

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

ARXIUS DE LA SECCIÓ DE CIÈNCIES, XCVII

F. XAVIER DE LAS HERAS I CISA

GEOQUÍMICA ORGÀNICA
DE CONQUES
LACUSTRES FÒSSILS

BARCELONA

1991

**GEOQUÍMICA ORGÀNICA
DE CONQUES LACUSTRES FÒSSILS**

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

ARXIUS DE LA SECCIÓ DE CIÈNCIES, 'XCVII

F. XAVIER DE LAS HERAS I CISA

GEOQUÍMICA ORGÀNICA
DE CONQUES
LACUSTRES FÒSSILS

BARCELONA

1991

LA GENERALITAT DE CATALUNYA
HA CONTRIBUÏT GENEROSAMENT
A L'EDICIÓ D'AQUEST VOLUM

© 1991, Institut d'Estudis Catalans, per a la present edició
© F. Xavier de las Heras i Cisa

Editat per l'Institut d'Estudis Catalans
Carme, 47 – 08001 Barcelona

Primera edició: desembre de 1991
Tiratge: 600 exemplars

Compost i imprès per Romagraf, SA
Joventut, 55 – 08904 l'Hospitalet de Llobregat

ISBN: 84-7283-192-2
Dipòsit legal: B. 10.355 – 1992

A proposta d'una comissió formada pels senyors Oriol Riba i Arderiu, Josep M. Fontboté, membres de la Secció de Ciències de l'INSTITUT, i pel senyor Joan Rosell, tots ells membres del Premi J. Ramon Bataller de 1989, en la sessió tinguda el 21 de març de 1990, decidí recomanar a l'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS, la publicació de l'obra del senyor Xavier de las Heras i Cisa, *Geoquímica orgànica de conques lacustres fòssils*. En la sessió tinguda el 26 d'abril de 1990 l'INSTITUT decidí d'editar la dita obra, la qual és editada a cura del senyor Oriol Riba i Arderiu.

This One



H3XT-N60-KYXF

INTRODUCCIÓ GENERAL

Els cicles de la geosfera

La distribució de carboni orgànic a la geosfera depèn de *dos cicles principals*: el *bioquímic* i el *geoquímic*. El primer comprèn els processos de la biosfera, i el segon els de la litosfera.

El *cicle bioquímic* consisteix, fonamentalment, en l'extracció del carboni que es troba a l'atmosfera com a diòxid de carboni i la seva utilització per a la formació de la biomassa, mitjançant processos de reducció i condensació. Això és dut a terme pels organismes autòtrofs, tot aprofitant l'energia solar a través de la fotosíntesi. Alhora, els processos de respiració i fermentació són responsables del retorn d'aquest carboni a l'atmosfera, amb què es reposa el diòxid de carboni consumit a la fotosíntesi. Ara bé, aquest cicle no és totalment tancat. Una petita part del carboni de la biomassa no retorna a l'atmosfera sinó que s'acumula en els sediments. Així, al mateix temps, es produeix un petit increment de la concentració d'origen a la biosfera. Aquest efecte, acumulat al llarg de la història de la Terra, ha estat responsable del canvi de composició de l'atmosfera del planeta, tot passant d'unes condicions ambientals inicialment anòxiques a un medi oxidant. Paral·lelament, els dipòsits de carboni orgànic dels sediments han donat lloc a l'emmagatzemament d'una quantitat de l'ordre de les $6,4 \times 10^{15}$ tones, mentre que la massa total de carboni orgànic de la biosfera és aproximadament de 3×10^{12} tones. És evident aleshores que l'estudi de la matèria orgànica de la geosfera exigeix la inclusió dels "productes naturals" sedimentaris.

La matèria orgànica sedimentària és la inclosa dins el *cicle geoquímic*, que comprèn dos tipus fonamentals de processos: els *diagenètics* i els *catagenètics*. Els primers abasten tant la metabolització microbiana produïda als primers estadis de sedimentació com les transformacions físico-químiques que tendeixen a la desfuncionalització dels compostos orgànics i reestructuració. Els segons només es produeixen si la corresponent capa sedimentària és escalfada a una temperatura convenient ($>50^{\circ}\text{C}$) i comprenen diversos mecanismes de trencament d'enllaços C-C mitjançant l'efecte ca-

talític de la matriu inorgànica. La resultant d'aquests dos tipus de transformacions pot donar lloc, excepcionalment, a acumulacions de carbó o petroli. En general, s'obté matèria orgànica sedimentària amb un grau de maduració variable. La seqüència de processos de transformació associats a la diagènesi i catagènesi és representada a la figura 1. Si bé recentment s'ha fet una nova proposta fonamentada en la preservació els biopolímers (Tegehaar *et al.*, 1989).

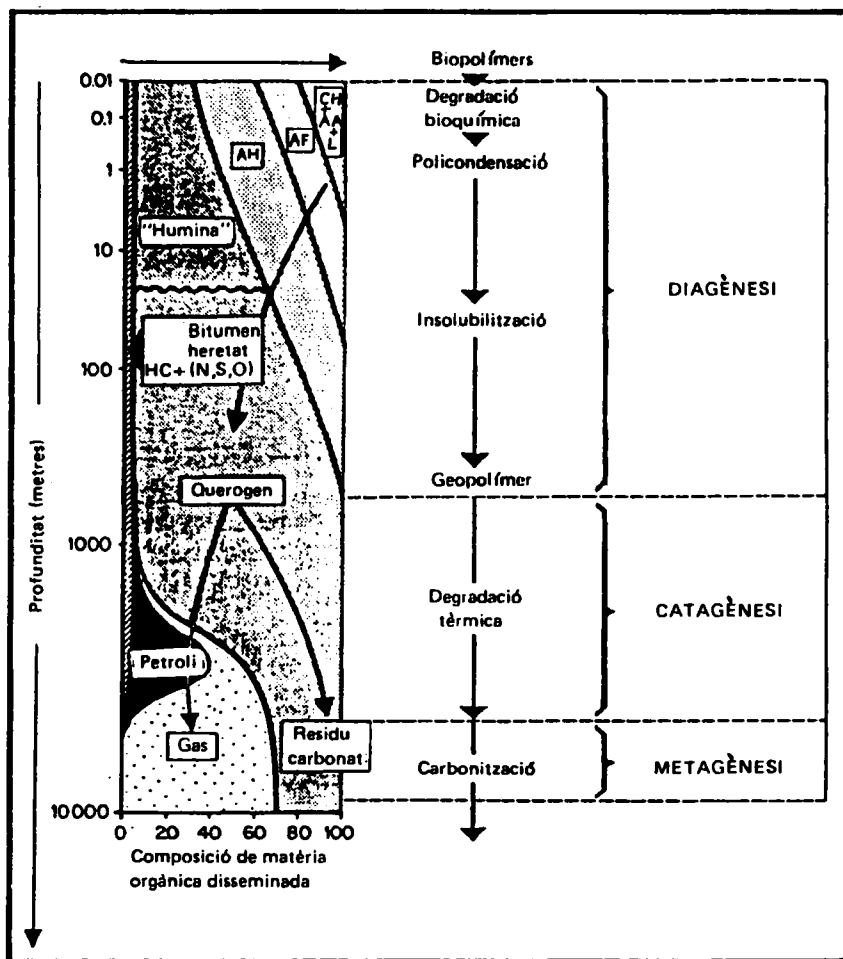


Figura 1. Evolució de la matèria orgànica, des del sediment dipositat recentment fins a la zona metamòrfica. CH: carbohidrats, AA: aminoàcids, AF: àcids fúlvics, AH: àcids húmics, L: lípids, HC: hidrocarburs, N, S, O: compostos de nitrogen, sofre i oxigen. (Tret de Tissot i Welte, 1984).

Un altre aspecte que cal considerar és el de la *complexitat de la matèria orgànica sedimentària*. Tal com podem observar a la figura 1, aquesta és formada majoritàriament (> 95%) per fraccions polimèriques insolubles en dissolvents orgànics. Entre aquestes es distingeixen els àcids fúlvics (pes molecular $10^4 - 10^5$), els àcids húmics (Pm $10^5 - 10^6$) i la humina o querogen (Pm > 10^6). L'estructura química corresponent a aquests polímers és desconeguda. Fins i tot la distinció entre uns i altres és operacional, basada en el protocol analític, no en paràmetres relacionats amb la composició. D'altra banda, per al cas de sediments que no han sofert processos de catagènesi importants, la fracció soluble en dissolvents orgànics representa com a màxim un 5% del total de la matèria orgànica. Dins aquesta, els compostos analitzables per cromatografia de gasos es troben en una proporció de l'ordre del 5-10%.

Per tant, les tècniques analítiques actualment disponibles ens obliguen a centrar els estudis en un conjunt de compostos que en el cas més favorable només representa una quantitat de l'ordre del 0,5% de la mescla complexa que constitueix la matèria orgànica sedimentària. No obstant això, aquesta fracció lipídica presenta una estabilitat química important durant els processos de diagènesi, mentre que la part polimèrica és profundament alterada. El bon grau de preservació de la fracció lipídica ha permès d'establir un dels conceptes fonamentals en geoquímica orgànica, el de biomarcador.

Biomarcador és tot compost orgànic sedimentari amb una estructura prou específica i estable per a permetre una relació directa amb els organismes dels quals procedeix. Normalment també es coneix l'estructura química dels seus precursors i, per tant, es poden esbrinar les transformacions que el biomarcador ha experimentat durant el procés de sedimentació i després.

Per tant, l'estudi d'aquests compostos permet: a) la identificació de les aportacions principals de matèria orgànica a la conca sedimentària; b) el coneixement de les condicions ambientals de deposició, i c) la reconstrucció dels principals processos de transformació després de la sedimentació. El desenvolupament del concepte de biomarcador ha representat un avenç fonamental dins les ciències de la Terra, car ha permès un aprofundiment molt important en el coneixement dels mecanismes de transformació de la matèria orgànica sedimentària, entre els quals cal incloure els processos que condueixen a la formació de carbó i petroli (Albrecht i Ourisson, 1971; Tissot i Welte, 1984).

La utilitat del concepte de biomarcador (Philp, 1985) no es limita al cicle del carboni. L'estudi de la matèria lipídica sedimentària també pot representar una font d'informació per d'altres elements, com per exemple el sofre i el fòsfor.

El sofre és un element essencial per als organismes vius. Per exemple es troba en els aminoàcids metionina i cisteïna, a les vitamines tiamina i biotina, i al coenzim A. Tanmateix, la seva presència entre la matèria orgànica sedimentària no és deguda a la seva importància metabòlica, sinó a la seva utilització en els processos de respiració. Així en zones sedimentàries anòxiques alguns microorganismes transformen els sulfats a espècies reduïdes del sofre, tot generant quantitats importants de sofre elemental i sulfur d'hidrogen. Els metalls pesants, especialment el ferro, es combinen fàcilment amb aquestes espècies de sofre tot atrapant aquest element en forma de sulfurs. Ara bé, si aquests no es troben presents, les espècies reduïdes del sofre es combinen amb la matèria orgànica sedimentària i segueixen amb aquesta durant els processos de diagènesi i catagènesi. D'aquesta manera es troben carbons i petrolis amb elevats continguts de sofre. La utilització del concepte de marcador geoquímic en l'estudi d'aquest tipus de materials, està obligant al replantejament de totes les teories fins ara acceptades sobre els processos d'incorporació de sofre a la matèria orgànica sedimentària (Brassell *et al.*, 1986a; Sinninghe Damsté, 1988).

