

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

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

ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS 2/3-METILHOPANOICS

La mostra de **carbonat** presenta una barreja de derivats metilats dels àcids hopanoides amb un metil addicional situat a l'anell A (**figura 38**). La identificació d'aquests compostos s'ha fet a partir dels temps de retenció del cromatograma de masses (Summons i Jahnke, 1990) i dels espectres de masses. La primera sèrie es caracteritza per presentar un grup metil a la posició 2 del cicle A de l'hopà i la formen els derivats $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ de C_{32} i C_{33} .

A la segona sèrie, el grup metil es troba a la posició 3 de l'anell A i també està formada pels homòlegs $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ de C_{32} i C_{33} .

La identificació dels homòlegs amb un metil addicional a la posició 2 en el **carbonat** és característica d'aquest tipus de litologia (Summons i Jahnke, 1990). La presència d'aquests compostos s'associa a ambients deposicionals evaporítics (Summons i Jahnke, 1990; Schaeffer, 1993) i anòxics (Farrimond *et al.*, 1994; Farrimond i Telnaes, 1996).

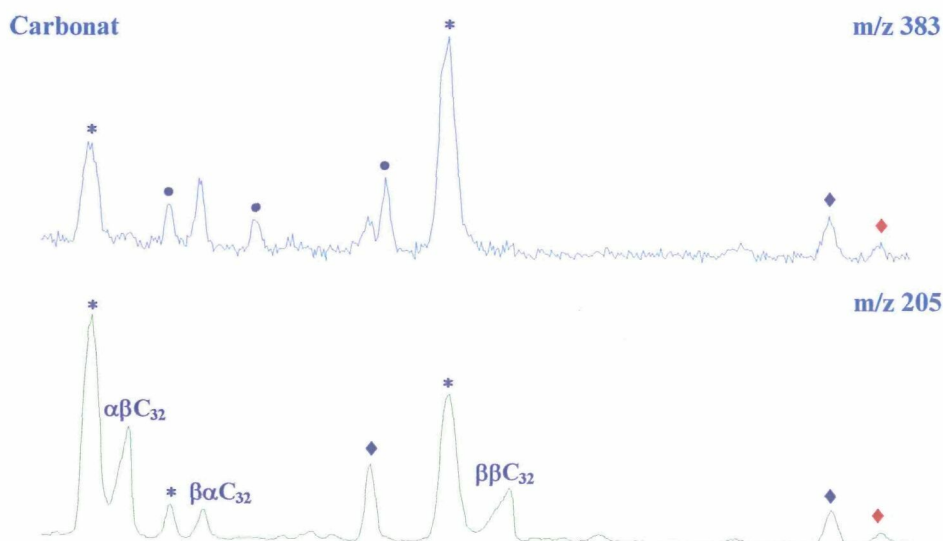


Figura 38: Fragmentogrames de masses m/z 383 i 205 corresponents als esters metílics dels àcids metilhopanoics de la mostra de **carbonat**. Els pics marcats amb un asterisc probablement siguin els homòlegs C_{32} amb un metil situat en la posició 2 de l'anell A de l'esquelet hopanoide, els que s'indiquen amb els símbols ◆ i ◆ corresponen probablement als 3-metil-derivats de 32 i 33 àtoms de carboni, respectivament. Finalment, els pics marcats amb el símbol • són els isòmers del 13-metilhopanoat de metil C_{32} .

Els metilhopans poden provenir d'una gran varietat d'organismes procariotes, incloent els cianobacteris, els bacteris metilòtrofs i els acetobacteris (Zundel i Rhomer, 1985a,b; Bisseret *et al.*, 1985). Els estudis duts a terme amb cultius de microorganismes posen de manifest que els cianobacteris constitueixen una font important, sinó la principal, dels 2α -metilhopans trobats en mostres geològiques (Pancost *et al.*, 1998), com així succeeix en les mostres d'origen marí de la Formació Decorah d'Iowa, Estats Units (Ordovicià mitjà; Pancost *et al.*, 1998).

Els precursors d'aquests compostos probablement siguin els hopanols 2 β -metildiplopterol (formen els metilhopans de C₃₁) i el 3 β -metilbacteriohopà polihidroxilat (responsables de la formació dels metilhopans de C₂₇-C₃₅). Els 2 β -metilhopanoides han estat identificats en els bacteris metilòtrofs *Nostoc muscorum* i *Methylobacterium organophilum* (Rohmer i Ourisson, 1976a,b,c; Bisseret *et al.*, 1985), els 2 α -metilhopanoides s'han trobat en *M. organophilum* (Stampf *et al.*, 1991) i també s'ha identificat temptativament en sediments rics en cianobacteris (Dobson *et al.*, 1988).

