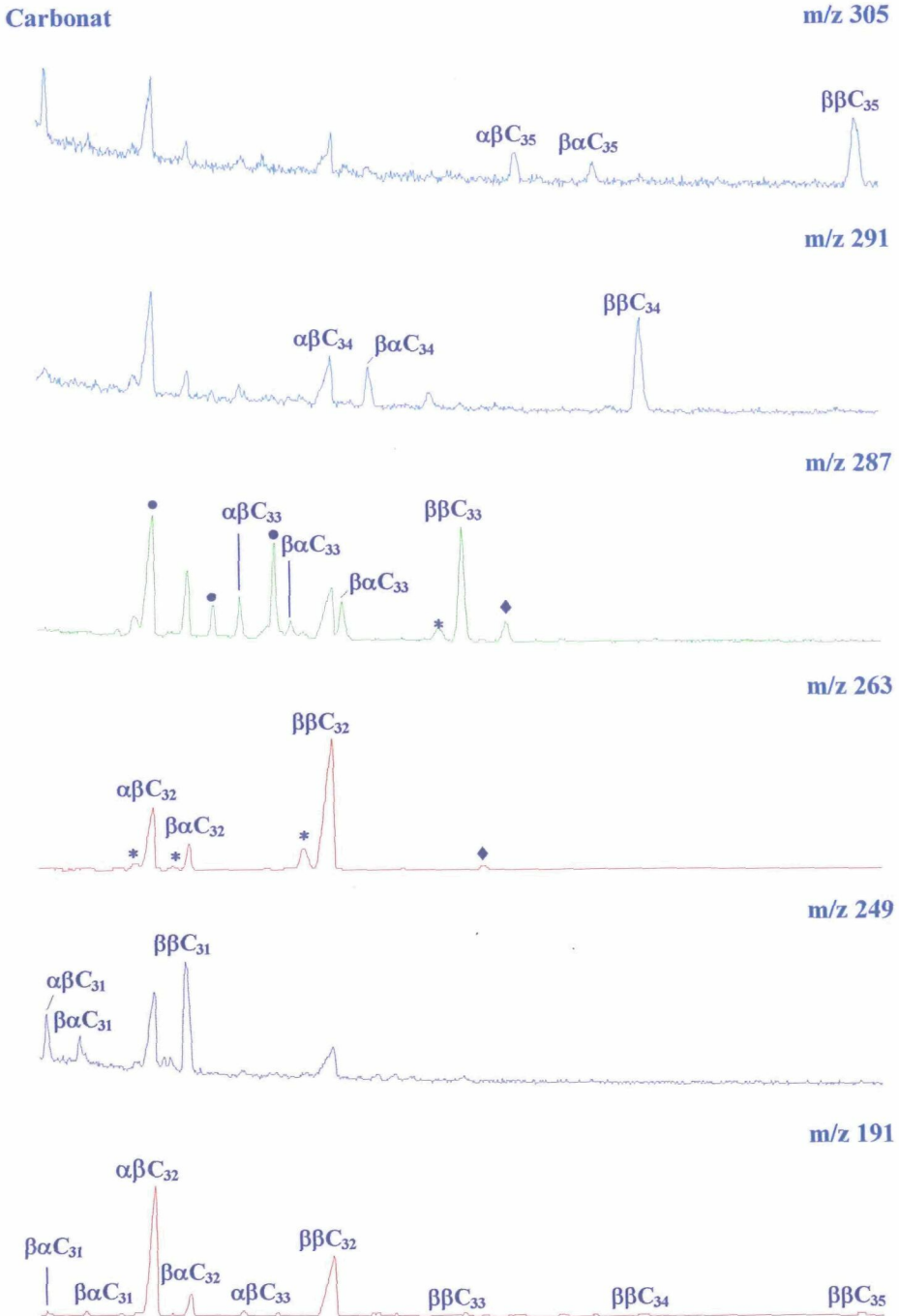


Figura 37: Fragmentogrames de masses m/z 305, 291, 277, 263, 249 i 191 corresponents als esters metílics dels àcids hopanoics, C_{35} , C_{34} , C_{33} , C_{32} i C_{31} de la mostra de **carbonat**. Els pics marcats amb un asterisc probablement siguin els 2-metilhomòlegs C_{32} i C_{33} , els que s'indiquen amb els símbols \blacklozenge possiblement corresponguin als 3-metil-derivats de la sèrie $\beta\beta$ de 32 i 33 àtoms de carboni i, finalment, els derivats senyalats amb el símbol \bullet són els 13-metilhopanoat de metil C_{32} .