Els processos i condicions deposicionals per a la generació de fosfats representen un tema prou controvertit. A part de situacions molt específiques com són les acumulacions d'ossos de peixos o de guano, actualment es considera que molts jaciments importants es corresponen amb antigues zones constaneres d'aflorament, on la diagènesi de la matèria orgànica, juntament amb els processos de dispersió d'altres elements, n'han permès l'acumulació (Veeh *et al.*, 1973). En aquest sentit, l'aplicació del concepte de biomarcador a aquestes conques està posant en evidència la importància de diversos processos de transformació microbiana de la matèria orgànica que es produeixen paral·lelament a la generació de fosfats (Belayouni i Trichet, 1984; de las Heras *et al.*, 1989).

Els sistemes lacustres

Obviament els biomarcadors són útils per a l'estudi de qualsevol sistema deposicional, tant marí com lacustre. Ara bé els ambients lacustres, presenten una sèrie d'avantatges. En general, en els llacs la velocitat de sedimentació és més gran i, per tant, la quantitat d'aportacions acumulada als sediments és superior a la produïda en conques marines. Així, les conques lacustres evolucionen més fàcilment cap a condicions de deposició anòxiques, amb què la composició original de les aportacions de matèria orgànica tendeix a ésser més ben preservada. Les conques lacustres són, per tant, un medi idoni per a la investigació de les aportacions predominants de ma-

tèria orgànica que s'hi acumulen i per a l'estudi dels principals processos de transformació en condicions reductores (Gaskell i Eglinton, 1976; Cranwell, 1980; Boon *et al.*, 1983; Robinson *et al.*, 1986; Huc, 1988).

D'altra banda els llacs constitueixen els sistemes deposicionals més importants de la regió nord-oriental de la Península Ibèrica durant el Terciari. En aquest sentit, tots els llacs del present llibre (figures 2 i 3) corresponen al Terciari i tenen un mateix origen, els moviments tectònics causats per l'orogènia dels Pirineus durant l'Eocè.

Durant aquest període, la zona objecte d'estudi donà lloc a una estructura geològica molt semblant a la que avui coneixem. Al començament de l'Eocè, l'actual zona de Catalunya i Aragó era ocupada per un mar, mentre que la conca mediterrània era ocupada pel Massís Catalano-Balear. Els moviments tectònics iniciaren l'orogènia que formà els Pirineus i la Serralada Costanera Catalana, tot originant-se a la Depressió Central un llac re-

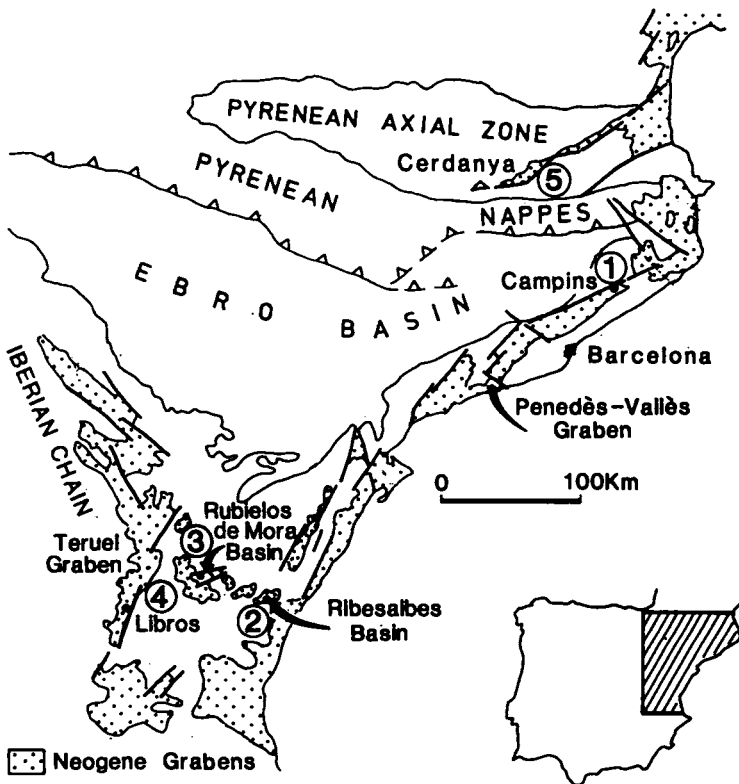


Figura 2. Situació geològica de les conques lacustres terciàries del present llibre (extret d'Anadón *et al.*, 1989).

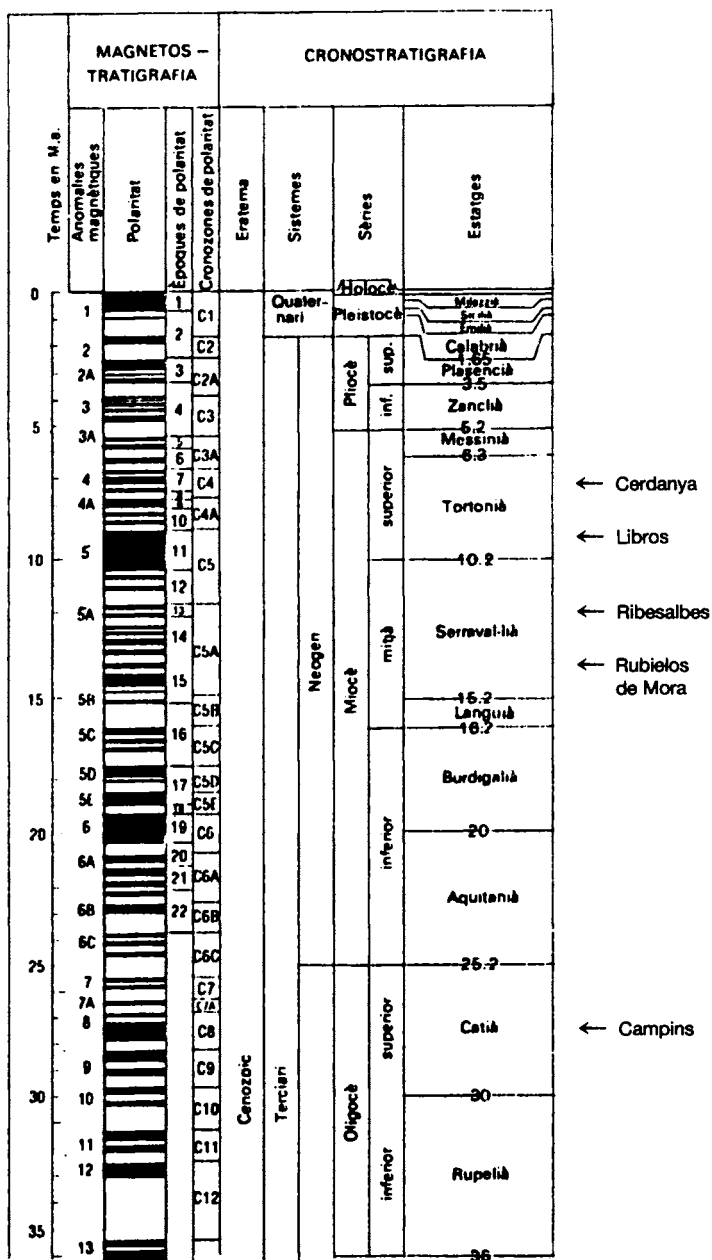


Figura 3. Situació cronoestratigràfica de les conques lacustres estudiades (Extret de la *Hª Natural dels Països Catalans*, 1988).

sidual que durant l'Oligocè s'anà reduïnt i formà els carbons de Calaf i Mequinensa i les sals potàssiques de Sallent, Súria i Cardona. En aquesta època, entremig de les falles del Vallès Oriental, es formà la conca lacustre de Campins. Al mateix temps, el llac de la Depressió Central es va anar omplint de materials detrítics. Durant el Miocè tingué lloc l'eixugament total del llac i l'enfonsament del Massís Catalano-Balear, que s'obrí a la Mar Mediterrània. En aquest període es produeix la formació de les conques lacustres de Ribesalbes, Libros i Rubielos de Mora, en zones més o menys properes al gran llac que ja es trobava quasi sec. Posteriorment, en el Miocè superior, s'originaren zones de rifting que provocaren la formació de la Depressió Prelitoral i, al mig dels Pirineus, la conca lacustre de la Cerdanya.

OBJECTIUS DEL LLIBRE

L'objectiu general del present llibre consisteix en l'estudi de la matèria orgànica lipídica de les conques lacustres abans esmentades. D'aquesta manera hom procedeix a la identificació dels biomarcadors que poden proporcionar-nos-en informació. D'acord amb aquesta, es procedeix a la descripció de les aportacions de matèria orgànica predominants, a l'estudi de les condicions ambientals deposicionals i a la investigació de les principals transformacions diagenètiques, especialment les relacionades amb els cicles del sofre i del fòsfor.

D'acord amb aquest plantejament s'estructura en dos capítols.

El primer tracta dels diferents biomarcadors que han estat trobats a les conques lacustres estudiades. Alguns d'aquests compostos no havien estat trobats prèviament en mostres geològiques i per tant hom desconeixia la seva utilitat com a indicadors paleoambientals. Pel que fa als compostos ja identificats en altres ambients deposicionals, llur descripció a les conques lacustres estudiades representa una extensió del camp d'aplicació com a biomarcadors.

Com a referència, per a cadascun dels compostos descrits es fa un breu recull del tipus de mostres geològiques on ja han estat trobats (petrolis, carbons, pissarres bituminoses, sediments recents: lacustres, marins). A continuació, tant per als nous com per als prèviament descrits, hom mostra algun dels espectres de masses característics, i presenta, sempre que hagi estat estudiat, l'origen dels fragments principals. S'acaba cadascun d'aquests apartats amb la descripció del tipus d'aportació del qual són indicatius (plantes superiors, bacteris, algues), del tipus d'ambient en què s'han originat (òxic-anòxic, lacustre-marí, aigües dolces o salabroses) i finalment, de l'estadi d'evolució diagenètica que representen.

L'ordenació dels compostos ha estat basada en el tipus d'esquelet hidrocarbonat. En primer lloc, es descriuen els compostos acíclics —els lineals i després els ramificats—, i en segon lloc, els cíclics. L'altre criteri d'ordenació es basa en la funcionalitat. D'aquesta manera primer es descriuen els compostos sense heteroàtoms, els hidrocarburs alifàtics i després els aromàtics. A continuació els compostos oxigenats, seguint un ordre creixent de grau d'oxidació, i finalment, els compostos sofrats.

En el segon capítol s'estudien les conques lacustres abans esmentades mitjançant els biomarcadors descrits al primer capítol. S'analitzen els compostos presents a la fracció lipídica de les mostres escollides, i en cada cas se seleccionen els biomarcadors més útils per a la descripció de la conca, que s'estudien d'acord amb l'ordre descrit al primer capítol. D'aquesta manera es determinen les aportacions principals, l'ambient deposicional i la seva evolució diagenètica. Aquests proporcionen una informació acurada de les característiques de la matèria orgànica que es troba a cadascuna de les conques, tant pel que fa a llur origen com a llur posterior evolució.

I

DESCRIPCIÓ DELS LÍPIDS SEDIMENTARIS UTILITZATS COM A BIOMARCADORS

Estratègia analítica

La caracterització estructural dels compostos orgànics és duta a terme habitualment mitjançant tècniques espectroscòpiques com ara: difracció de raigs X, ressonància magnètica nuclear, absorció infraroja o ultraviolada i espectrometria de masses. Totes aquestes, a excepció de l'espectrometria de masses, requereixen disposar de quantitats de l'ordre dels 1-10 mg de compost pur.