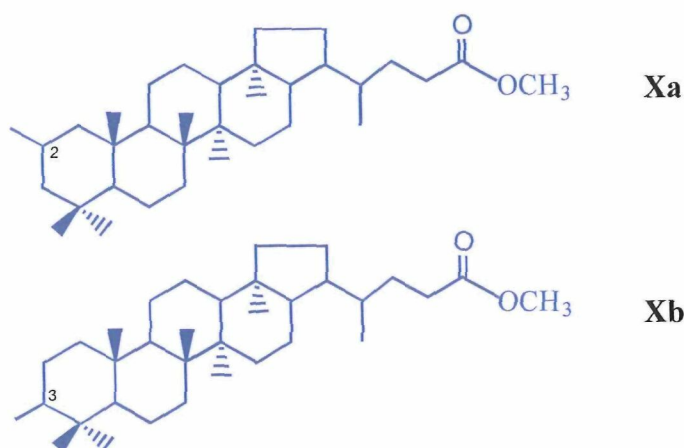
Els 3 β -metilhopanoides han estat identificats en els bacteris *Acetobacter aceti* ssp. *xylinum* (Rohmer i Ourisson, 1976a,c), en els bacteris metanòtrofs *Methylococcus capsulatus* (Neunlist i Rohmer, 1985; Zundel i Rohmer, 1985a,b; Summons i Jahnke, 1990; Collister *et al.*, 1992; Summons *et al.*, 1994), *Methylomonas methanica* (Neunlist i Rohmer, 1985; Collister *et al.*, 1992; Summons *et al.*, 1994) i en el bacteri metilòtrof *Acetobacter europaeus* (Simonin *et al.*, 1994).

Els metilhopans identificats en sediments presenten el grup metil a la posició 2 (amb configuració α i β) i 3 β ; la sèrie homòloga inclou els metilhopans de C₂₈ i C₃₀-C₃₆. Els 2 α -metilhopans són els derivats hopànics més abundants en petrolis del Precambrià (Peters i Moldowan, 1993) i cada compost d'aquesta sèrie elueix amb un cert retard respecte els hopans amb configuració $\alpha\beta$ i un carboni de menys.

Els esters metílics dels àcids 2,3-metilhopanoics no haurien estat previament descrits en cap altra mostra geològica ni biològica.

Els compostos hopanoides amb un metil addicional a l'anell A han estat descrits en petrolis i roques mares (Seifert i Moldowan, 1978; Summons i Powell, 1987; Grimalt *et al.*, 1991a; Killops *et al.*, 1991; Hofmann *et al.*, 1992; Peters i Moldowan, 1993; Zhang *et al.*, 1995; George *et al.*, 1997), en sediments i materials geològics (McEvoy i Giger, 1986; de las Heras, 1989; ten Haven *et al.*, 1989, 1992; Summons i Jahnke, 1990; Kurakolova *et al.*, 1991; Collister *et al.*, 1992; Farrimond i Telnaes, 1993; Schaeffer, 1993; Farrimond *et al.*, 1994; Killops i Frewin, 1994; Huang *et al.*, 1995; Kenig *et al.*, 1995b; Michaelsen *et al.*, 1995; Farrimond i Telnaes, 1996; Russell *et al.*, 1997; Sinninghe Damsté i Schouten, 1997; Pancost *et al.*, 1998).

La **figura 39** il·lustra els espectres de masses del 2-metil-17 β ,21 β (H)-bishomohopanoat de metil (**Xa**) i 3-metil-17 β ,21 β (H)-bishomohopanoat de metil (**Xb**).



L'espectre de masses de l'hopanoat de metil amb un metil addicional a l'anell A de l'esquelet hopanoide es caracteritza pel fragment diagnòstic m/z 205, que conté els anells A i B, el fragment que inclou la cadena lateral (m/z 207 + 14n; on n varia entre zero i sis) i el de pèrdua de la cadena lateral m/z 383. El pic molecular acostuma a ser poc abundant.

En els homòlegs de la sèrie $\alpha\beta$, el pic m/z 205 és més gran que el fragment m/z 207 + 14n, en els derivats de la sèrie $\beta\alpha$, el fragment m/z 191 és lleugerament superior al m/z 207 + 14n i, finalment, en els de la sèrie $\beta\beta$, el pic m/z 191 és menys abundant que el que inclou la cadena lateral i els anells D i E (de las Heras, 1989).