La quantitat de compostos lipídics en mostres sedimentàries és molt variable, si bé es poden considerar com a valors habituals concentracions de l'ordre dels $\mu\text{g-ng/g}$ de sediment. Això vol dir que per a ultrapassar els límits de sensibilitat necessaris per a les tècniques abans esmentades caldria extreure quantitats superiors als 1-10 kg de mostra. A aquesta dificultat, cal afegir-hi el problema de la selectivitat, necessària per la complexitat de les mescles que formen els lípids sedimentaris.

A escala de laboratori la dimensió de mostra manejable és d'uns 30-100 grams. Per això la tècnica analítica imprescindible per a la identificació d'aquests compostos és l'espectrometria de masses. A més, la complexitat dels extractes obliga a dur a terme fraccionaments previs per cromatografia de columna i a utilitzar l'espectrometria de masses en combinació amb tècniques d'elevat poder de resolució, com la cromatografia de gasos amb columna capil·lar. Per això el treball realitzat es basa en l'aplicació exhaustiva d'aquesta tècnica amb un sistema d'adquisició de dades per ordinador. Aquesta estratègia, que és limitada solament per la volatilitat dels compostos, és la que ofereix un major potencial i normalment l'única possibilitat d'anàlisi en geoquímica orgànica.

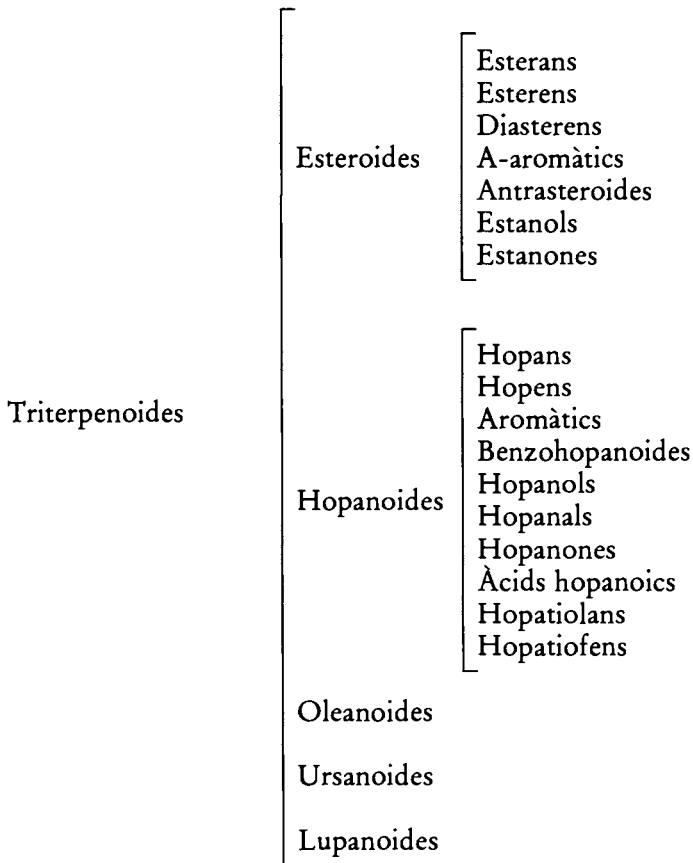
D'acord amb aquest plantejament, a continuació es descriuen les dades analítiques que han permès la identificació dels compostos lipídics que han estat utilitzats com a marcadors geoquímics dins el present estudi. A

més dels espectres de masses, en moltes ocasions es presenten fragmentogrames (representació d'intensitats de trencaments específics, versus temps) que faciliten la utilització del paràmetre temps de retenció.

Per tant, per a cada biomarcador, es mostra el seu espectre de masses i s'expliquen els principals fragments. Aquesta informació es complementa amb una breu descripció dels principals tipus de mostres geològiques on ha estat trobat, siguin sediments lacustres o marins, pissarres bituminoses, carbons o petrolis. Es descriu també el seu origen biològic, i d'aquesta manera es pot esbrinar el paleoambient, és a dir aspectes com el clima, la salinitat o el potencial redox, així com els processos diagenètics soferts pel biomarcador; aquesta darrera informació dóna una idea de l'evolució experimentada pels sediments.

Com a mètode de treball, els biomarcadors han estat ordenats en els grups següents:

Hidrocarburs	[	Lineals Ramificats Isoprenoides
Compostos oxigenats	[	Cromans Alcanols Alcandiols Aldehids Acetals Cetones Cetoalcohols Àcids carboxílics Lactones Hidroxiàcids Àcids dicarboxílics
Compostos sofrats	[	Tiolans Tians Tiofens Benzotiofens
Sesquiterpenoides		
Diterpenoides		



HIDROCARBURS

ALCANS LINEALS

Els alcans lineals que es troben en sediments comprenen una àmplia distribució d'homòlegs, des de C_1 fins a C_{60} . No obstant això, la fracció que ara per ara proporciona més informació sobre l'origen i els processos de transformació de la matèria orgànica sedimentària és la compresa entre C_{13} - C_{40} ; aquesta és la que habitualment és analitzada per cromatografia de gasos.

L'origen d'aquests compostos està relacionat amb la longitud de la cadena hidrocarbonada. Així, quan la distribució dels n -alcans és centrada en les cadenes de més de 22 àtoms de carboni i predominen els homòlegs de

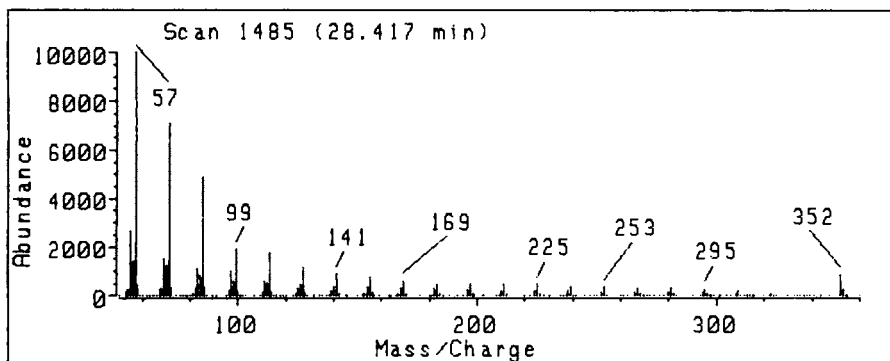


Figura 1. Espectre de masses del pentacosà.

nombre senar d'àtoms de carboni, hom considera que provenen de les cèreres epicuticulars de plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1963); les distribucions dels alcans amb màxim a C_{23} - C_{27} són representatives de maresmes, i les distribucions centrades entre C_{29} - C_{31} usualment corresponent a vegetació de prades o pantans (Nishimoto, 1974; Simoneit *et al.*, 1984). En canvi les cadenes amb una longitud de 15, 17 o 19 àtoms de carboni, són pròpies de membranes de microorganismes, habitualment algues o bacteris (Weete, 1976; Albro, 1976), i les de 14, 16, 18 i 20, de bacteris (Grimalt i Albaigés, 1987).

L'espectre de masses dels alcans, tal com s'exemplifica per al cas del pentacosà a la figura 1, es caracteritza per un pic molecular (m/z 352) de poca intensitat i pels fragments m/z $15 + 14n$ dels quals el pic base se situa a m/z 57, ja que tan sols s'enregistra l'espectre de masses a partir de m/z 50.

Quan s'utilitza la cromatografia de gasos acoblada amb espectrometria de masses, la representació de les intensitats dels fragments m/z 85 o 99 (fragmentograma) permet de destacar el perfil dels n -alcans d'entre la mescla de compostos.

Alquens lineals

Els alquens lineals comprenen usualment homòlegs de 14 a 30 àtoms de carboni.

L'origen d'aquests compostos prové d'aportacions específiques de determinades algues (Weete, 1976), de plantes superiors (Tulloch, 1976) o bé de la deshidratació d'alcohols (Philp i Gilbert, 1986).

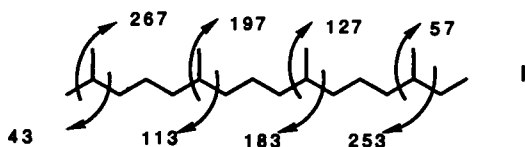
L'espectre de masses dels alquens té una distribució de pics anàloga a l'espectre dels alcans, si bé difereix en dues unitats de massa menys (m/z $55 + 14n$). Quan la funció insaturada es troba en posició 1, el fragment M-28 destaca d'entre l'esmentada sèrie.

ISOPRENOIDES LINEALS

Els isoprenoides de 18, 19 i 20 àtoms de carboni, es troben en més o menys quantitat a totes les mostres geològiques. L'isoprenoide de 19 àtoms de carboni (pristà) elueix just darrera l'heptadecà, i el de 20 (fità), just darrera l'octadecà.

Quan la relació d'abundàncies pristà/fità és inferior a la unitat, es considera que el medi de deposició del sediment és reductor, mentre que si el valor és superior a la unitat es considera que el medi és oxidant (Didyk *et al.*, 1978). Aquesta correspondència es basa en la transformació del radical fitil de la clorofil·la segons les condicions de deposició (Brooks *et al.*, 1969; Dastillung, 1976; Didyk *et al.*, 1978). Així, en medi reductor o anòxic el fitol es redueix a dihidrofitol i aquest a fitè, que posteriorment dona lloc a fità. En canvi, en condicions oxidants o òxiques, el fitol es transforma en àcid fitènic i aquest en àcid fitànic que descarboxila a pristè, del qual s'obté pristà (Ikan *et al.*, 1975). Diversos autors (Goossens *et al.*, 1984; ten Haven, 1986) consideren que el tocoferol, àmpliament distribuït a la natura, també pot ser precursor del fità. També s'ha indicat que el fità es pot produir a partir de fosfatidil glicerofosfat, que és abundant als bacteris halofílics (Nissenbaum *et al.*, 1972). El pristà d'altra banda és produït pel zooplàncton (Blumer *et al.*, 1963).

L'espectre de masses d'aquests isoprenoides és molt semblant al dels alcans ja que conté els mateixos fragments de masses, però amb una distribució d'intensitat diferent. Així en els isoprenoides apareixen destacats els fragments de trencament al costat de la ramificació. Així per exemple, l'espectre de masses del 2, 6, 10, 14-tetrametilhexadecà (fità) (I) (fig. 2) té uns fragments m/z 113 i 127, 183 i 197, la intensitat dels quals és superior a la intensitat dels pics adjacents m/z $15 + 14n$. D'una manera semblant, en el cas del 2, 6, 10, 14-tetrametilpentadecà (pristà) tan sols apareixen amb una intensitat destacada els fragments m/z 113 i 183.



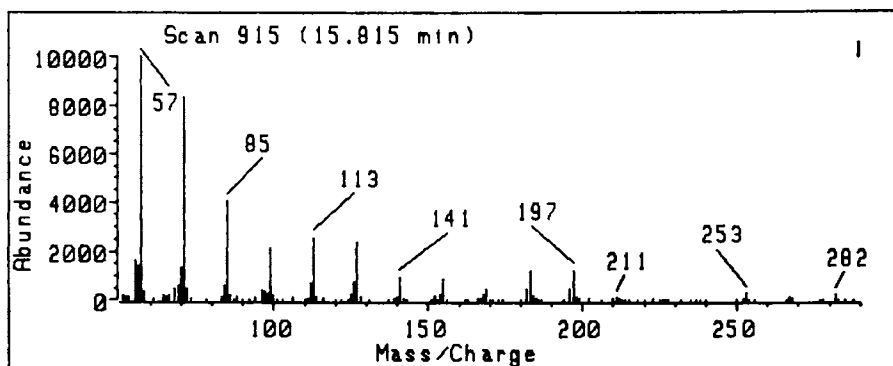


Figura 2. Espectre de masses del fità (I).

A més d'aquests isoprenoides, n'han estat descrits d'altres com l'homòleg regular (cap-cua) de 25 àtoms de carboni, que es troba als bacteris termoacidòfils (Holzer *et al.*, 1979; Risatti *et al.*, 1984). O bé els homòlegs irregulars (cua-cua) que es troben en els bacteris metanògens (Brassell *et al.*, 1981; Rowland *et al.*, 1982). També hi ha isoprenoides regulars de cadenes més llargues de 30, 35 i 40 àtoms de carboni (Albaigés, 1980). L'espectre de masses que es mostra a la figura 3, acompanyat del corresponent esquema de fragmentació, mostra l'isoprenoide regular de 25 àtoms de carboni (2, 4, 6, 10, 14, 18-pentametilicosà, II). Tal com ha estat indicat anteriorment, en l'espectre de masses dels isoprenoides destaquen els fragments de trencament corresponents als punts de ramificació, que difereixen en 70 unitats de massa. Així per al 2, 6, 10, 14, 18-pentametilicosà (II) sobresurt la sèrie m/z 127 + 70 n i la sèrie m/z 113 + 70 n .

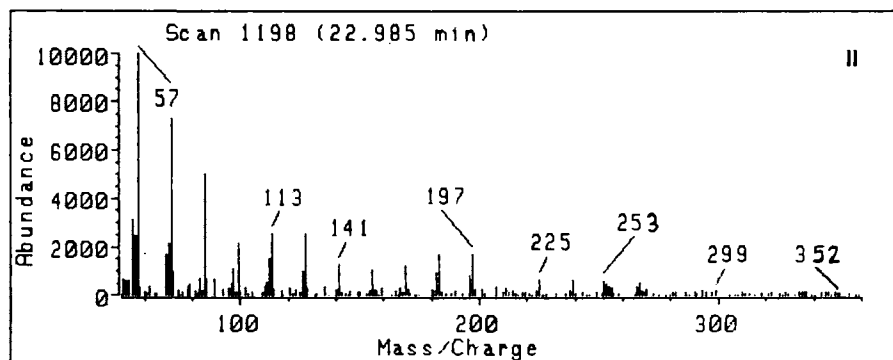
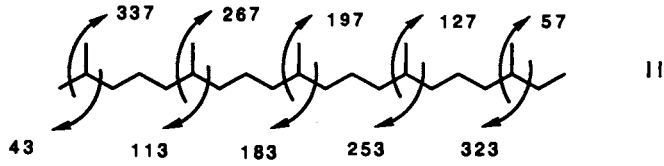
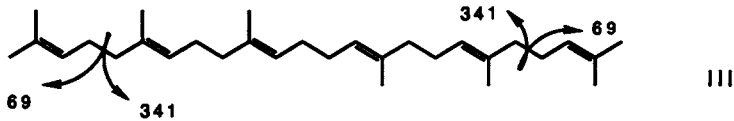


Figura 3. Espectre de masses del 2, 6, 10, 14, 18-pentametilicosà (II).



Isoprenoides lineals insaturats

L'exemple més característic d'aquest grup de compostos és l'esqualè (III), on la unió central de les cadenes d'isoprè ha tingut lloc d'una forma irregular (cua-cua) en comptes de l'habitual cap-cua.



La figura 4 mostra el seu espectre de masses, i a l'esquema adjunt s'indiquen les corresponents fragmentacions d'entre les quals cal destacar els pics m/z 341 i el pic base m/z 69 deguts al trencament en posició al·lílica. El pic molecular és m/z 410.

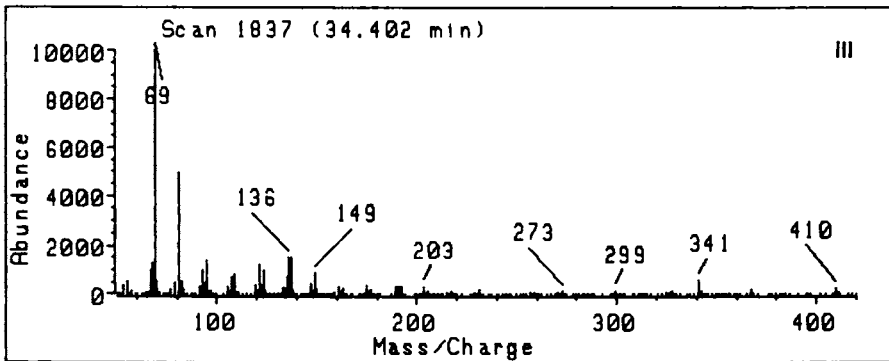


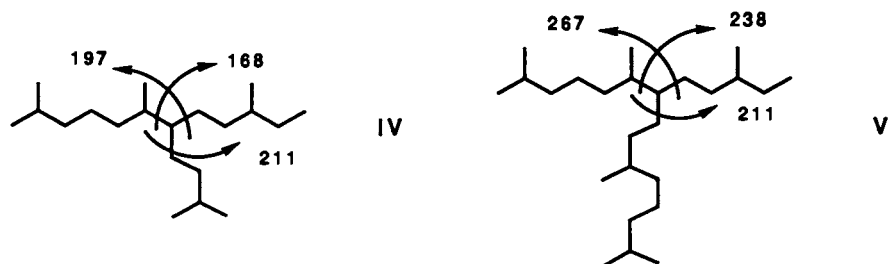
Figura 4. Espectre de masses de l'esqualè (III).

ISOPRENOIDES ALTAMENT RAMIFICATS

El 2, 6, 10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà, el 2, 6, 10, 14-tetrametil-7-(3-metilpentil)pentadecà i el 2, 6, 10, 14, 18-pentametil-7-(3-metilpen-

til)nonadecà, són compostos isoprenoides altament ramificats d'àmplia distribució en sediments recents (Albaigés *et al.*, 1984; Rowland *et al.*, 1985; Robson i Rowland, 1986), que també s'han trobat en pissarres bituminoses (Brassell *et al.*, 1986b). Malgrat que els compostos més coneguts són els isoprenoides de 20, 25 i 30 àtoms de carboni, també hi pot haver homòlegs de longitud de cadena més llarga (Dunlop i Jefferies, 1985). La identificació estructural completa del 2, 6, 10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà (IV) ha estat feta per Yon *et al.*, (1982). El 2, 6, 10, 14-tetrametil-7(3-metilpentil)pentadecà (V) ha estat sintetitzat recentment (Robson i Rowland, 1986).

L'origen d'aquests compostos és ara per ara confús. Tan sols s'ha pogut identificar el 2, 6, 10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà a l'alga verda *Enteromorfa prolifera* (Rowland *et al.*, 1985) i en unes algues diatomees (Nichols *et al.*, 1988).



A la figura 5 es presenten els espectres de masses dels isoprenoides altament ramificats de 20 i 25 àtoms de carboni (IV i V). L'espectre de masses de tots aquests compostos es caracteritza per l'existència d'un doblet d'una abundància relativa del 25% a m/z 168-169 (per al de 20 àtoms de carboni), m/z 238-239 (per al de 25) i m/z 308-309 (per al de 30). A més d'aquest, es troben dos parells de doblets més d'escassa abundància (5%), m/z 196-197 i 210-211 (per al de 20 àtoms de carboni), m/z 210-211 i 266-267 (per al de 25) i m/z 210-211 i 336-337 (per al de 30), que són deguts als altres dos trencaments del carboni terciari pels dos costats on no hi ha tanta ramificació; per això l'abundància és més petita. Tots tres compostos tenen el pic molecular molt poc abundant. En canvi el fragment M-112, que correspon al pic parell més important (m/z 168, 238 i 308) permet reconèixer-los fàcilment.

Pel que fa als alquens, la gran quantitat d'isòmers no ha permès fins ara llur identificació estructural, malgrat els intents duts a terme (Boehm i Quinn, 1978; Requejo i Quinn, 1983; Rowland *et al.*, 1985; Dunlop i Jefferies, 1985).

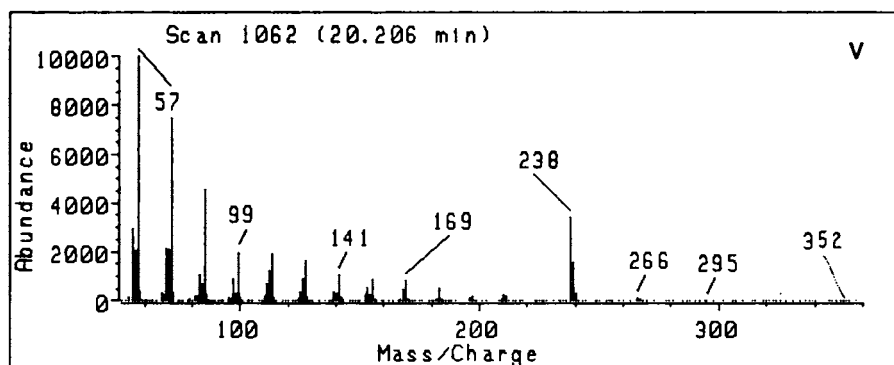
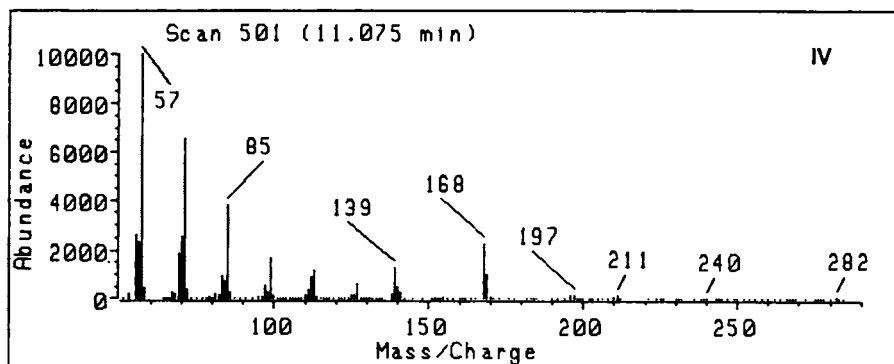


Figura 5. Espectres de masses del 2, 6, 10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà (IV) i 2, 6, 10, 14-tetrametil-7-(3-metilpentil)pentadecà (V).

A continuació es mostren alguns espectres de masses dels isoprenoïdes insaturats ramificats trobats a les conques estudiades. Els de 20 àtoms de carboni (pic molecular m/z 280) es mostren a la figura 6, i els de 25 (pic molecular m/z 350) a la figura 7, el darrer dels quals té la insaturació en posició 6(6'). Aquests mantenen el paral·lisme amb els espectres dels compostos saturats, però no es pot assenyalar ara com ara la localització exacta del doble enllaç.