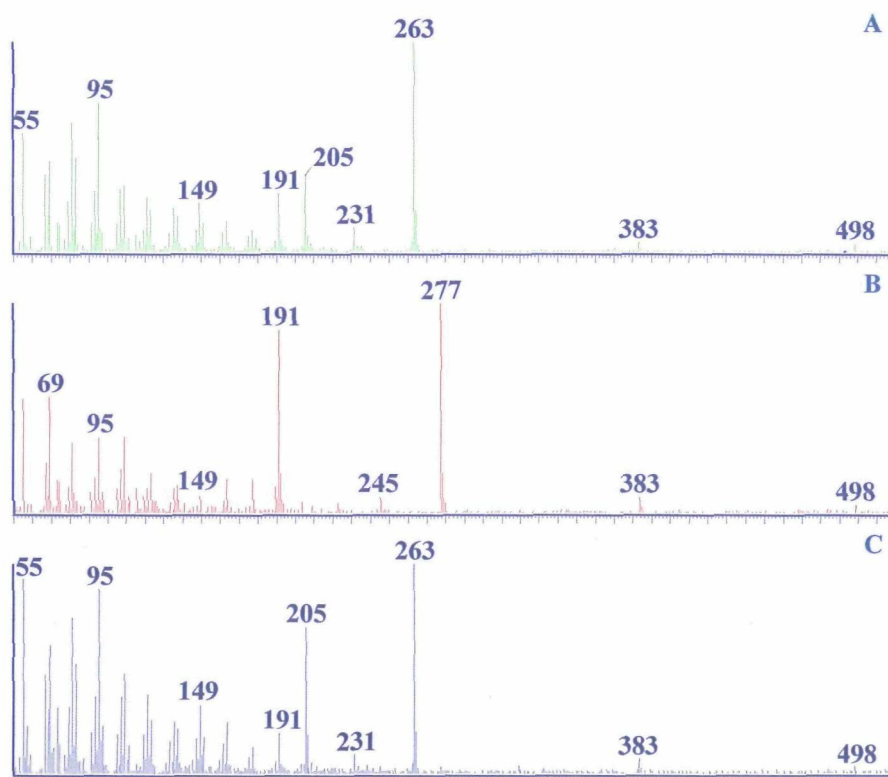


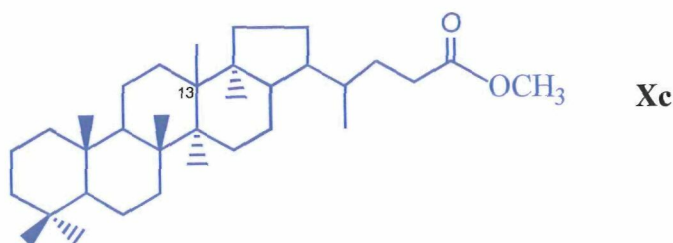
Figura 39: Espectres de masses de: 2-metil-17 β ,21 β (H)-bishomohopanoat de metil (A), 13-metil-17 β ,21 β (H)-bishomohopanoat de metil (B) i 3-metil-17 β ,21 β (H)-bishomohopanoat de metil (C).

ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS 13-METILHOPANOICS

En la mostra de **carbonat** s'han identificat per primera vegada els esters metílics dels àcids hopànics C_{32} de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ amb un metil addicional situat en la posició 13 de l'esquelet hopanoide (**figura 38**).

L'origen d'aquests compostos es pot atribuir als bacteris metanòtrofs (Köster *et al.*, 1998).

Els espectres de masses d'aquests compostos han permès esbrinar que el metil adicional es trobi en l'àtom de carboni 13. Així, es descarta que el radical metil es trobi a la cadena lateral perquè es forma el fragment m/z 383, per pèrdua de la cadena lateral, i suggereixen que el grup metil hauria d'estar localitzat a les posicions 11, 12 o 13 de l'anell C de l'esquelet hopànic, donat que en l'espectre de masses apareix el fragment m/z 191 que és el trencament característic dels anells A i B dels hopanoides. Així mateix, el fragment m/z 245 suggereix també que el radical metil es pugui trobar a la posició 11, 12 o 13 i, finalment, la presència del fragment m/z 277 en l'homòleg C_{32} (**Xc**, figura 39b) confirmaria que el metil es trobi a la posició 13 (Köster *et al.*, 1997a).



6.4.7 ALTRES TRITERPENOIDES

6.4.7.1 GAMMACERÀ I 2-GAMMACERÈ

En el **carbonat** s'han trobat petites quantitats de gammacerà i gammacerè tal i com es pot observar en el fragmentograma de masses m/z 191 de la figura 34. La presència del gammacerà normalment s'associa a la hipersalinitat del medi deposicional malgrat les objeccions plantejades per Sinninghe Damsté *et al.* (1995a), aquesta es veuria recolzada en part pel predomini dels hopans de 35 àtoms de carboni (ten Haven *et al.*, 1988; de Leeuw i Sinninghe Damsté, 1990) i probablement també per la presència dels cromans (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b; 1993a).

En qualsevol cas, la identificació d'aquests compostos suggereix l'estratificació de la columna d'aigua deguda probablement a la salinitat (Schoell *et al.*, 1994; Kenig *et al.*, 1995b; Sinninghe Damsté *et al.*, 1995; Pancost *et al.*, 1998). La presència de 2-gammacerè podria ser un indicatiu més de l'escassa maduresa d'aquestes mostres (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a).

El gammacerà és un triterpà de 30 àtoms de carboni que va ser identificat per primera vegada en el bitumen de les pissarres de Green River (Hills *et al.*, 1966). S'acostuma a trobar en ambients deposicionals hipersalins d'origen marí i lacustre (Peters i Moldowan, 1993), per aquest motiu s'acostuma a fer servir com a indicador de la hipersalinitat (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a). El precursor del gammacerà molt probablement sigui el tetrahimanol, el qual està àmpliament distribuït en sediments marins (ten Haven *et al.*, 1989; Venkatesan, 1989), en materials geològics d'origen lacustre (Mallory *et al.*, 1963) i en organismes ciliats marins (Mallory *et al.*, 1963; Harvey i McManus, 1991). El tetrahimanol també ha estat descrit en el bacteri anaerobi fotosintètic de sofre

Rhodopseudomonas palustris (Kleemann *et al.*, 1990) i en la falguera *Oleandra wallichii* (Zander *et al.*, 1969).

Ten Haven *et al.* (1989) van proposar un mecanisme de formació del gammacerà a partir del tetrahimanol, el qual consistia en la deshidratació i subsegüent hidrogenació del tetrahimanol. Aquesta hipòtesi va ser recolzada per la identificació de l'intermedi gammacerè en els materials geològics de Nördlinger Ries (ten Haven *et al.*, 1989).

Sinninghe Damsté *et al.* (1995a) van proposar una nova via diagenètica en base als experiments de piròlisi de mostres d'origen evaporític riques en sofre. En lloc de la deshidratació del tetrahimanol proposada per ten Haven *et al.* (1989), van suggerir que el gammacerà es podria formar com a conseqüència de la reacció entre el tetrahimanol i el sofre, i el posterior trencament de l'enllaç C-S. La presència del 2-gammacerè la justifiquen per la reacció d'eliminació del sofre enllaçat al gammacerà donat que apareix com un producte important en els experiments de piròlisi de mostres geològiques evaporítiques. Una evidència circumstancial d'aquesta hipòtesi és aportada pels resultats de les anàlisis dels materials geològics de Nördlinger Ries, en els quals el gammacerè va ser identificat.

El contingut en ^{13}C del gammacerà alliberat per desulfuració de mostres de la Formació Gessoso-solfífera indiquen que aquest deriva dels ciliats bacterívors que s'alimenten en part dels bacteris verds de sofre. Més recentment, s'ha comprovat que aquests organismes poden viure en ambients anaerobis i que la seva dieta també la formen els bacteris porpra de sofre i els bacteris sulfur-oxidants (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a; Behrens *et al.*, 1998).

El tetrahimanol és sintetitzat pels ciliats només si la seva dieta està privada d'esterols (Harvey i MacManus, 1991). La presència de bacteris i sobretot l'exclusió d'aquells organismes que continguin esterol és més important en ambients anaerobis i en les interfases aeròbic-anaeròbic, on els bacteris quimiòtrofs es poden desenvolupar. Com va suggerir Schoell *et al.* (1994), el gammacerà es pot considerar un indicador per a l'estratificació de la columna d'aigua. En aquest sentit, la presència del gammacerà en materials dipositats en condicions hipersalines és producte de l'estratificació de la columna d'aigua per efecte de la densitat i la seva presència no es restringeix només a dipòsits hipersalins, donat que també els materials geològics d'origen lacustre poden contenir importants quantitats de gammacerà (per exemple les pissarres de Green River, Collister *et al.*, 1992) degut a l'estratificació estacional de la columna d'aigua dels llacs de les zones més temperades (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a).

6.4.8 COMPOSTOS SOFRATS

6.4.8.1 ALCANTIOLS

Els derivats sililats dels alcantiols es presenten a les dues mostres i constitueixen un grup de compostos poc abundant. Aquests es mostren al fragmentograma de masses m/z 119 de la **figura 40**. Les dues mostres es caracteritzen per presentar una distribució formada pels homòlegs de C_{14} a C_{20} , amb predomini parell i màxim a C_{14} .

És la primera vegada que els alcantiols lineals es troben en una mostra geològica.