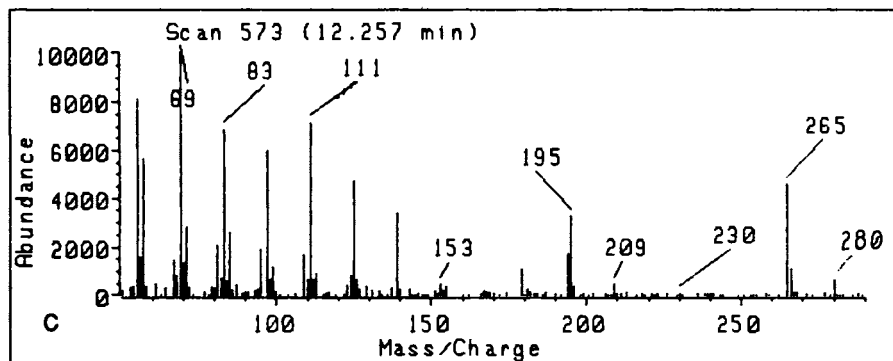
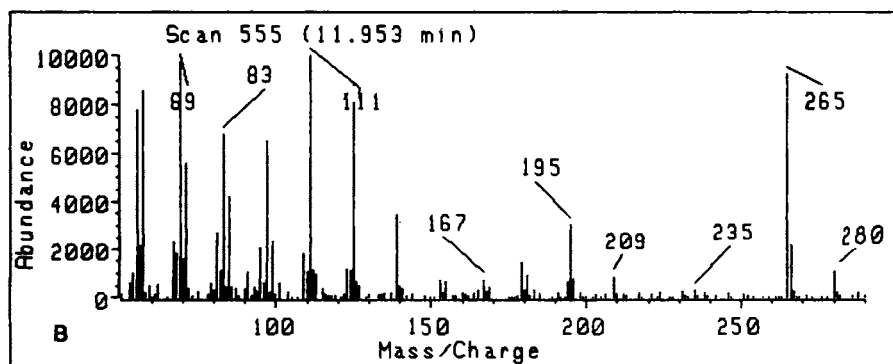
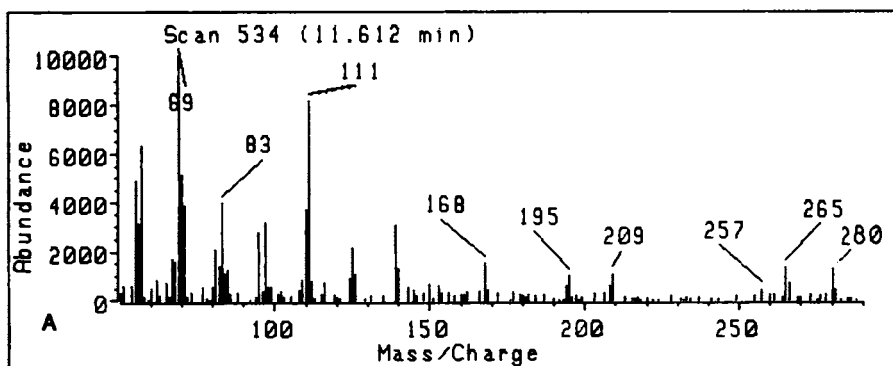


Figura 6A, B i C.

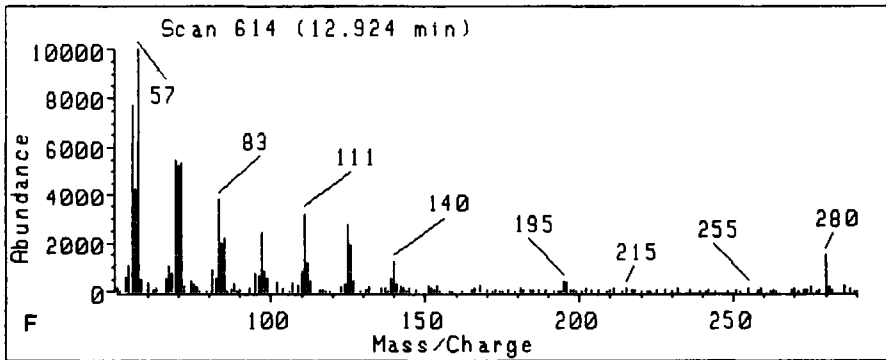
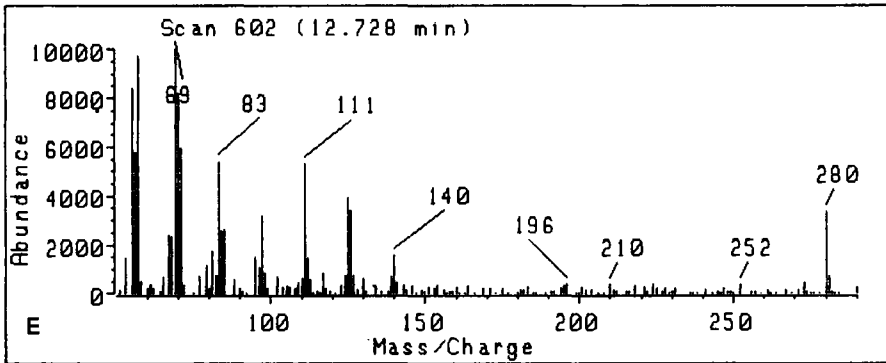
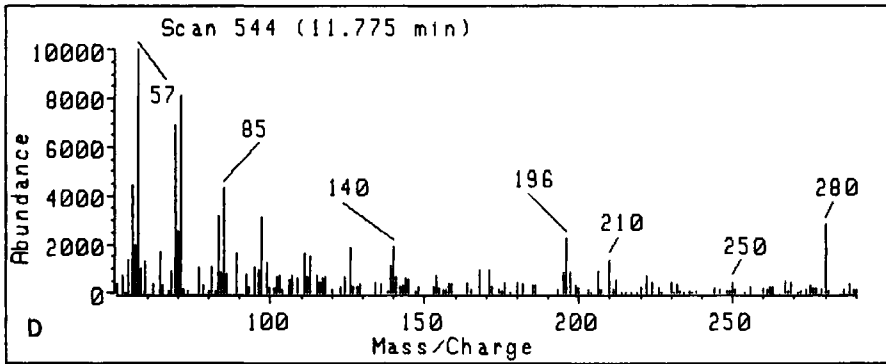


Figura 6D, E i F.

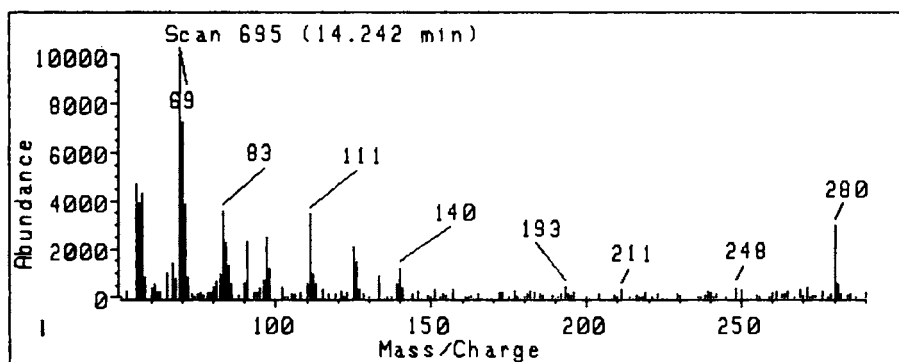
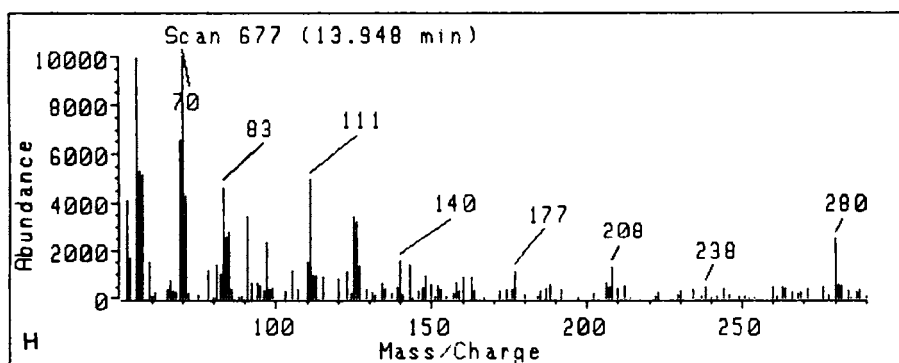
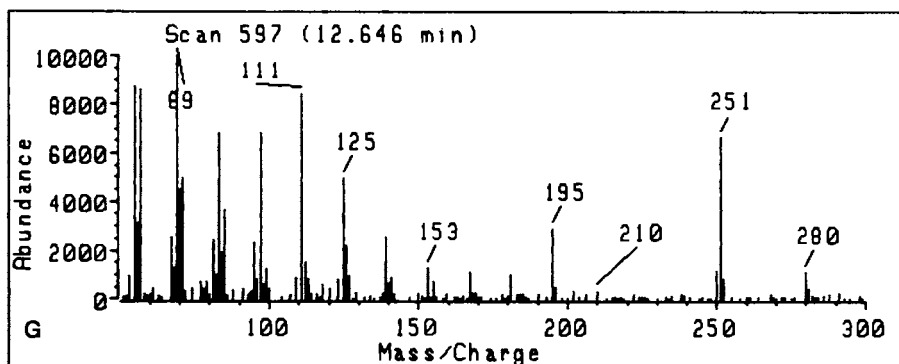


Figura 6G, H i I. Alguns espectres de masses d'isoprenoides ramificats insaturats C20:1.

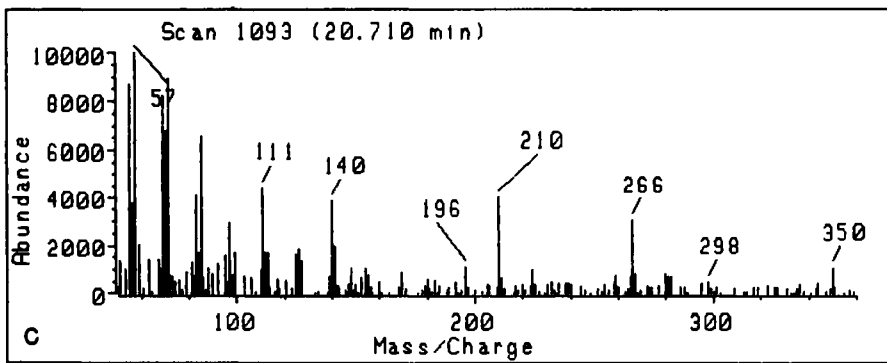
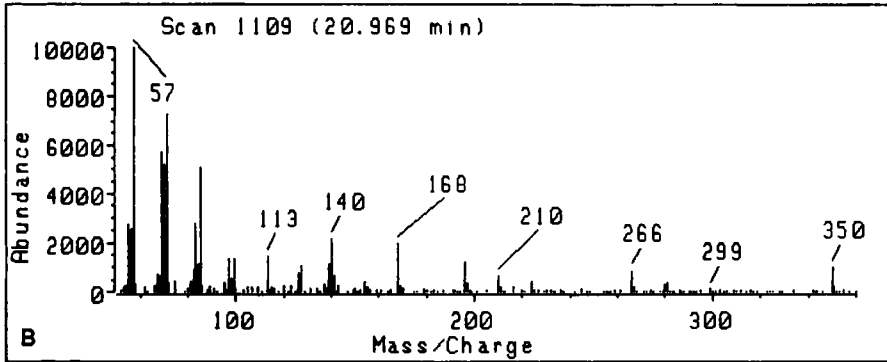
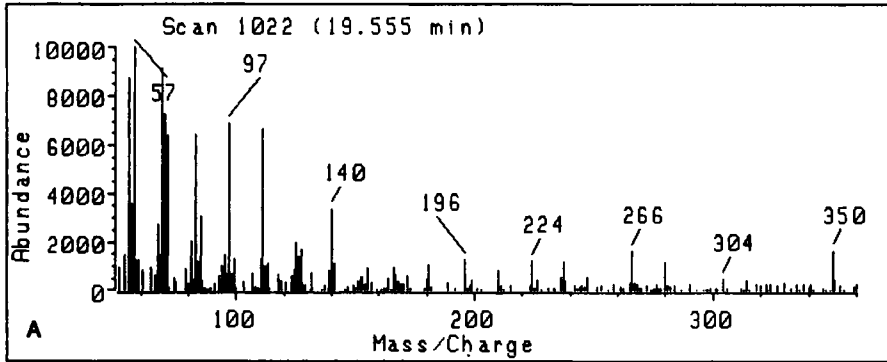
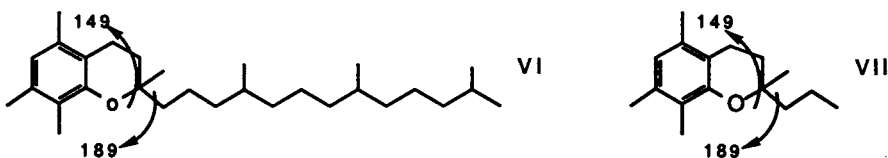


Figura 7A, B i C. Espectre de masses d'uns isoprenoides ramificats insaturats C25:1.