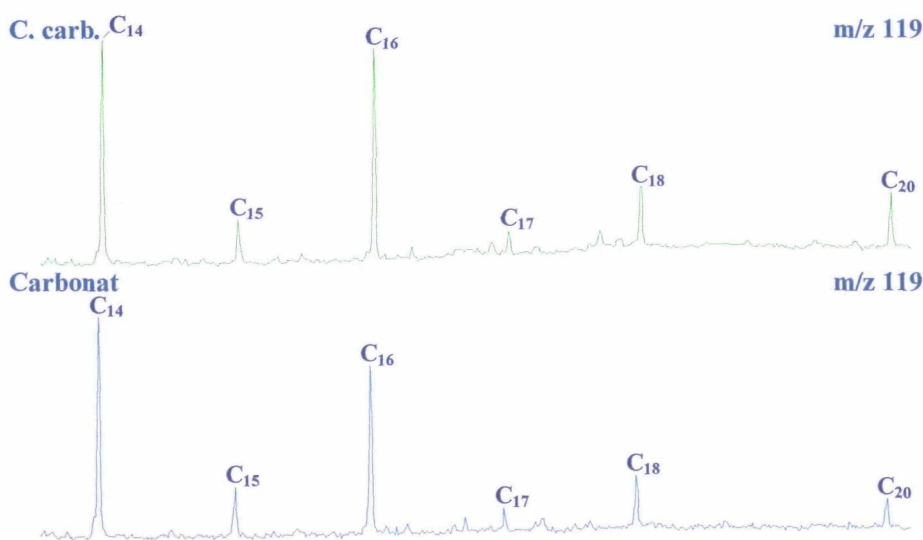


Figura 40: Distribució dels alquiltiols sililats (m/z 119) de les mostres de **carbonat carbonós** i de **carbonat**.

Donada la similitud del perfil dels alcantiols amb els alcanols, ja que en ambdós casos es conserva el predomini parell, tot i que el màxim passa de 12 a 14, aquests compostos poden estar relacionats com així ho confirmen els experiments de sulfurització duts a terme per Gelin *et al.* (1998).

La presència d'aquests compostos és indicativa de l'anoxicitat del medi deposicional.

Els tioalcans es formen durant els estadis més primerencs de la diagènesi per incorporació del sofre a la matèria orgànica (Valisolalao *et al.*, 1984; Brassell *et al.*, 1986; Sinninghe Damsté *et al.*, 1988, 1989c; Kohnen *et al.*, 1990b, 1991a,b; Adam *et al.*, 1993; Wakeham *et al.*, 1995). S'ha suggerit que el sofre que s'incorpora a la matèria orgànica és d'origen abiòtic i que entre les espècies inorgàniques que reaccionen amb els lípids es troben el sulfur d'hidrogen (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989c; Fukushima *et al.*, 1992), els polisulfurs (Kohnen *et al.*, 1989) i el sofre elemental (Schmid, 1986; Rowland *et al.*, 1993). La sulfurització és relativament ràpida, es pot donar sota unes condicions semblants a les que es troben en les columnes d'aigua anòxiques, sobre la superfície dels

sediments (Schouten, 1995) i també per efecte fotoquímic en les zones fòtiques dels ambients deposicionals anòxics, especialment per ambients de caràcter evaporític (Adam *et al.*, 1998).

Els processos naturals d'incorporació del sofre en la matèria orgànica es poden reproduir a nivell de laboratori i els resultats mostren que els alquens, aldehids i cetones poden reaccionar amb aquest element (de Graaf *et al.*, 1992; Fukushima *et al.*, 1992; Rowland *et al.*, 1993; Schouten *et al.*, 1993, 1994; Schouten, 1995).

Recentment, Gelin *et al.* (1998) van sotmetre a un procés de sulfurització artificial unes mostres de teixit cel.lular de la microalga marina *Nannochloropsis salina*. Com a resultat de l'experiment, obtingueren, entre altres compostos, alcantiols de C₂₈ a C₃₄, que provenien de la reacció dels alcanols de la microalga amb NaHS i el sofre utilitzats.

Els tiols constitueixen un grup important de compostos en sediments marins anaerobis on es formen a partir de la degradació d'altres compostos que contenen sofre o bé a partir d'un procés geoquímic, per reacció del H₂S amb molècules orgàniques que continguin grups funcionals (Vairavamurthy *et al.*, 1997). Fins al moment han estat identificats els següents compostos: l'àcid 3-mercaptopropiònic s'ha trobat en sediments costaners d'origen marí (Vairavamurthy i Mopper, 1987; Vairavamurthy *et al.*, 1997), els fitantiols s'han descrit en mostres marines d'ambients deposicionals evaporítics (Schaeffer, 1993; Schaeffer *et al.*, 1995), els estantiols, en materials geològics d'origen marí (Kohnen *et al.*, 1991b, 1993; Schaeffer, 1993; Schaeffer *et al.*, 1995) i els triterpantiols en mostres lacustres d'origen evaporític (Schaeffer, 1993).

A la **figura 41** es mostren els espectres de masses dels derivats sililats del tetradecantiol i de l'hexadecantiol (XI).

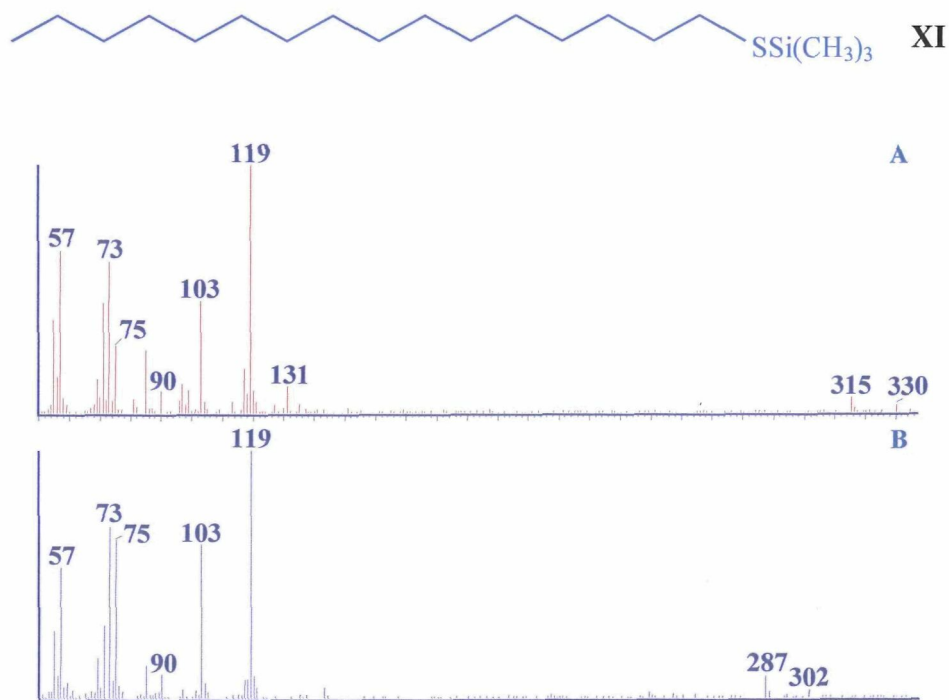


Figura 41: Espectres de masses dels trimetilsilil derivats de l'hexadecantiol (A) i del tetradecantiol (B).

L'espectre de masses dels tiols sililats es caracteritza per un pic base m/z 119 $[(CH_3)_3SiSCH_2]^+$, els fragments m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$, m/z 75 $[CH_3SiS]^+$ i el pic m/z 103. Altres fragments, d'intensitat més baixa, són: m/z 90 $[(CH_3)_2SiS]^+$ i $[M-15]^+$.

6.4.8.2 TIOCROMANS

Els tiocromans tan sols apareixen en la mostra de **carbonat**. El cromatograma de masses m/z (177+191+205) de la **figura 42** revela la presència dels tiocromans 2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà, 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà, 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà, un trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà d'estructura desconeguda i el 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà (Adam, 1991). La similitud de les distribucions dels cromans i dels tiocromans d'aquesta mostra confirmaria la hipòtesi d'Adam (1991) i Schaeffer (1993), segons la qual els tiocromans es podrien formar per la substitució de l'àtom d'oxigen dels cromans per un de sofre amb la participació de l'àcid sulfhídric i un catalitzador àcid. No obstant això, els experiments de laboratori duts a terme amb cromans i espècies inorgàniques amb sofre no permeten confirmar la hipòtesi de la substitució de l'àtom d'oxigen per sofre (Kok *et al.*, 1995).

Carbonat

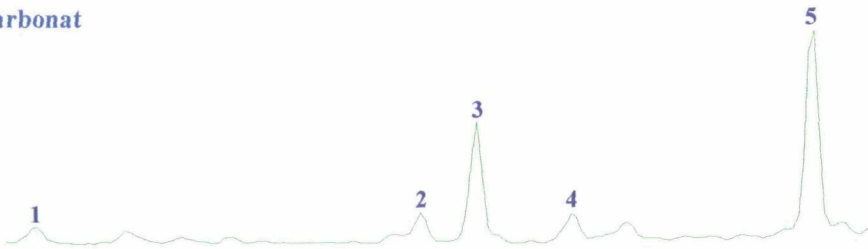


Figura 42: Fragmentograma de masses dels tiocromans m/z 177 + 191 + 205 identificats en la mostra de **carbonat**. Els homòlegs identificats són: el 2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà (1), el 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà (2), el 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà (3), un trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà d'estructura desconeguda (4) i el 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà (5).