COMPOSTOS OXIGENATS

CROMANS

Els cromans trobats a la geosfera comprenen sèries de compostos amb una cadena isoprenoide que substitueix el carboni 2 de l'anell de cromà i un grau divers de substitució metílica a l'anell aromàtic, tal com es mostra a l'estructura (VI).



Els cromans tenen estructures i distribucions d'homòlegs paral·leles a les dels α , β i γ tocoferols, que han estat identificades en una gran varietat de sediments, plantes superiors, algues i bacteris (Goossens *et al.*, 1984). De fet els tocoferols podrien ser precursors dels cromans si tingués lloc una pèrdua del grup hidroxil de l'anell aromàtic, però això no sembla fàcil, ja que representa un procés molt energètic que potser modificaria l'estructura del compost (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987a). Aquests compostos permeten de reconèixer ambients deposicionals hipersalins.

L'espectre de masses dels cromans identificats en mostres geològiques es caracteritza pel pic molecular força abundant (60%), m/z 386, 400 o 414, segons que hi hagi com a substituents un, dos o tres grups metil. El pic base és m/z $121 + 14n$ on n correspon al nombre de metils de l'anell aromàtic. Aquest pic és degut a la pèrdua d'un grup propè C_3H_4 de l'anell de cromà. A 40 unitats de massa més hi ha el fragment corresponent a l'anell de cromà per pèrdua de la cadena isoprenoide.

A la figura 8 es mostra l'espectre de masses del 2, 5, 7, 8-tetrametil-2-(4, 8, 12-trimetiltridecil)cromà que té una cadena lateral isoprenoide de 16 àtoms de carboni i pic molecular m/z 414. El pic base és m/z 149, i el fragment de 40 unitats de massa més és m/z 189. A la mateixa figura 8 també hi ha l'espectre del 2, 5, 8-trimetil-2-(4, 8, 12-trimetiltridecil)cromà de pic molecular m/z 400. La figura 9 mostra l'espectre de masses d'un cromà identificat per primera vegada; aquest es caracteritza per un pic molecular m/z 232 i el pic base m/z 149, acompanyat del de 40 unitats de massa més, m/z 189. També s'indica l'estructura proposada temptativament (VII).

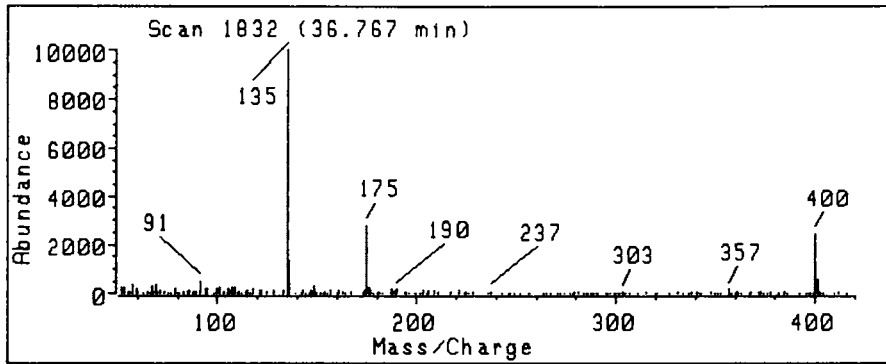
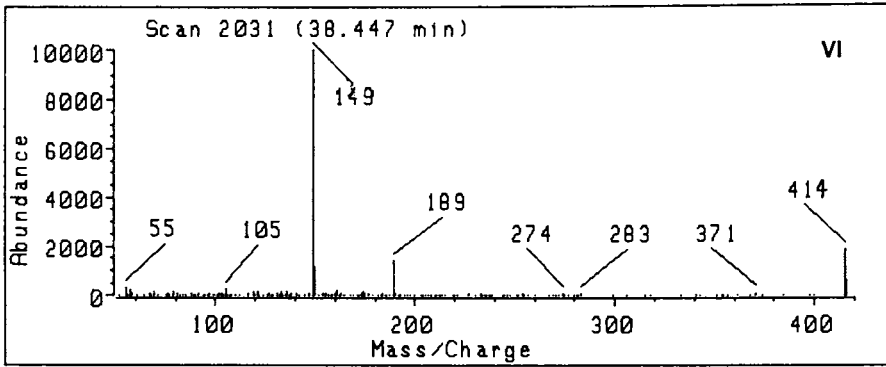


Figura 8. Espectre de masses del 2, 5, 7, 8-tetrametil-2-(4, 8, 12-trimetiltridecil)cromà (VI) i del 2, 5, 8-trimetil-2-(4, 8, 12-trimetiltridecil)cromà.

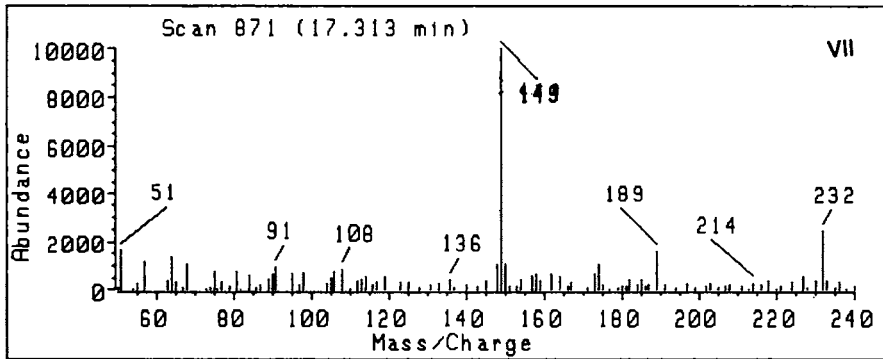


Figura 9. Espectre de masses del 2, 5, 7, 8-tetrametil-2-propilcromà (VII).

A més dels cromans descrits anteriorment, han estat trobats altres compostos, l'espectre de masses dels quals s'adjunta a la figura 10. Probablement tinguin una estructura similar a la descrita per als cromans.

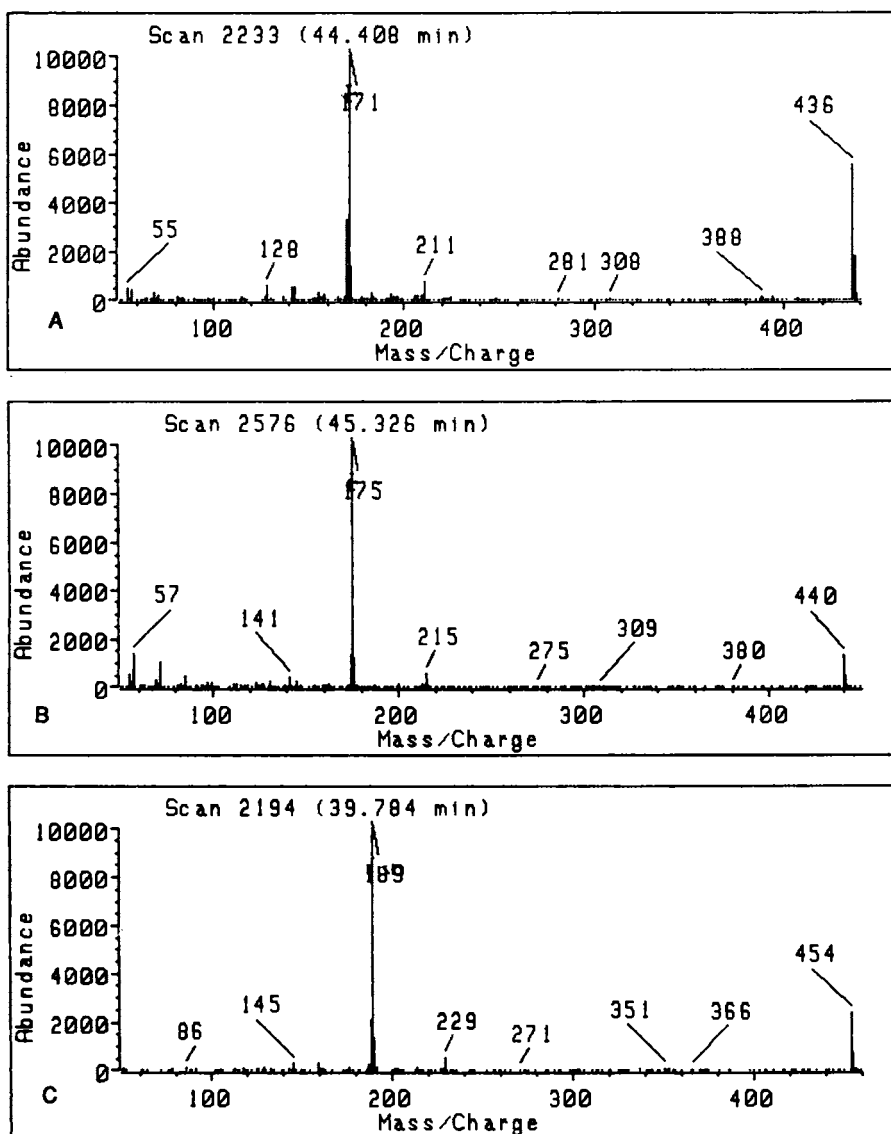


Figura 10A, B i C. Espectre de masses dels compostos desconeguts amb probable estructura de cromà.