La presència d'aquests compostos es podria associar amb l'anoxicitat del medi deposicional, probablement també amb la contribució dels bacteris sulfato-reductors i de forma indirecta la salinitat del medi.

Els tiocromans han estat identificats en materials geològics antics d'origen lacustre i marí (Adam, 1991; Schaeffer, 1993; Gorchs, 1998).

6.4.8.3 ESTEROIDES SOFRATS

3 α ,7 α -EPITIO-5 β -ESTERANS

Els 3 α ,7 α -epitio-5 β -esterans de 27 àtoms de carboni han estat identificats en petites quantitats en el **carbonat**.

La presència d'aquest compost s'atribueix a aports autòctons d'origen algal (Patterson *et al.*, 1992).

Es creu que els 3 α ,7 α -epitio-5 β -esterans es formen per la reacció d'espècies químiques inorgàniques amb sofre amb els Δ^7 5 β -esterols o, més probablement, amb els seus productes diagenètics, com les Δ^7 5 β -estanones. Aquestes cetones no estan molt esteses en organismes o sediments. Es poden formar per reducció bacteriana dels $\Delta^{5,7}$ esterols que es troben en algunes algues (Patterson *et al.*, 1992).

Aquests compostos han estat descrits en mostres geològiques antigues d'origen lacustre i marí (ten Haven *et al.*, 1985; Peakman *et al.*, 1989; Schaeffer, 1993, Schouten, 1995; van Kaam-Peters *et al.*, 1998), en petrolis rics en sofre (Schmid, 1986) i recentment en lignits (Gorchs, 1998).

14 β ,22R-EPITIOESTERANS

Els 14 β ,22R-epitioesterans han estat identificats en petites quantitats en la mostra de **carbonat**. La distribució d'aquests compostos està formada pels homòlegs de 28 i 29 àtoms de carboni, essent aquest últim el més abundant. Els precursors d'aquests compostos són d'origen algal (Behrens *et al.*, 1997).

La identificació dels 14 β ,22R-epitioesterans en mostres geològiques indica que la incorporació del sofre té lloc en les posicions 14 i 22 en esteroides funcionalitzats. Els precursors d'aquests compostos podrien ser els esterens diinsaturats (posicions 8 i 14) amb un doble enllaç addicional en la posició 22 (freqüents en esteroides algals). Aquest argument es fonamenta en la coexistència d'esterens amb insaturacions en les posicions 8 i 14, i els 14 β ,22R-epitioesterans en la Formació Monterey (Califòrnia, E.E.U.U.), la Formació Messiniana de Vena del Gesso (Itàlia) o Gibellina (Sicília, Itàlia). No obstant, donada l'escassa abundància dels $\Delta^{8,14}$ esteroides en organismes vius, es suggereix que la presència d'aquests en mostres geològiques probablement resulti de la isomerització dels Δ^7 -esteroides (Behrens *et al.*, 1997), els quals es poden trobar en molts organismes d'origen fitoplanctònic, com en algues verdes (Paoletti *et al.*, 1976) o diatomees (Ballantine *et al.*, 1979; Barrett *et al.*, 1995).

Una prova addicional de l'origen algal dels precursors d'aquests compostos és la semblança entre les mesures isotòpiques obtingudes dels C₂₈ i C₂₉ 14 β ,22R-epitioesterans i dels 5 β (H)- i 5 α (H)-colestà (Behrens *et al.*, 1997).

Aquests compostos han estat descrits en mostres geològiques de diferents orígens com la Formació Monterey del Miocè, Califòrnia, E.E.U.U.) (Adam *et al.*, 1993), les pissarres bituminoses de Timahdit (Marroc), en roques de la Formació Messiniana de Vena del Gesso, Itàlia (Peakman *et al.*, 1989), Gibellina de Sicília, Itàlia (Schaeffer, 1993), en les calcàries de la Formació Kimmeridgiana, França (van Kaam-Peters *et al.*, 1998) i, fins i tot, en lignits de Catalunya i Aragó (Gorchs, 1998).

6.4.8.4 HOPANOIDES SOFRATS

6.4.8.4.1 TIOLANILHOPANS

30-(2'-METILENTIOLANIL)HOPANS

Els tiolanilhopans monosubstituïts de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ han estat identificats en la mostra de **carbonat**. La sèrie dominant és la $\beta\beta$ i l'únic homòleg identificat és el de 35 àtoms de carboni. El predomini dels tiolanilhopans de la sèrie menys estable s'atribueix a l'escassa maduresa d'aquesta mostra.

Aquest grup de tiolans han estat identificats en petrolis (Schmid, 1986), de las Heras (1989) els va descriure per primera vegada en roques d'origen lacustre, posteriorment s'han descrit en altres materials tant d'origen lacustre com marí (Schaeffer, 1993; de las Heras *et al.*, 1997; Köster *et al.*, 1997b; van Kaam-Peters *et al.*, 1998) i en lignit (Gorchs, 1998).

30-[2'-(5'-METILENTIOLANIL)]HOPANS

Com en el cas dels darrers compostos, els tiolanilhopans disubstituïts 30-[2'-(5'-metiltiolanil)-hopà de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ també apareixen en el **carbonat**. El predomini de l'homòleg $\beta\beta$ s'associa a la baixa maduresa de la matèria orgànica.

Aquests compostos han estat descrits en petrolis (Schmid, 1986), en roques d'origen lacustre van ser identificats per de las Heras (1989). Amb posterioritat s'han trobat en més materials geològics d'origen lacustre i marí (Schaeffer, 1993; de las Heras *et al.*, 1997; Köster *et al.*, 1997b; van Kaam-Peters *et al.*, 1998) i en lignit (Gorchs, 1998).

(22R)-17 α ,31-EPITIOHOPANS

En la mostra de **carbonat** es distingeixen dues sèries de (22R)-17 α ,31-epitiohopans: la primera d'aquestes deriva de la ciclació entre el C-21 i C-31 de l'esquelet hopanoide i comprèn els homòlegs C₃₁-C₃₅. La segona sèrie resulta de la ciclació entre el C-17 i el C-31 de l'esquelet hopanoide i comprèn els compostos de C₃₁-C₃₅.

El predomini dels homòlegs de 35 àtoms en ambdues sèries és una prova més de l'anoxicitat de l'ambient deposicional d'aquesta mostra (Adam *et al.*, 1991; Schaeffer *et al.*, 1993).

Aquests compostos es formen durant les primeres etapes de diagènesi, per incorporació de sofre en els precursors hopanoides amb una insaturació en la posició 17(21) i una altra en la cadena lateral situada en la posició 22(30) i 31(32), respectivament. La ciclació es produeix entre C-17 i C-30, i entre C-21 i C-31 (Schaeffer, 1993).

Els (22R)-17 α ,31-epitiohopans han estat descrits en roques marines d'ambients evaporítics (Adam *et al.*, 1991; Schaeffer, 1993; Köster *et al.*, 1997b) i també en lignits, els quals han estat descrits per primera vegada per Gorchs (1998).

6.4.8.4.2 TIENILHOPANS

30-(2'-METILENTIENIL)HOPANS

En el **carbonat** també s'han trobat els homòlegs dels 30-(2'-metilientienil)hopans de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$, essent aquest últim el més abundant.

El predomini dels homòlegs C₃₅ indica un considerable grau d'anoxicitat a Mequinensa d'acord amb Gorchs (1998).

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

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

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

Els homòlegs dels 30-[2'-(5'-metilientienil)]hopans de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ s'han trobat també en la mostra de **carbonat**. Com en el cas dels 30-(2'-metilientienil)hopans, també hi predominen els compostos $\beta\beta$.

L'anoxicitat del medi deposicional i la immaduresa de les mostres es confirma per la presència dels homòlegs C₃₅.

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

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

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

Els 30-[2'-(5'-metilientienil)]hopans de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ s'han trobat en la mostra de **carbonat**. En el fragmetograma de masses (m/z 125) s'observa el predomini de l'homòleg de la sèrie $\beta\beta$.

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

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

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

Els homòlegs dels 22-[2'-(5'-etilientienil)]hopans de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ s'han detectat en petites quantitats en el **carbonat**, novament el derivat de la sèrie $\beta\beta$ és el majoritari.

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

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

6.4.8.5 COMPOSTOS POLICÍCLICS SOFRATS DERIVATS DE POLIPRENOIDES REGULARS

Aquest grup de compostos només apareix en la mostra de **carbonat**. La sèrie homòloga està formada per tres grups d'isòmers definits pels ions i fórmules moleculars m/z 308 $C_{20}H_{36}S$, 376 $C_{25}H_{44}S$ i 444 $C_{30}H_{52}S$, respectivament (**figura 43**). Els compostos de trenta àtoms de carboni són els més abundants.

Els sulfurs de totes les sèries probablement comparteixen un origen biològic comú amb el del sulfur pentacíclic de trenta àtoms de carboni. Aquest últim presenta un esquelet hidrocarbonat que no té precedents en organismes biològics. Els estudis isotòpics de ^{13}C semblen indicar que els organismes fotosintètics òxics (algues i cianobacteris) o els organismes heteròtrofs que es troben en la biomassa algal o dels cianobacteris siguin els precursors d'aquests compostos.

Aquests compostos han estat descrits en mostres geològiques de diferent origen (lacustre, salat i marí) i de diferent antiguitat (Triàsic a l'Holocè). A Poinot et al. (1998)