ALCOHOLS

1-Alcanols

Els alcohols lineals es troben tant en sediments recents (Sever i Parker, 1969; Ikan *et al.*, 1975; Cranwell, 1978, 1984a) com antics (Arpino *et al.*, 1970; Aizenshtat *et al.*, 1973; Chaffee i Johns, 1985). Normalment comprenen distribucions d'homòlegs entre 14 i 34 àtoms de carboni, amb predomini dels de longitud de cadena de nombre parell. Els *n*-alcanols de cadena curta presenten distribucions centrades al voltant de l'hexadecanol i provenen dels esters cèrids de bacteris (Albro, 1976) i algues (Weete, 1976). Les distribucions centrades al voltant de l'alcohol de 22 àtoms de carboni es troben en microorganismes que descomponen les algues (Johns *et al.*, 1980; Cranwell, 1981a). Finalment els alcohols de cadena llarga, centrats al voltant de C_{26} provenen de plantes superiors. Originàriament es troben en forma d'esters cèrids (Tulloch, 1976) o com a alcohols lliures (Eglinton i Hamilton, 1967). Els alcohols centrats al voltant de C_{32} també estan relacionats amb la vegetació continental (Morrison i Bick, 1967; Nip *et al.*, 1986).

A fi d'aconseguir una millor elució a les columnes cromatogràfiques, abans de l'anàlisi per cromatografia de gasos, es protegeix la funció alcohol amb els trimetilsilil derivats (vegeu, part experimental). Els espectres de masses obtinguts i que són presentats a continuació corresponen, per tant, als derivats sililats.

A la figura 11A es mostra l'espectre de masses del trimetilsilil èter del *n*-tetracosanol (VIII), representatiu d'aquest tipus de compostos. Aquest es caracteritza per un pic m/z 75 degut al fragment (Me_3SiOH) , el pic m/z 103 degut al fragment CH_2OSiMe_3 i el pic base corresponent a la pèrdua d'un grup metil de la funció trimetilsilil.

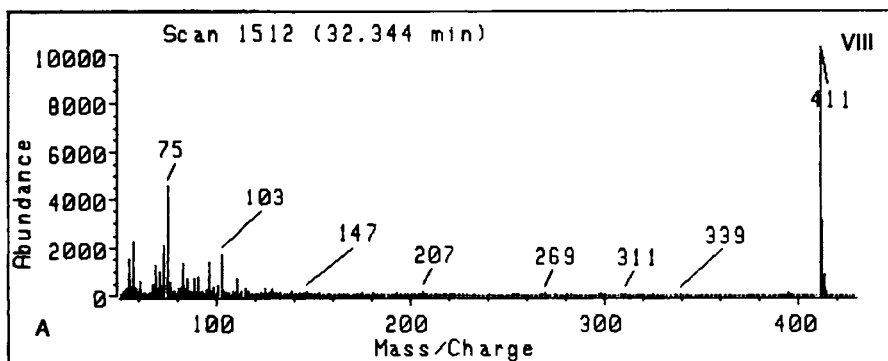


Figura 11A. Espectre de masses del trimetilsilil derivat del 1-tetracosanol (VIII).

2-Alcanols

En general, aquests compostos mostren una distribució d'homòlegs del mateix rang que els *n*-alcanols i un predomini de les cadenes amb nombre parell d'àtoms de carboni. Les distribucions amb predomini dels homòlegs C_{16} - C_{20} provenen dels lípids de les parets cel·lulars dels bacteris (Cranwell, 1980). Això es basa en observacions fetes sobre cultius aeròbics d'*Escherichia Coli* (Naccarato *et al.*, 1972). D'altra banda els centrats al voltant de C_{16} han estat identificats a l'alga *Rotifera*, protozous ciliats i bacteris fotosintetitzadors vermells (Robinson *et al.*, 1984), microbacteris (Pangborn i Anderson, 1936; Reeves i Anderson, 1937) i a la cera epicuticular de la civada (gramínia) (Wettstein-Knowles i Netting, 1976). A les mostres estudiades han estat trobades majoritàriament les distribucions de predomini senar. Per la similitud del perfil dels 2-alcanols i els alcans, tot fa pensar que aquells són producte d'una oxidació bacteriana específica sobre els alcans (Kester i Foster, 1963; Killinger, 1970; Allen *et al.*, 1971; Hayasaka i Klishe, 1971).

Tal com es mostra a la figura 11B, l'espectre de masses dels trimetilsilil derivats d'aquests compostos es caracteritzen per: a) un pic base m/z 117 degut al fragment $CH_3CHOSiMe_3$; b) un pic m/z 73 propi del grup $SiMe_3$; c) el fragment m/z 75 ja esmentat propi dels trimetilsililoxi derivats, i d) el fragment corresponent a la pèrdua del grup metil, que en aquest cas és un fragment d'intensitat baixa (10%) en comparació amb la del corresponent espectre dels *n*-alcanols (Übik *et al.*, 1975).

3-Alcanols

Aquests alcohols, aquí identificats per primera vegada en mostres geològiques, comprenen una distribució d'homòlegs anàloga als alcohols anteriorment descrits, és a dir amb predomini de les cadenes amb nombre senar d'àtoms de carboni.

Tal com es mostra a la figura 11C, l'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza per la presència dels pics m/z 73 i 75 anteriorment descrits, el pic base m/z 131 degut al fragment $CH_3CH_2CHOSiMe_3$, el pic de pèrdua del grup etil (35%) i el fragment de pèrdua del grup metil d'intensitat baixa (5%).

Altres alcohols lineals

El grup hidroxil també es pot situar en posició 4, 5 o 6 tal com ha estat trobat en les mostres estudiades. Els homòlegs identificats comprenen el

mateix rang i predomini senar que els alcohols anteriorment descrits. Pel que fa al seu origen, degut a l'analogia de distribucions, cal pensar que sigui també l'atac bacterià descrit per als anteriors alcohols secundaris.

A la figura 11D es mostra l'espectre de masses d'un d'ells, el 4-hexacosanol, que té el mateix tipus de fragmentació ja descrita per als altres però amb el pic base de 14 unitats de massa més que el del 3-pentacosanol. Tal com ja hem vist en els casos anteriors, aquest és característic de la posició del grup hidroxil a l'esquelet hidrocarbonat. D'altra banda, el temps de retenció dels isòmers posicionals disminueix a mesura que el grup hidroxil es troba situat en posicions més centrals de la cadena hidrocarbonada. A la figura 12 es presenta un fragmentograma il·lustratiu de totes aquestes sèries d'alcohols.

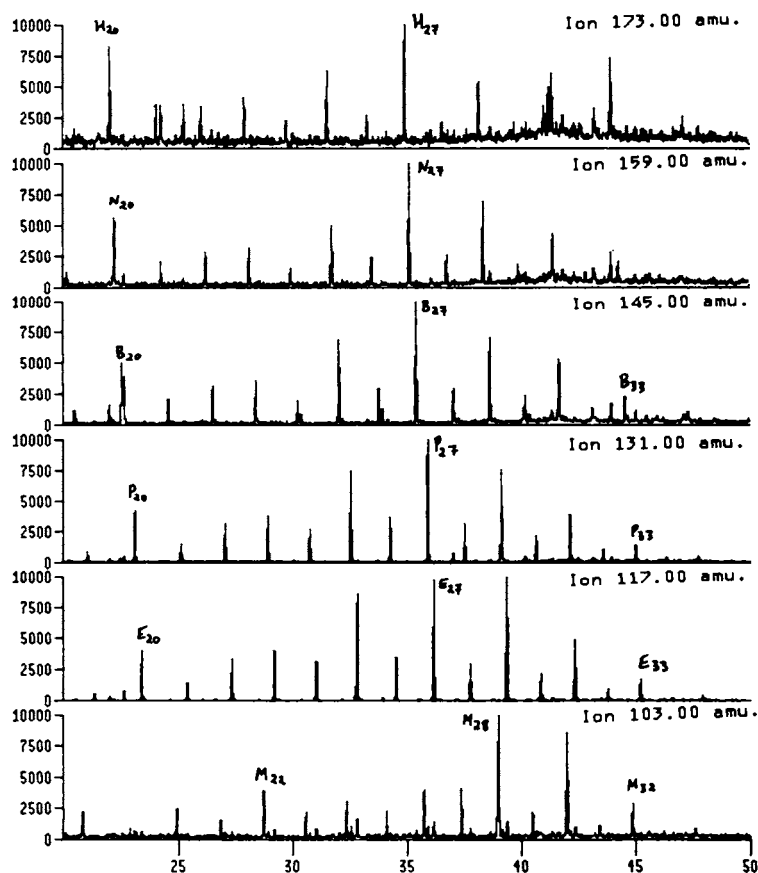


Figura 12. Fragmentogrames corresponents als 1-alcohols (M, m/z 103), 2-alcohols (E, m/z 117), 3-alcohols (P, m/z 131), 4-alcohols (B, m/z 145), 5-alcohols (N, m/z 159) i 6-alcohols (H, m/z 173).

ALCANDIOLS

La majoria d'aquests compostos constitueixen sèries homòlogues de 28 a 32 àtoms de carboni amb predomini de les cadenes de nombre parell i els dos grups hidroxil en posició 1, 15. Aquests diols foren descrits i identificats per primera vegada per de Leeuw *et al.*, (1981) en sediments del mar Negre. Posteriorment el nombre d'alcandiols identificats s'amplià fins als homòlegs de 24 a 32 àtoms de carboni i amb els dos grups hidroxil en posicions relatives 1,12; 1,13 i 1,14 (Smith *et al.*, 1983; ten Haven, 1986).

Al present recull, a part dels alcandiols descrits, han estat trobats nous compostos com l'homòleg de 30 àtoms de carboni amb els grups hidroxil en posició relativa 1,13; 1,14; 1,16 i 1,17; els C_{31} amb els grups hidroxils en posició 1,13 i 1,14; el C_{32} amb els grups hidroxil a 1,16 i 1,17 i el C_{36} amb els grups hidroxil en posició 1,19.

Els alcandiols han estat identificats en sediments marins (de Leeuw *et al.*, 1981; Smith *et al.*, 1983; ten Haven, 1986) i lacustres (Robinson *et al.*, 1986). En general, s'admet que provenen d'algues coccolitoforals (de Leeuw *et al.*, 1981) o cianofícies (ten Haven, 1986), si bé compostos semblants han estat trobats a l'àcid micòlic de bacteris (Bordet i Michel, 1969).

A la figura 13 es mostra l'espectre de masses de l'1,15-dotriacontadiol (IX) en forma de trimetilsilil derivat. La característica principal d'aquest consisteix en els dos trencaments contigus al grup trimetilsilil èter del centre de la cadena (m/z 341 i 387) i els pics m/z 73 i 75 propis dels silil derivats.

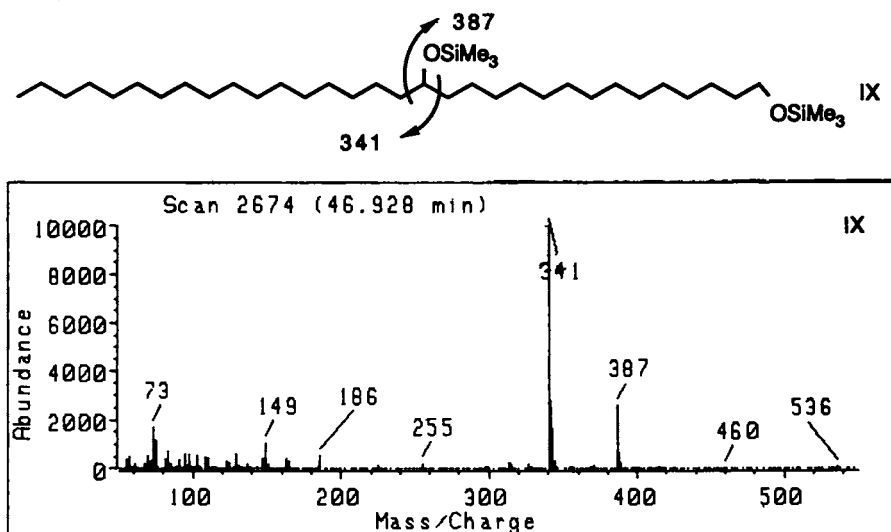


Figura 13. Espectre de masses de l'1,15-dotriacontadiol (IX).

ALDEHIDS

Els *n*-alcanals de cadena llarga i predomini parell, homòlegs de 16 a 32 àtoms de carboni, han estat descrits en pissarres bituminoses (Cardoso i Chicarelli, 1983) i sediments marins costaners (Dastillung *et al.*, 1980a; Albaigés *et al.*, 1984; Prahl i Pinto, 1987).

Els *n*-alcanals de longitud de cadena superior a C_{22} i predomini dels homòlegs amb nombre parells d'àtoms de carboni, es considera que provenen de les plantes superiors, siguin gimnospermes o angiospermes (Prahl i Pinto, 1987), on els aldehyds són l'intermedi biosintètic d'oxidació d'alcohols a àcids dins les ceres epicuticulars. En canvi, les distribucions entre C_{14} i C_{24} sense predomini parell-senar han estat trobades en bacteris (Peterson *et al.*, 1966; Killinger, 1970).

L'espectre de masses dels aldehyds es reconeix pel pic base m/z 43 o 57, segons la llargària de la cadena, i sobretot per la sèrie de fragments de massa parell deguts al grup (C_nH_{2n-2}). Entre aquests, el pic amb $n = 6$ (m/z 82) té una intensitat elevada i és idoni per a destacar aquests compostos per fragmentografia de masses. Per l'escassa abundància del pic molecular, s'utilitza el pic de pèrdua d'aigua ($M-18$) i el pic de pèrdua del grup CH_3CHO ($M-44$) per a obtenir el pes molecular dels homòlegs. A la figura 14 es descriu l'espectre de masses de l'eicosanal (X), on apareixen els pics anteriorment descrits.

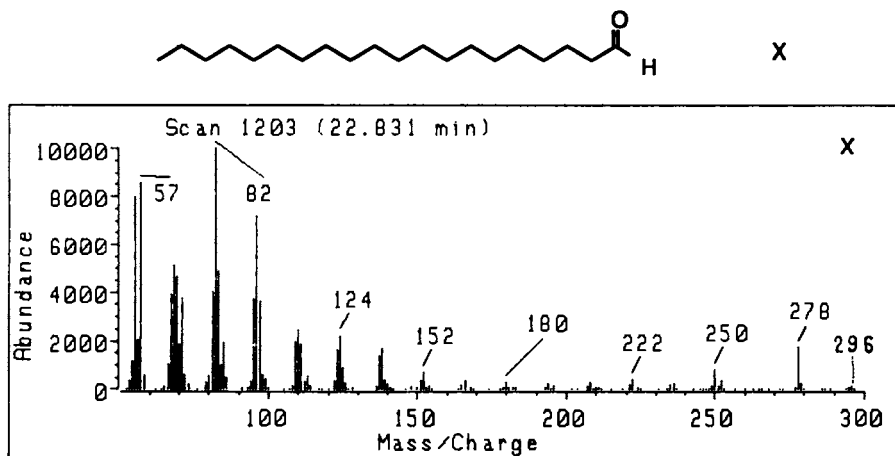


Figura 14. Espectre de masses de l'eicosanal (X).

Dins aquesta sèrie han estat trobats també aldehyds d'estructura isoprenoide. El fitanal (XI), que és un aldehyd de 20 àtoms de carboni apareix com a producte de diagènesi del fitol en medis de deposició oxidants.

ACETALS

Paral·lelament a les distribucions d'aldehids acabades d'esmentar, s'han trobat també sèries d'acetals metílics la presència dels quals hem interpretat com un artefacte experimental. En efecte, a l'etapa d'extracció, i en concret després de la saponificació, es fa una acidificació en presència de metanol fins a $\text{pH} = 2$. Aquesta reacció produeix la transformació parcial dels aldehids als corresponents acetals metílics.

Llur espectre de masses es caracteritza per un pic a $M-31$ de pèrdua del grup OCH_3 , un fragment de massa parell per pèrdua de 64 unitats de massa ($2 \times \text{CH}_3\text{OH}$), i el pic base m/z 75 degut al grup $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$. A la figura 15 es mostra l'espectre de masses de l'1,1-dimetoxitricosà (XI).

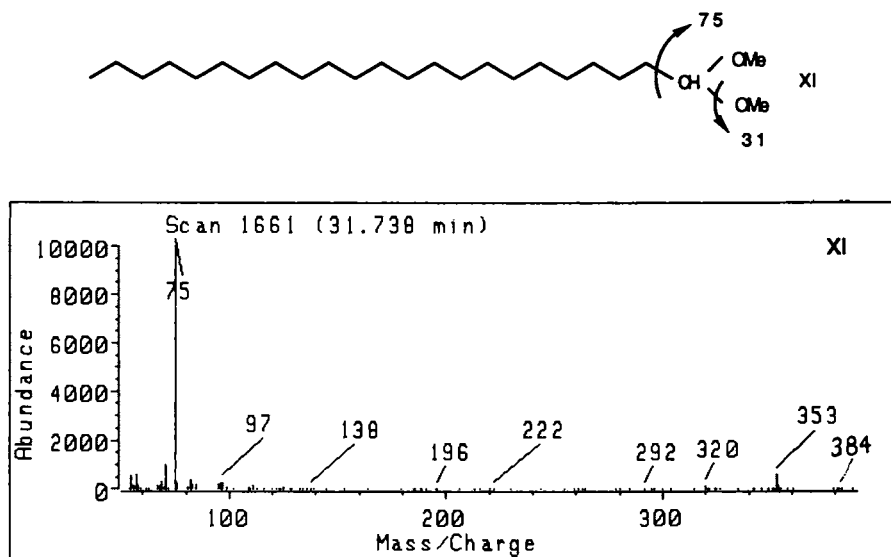


Figura 15. Espectre de masses de l'1,1-dimetoxitricosà (XI).

En el fraccionament per cromatografia de columna dels extractes, aquests compostos s'elueixen juntament amb els esters i cetones (vegeu part experimental). La utilització de fragmentografia de masses en facilita l'estudi. Això es mostra a la figura 16. El fragmentograma corresponent a l'ió m/z 75 destaca el perfil dels acetals, en el qual també s'observen els esters metílics dels àcids carboxílics lineals. No obstant, això, aquests es destaquen d'una manera més selectiva en representar els pics que tenen el fragment m/z 74. El fragmentograma m/z 96 correspon als aldehids, on també apareixen entremig les metilcetones. Aquestes es representen millor

pel fragmentograma m/z 59, on figura tota la sèrie homòloga de les 2-alcanones d'una forma quasi exclusiva.

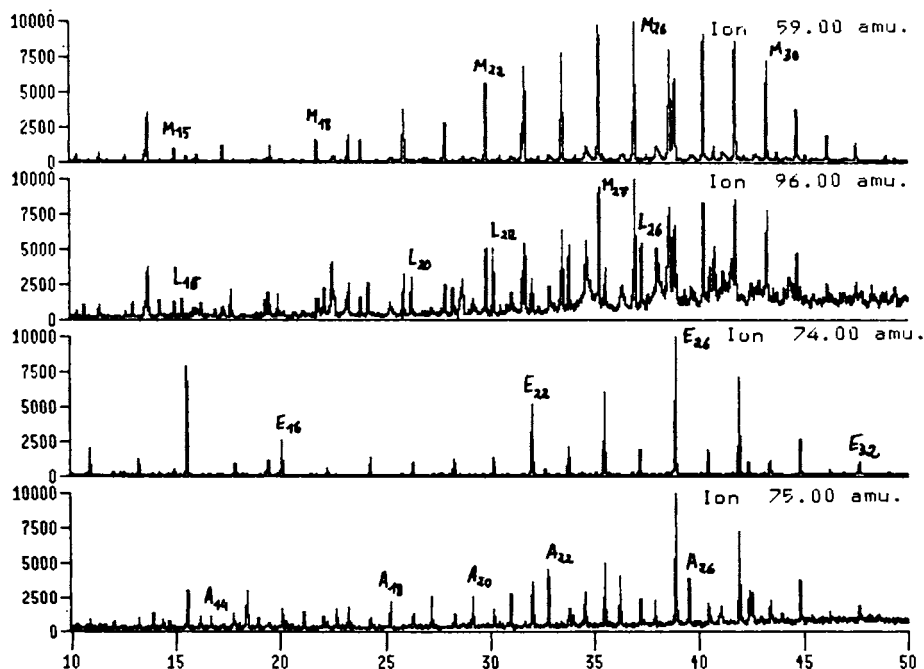


Figura 16. Fragmentogrames corresponents als acetals (A, m/z 75) i esters metílics (E, m/z 74), així com aldehids (L, m/z 96) i metilcetones (M, m/z 59).

CETONES

2-Alcanones

Les cetones identificades en mostres geològiques tenen el grup carbonil localitzat en diverses posicions, si bé la més freqüent és la posició 2. La primera vegada que s'aïllen les metilcetones és en una torba (Morrison i Bick, 1966); després s'han identificat en diferents tipus de sediments (Dastillung, 1976, Dastillung *et al.*, 1980a; Cranwell, 1977, 1981a; Johns *et al.*, 1980; Brassell, 1980; Volkman *et al.*, 1981, 1983; Cardoso i Chicarelli, 1983; Albaigés *et al.*, 1984; Prahl i Pinto, 1987). En general es troben mesclades d'homòlegs amb predomini dels de longitud de cadena senar i amb el màxim localitzat entre el C_{27} , C_{29} i C_{31} .

L'oxidació microbiana en posició β dels alcans, àmpliament reconeguda com a procés biosintètic dels microorganismes, és el procés més important pel qual se suposa que es formen les metilcetones (Arpino *et al.*, 1970; Allen *et al.*, 1971; Brassell *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1983). Ara bé, aquest procés pot tenir lloc a la mateixa columna d'aigua (*in situ*), quan les distribucions d'alcans i cetones és paral·lela en el predomini parell-senar (Brassell, 1980) o bé en el sòl quan les distribucions no són paral·leles (Volkman *et al.*, 1983). Una via alternativa és la constituïda per la descarboxilació dels β -cetoàcids provinents de materials terrestres (Morrison i Bick, 1966; Arpino *et al.*, 1970; Dastillung *et al.*, 1980a; Cranwell, 1981a). Finalment l'origen podria no ser bacterià ja que també s'han identificat metilcetones en plantes superiors (Scora *et al.*, 1986), i homòlegs superiors a C_{36} en coccolitofòrids (Volkman *et al.*, 1980a; de Leeuw *et al.*, 1980).

L'espectre de masses de les metilcetones es caracteritza sobretot per l'ió diagnòstic m/z 58, provinent de la transposició de McLafferty. El pic molecular és poc abundant. També s'observen el pic de pèrdua del grup metil unit al carbonil (M-15) i el de pèrdua d'aigua (M-18). Aquest darrer, juntament amb l'anterior, forma un doblet característic. L'altre doblet diagnòstic correspon als pics M-58 i M-60 originats per la pèrdua del trencament de McLafferty i dos àtoms d'hidrogen addicionals (Carpenter *et al.*, 1968). A la figura 17 es mostra l'espectre de masses corresponent a la 2-pentacosanona (XII).

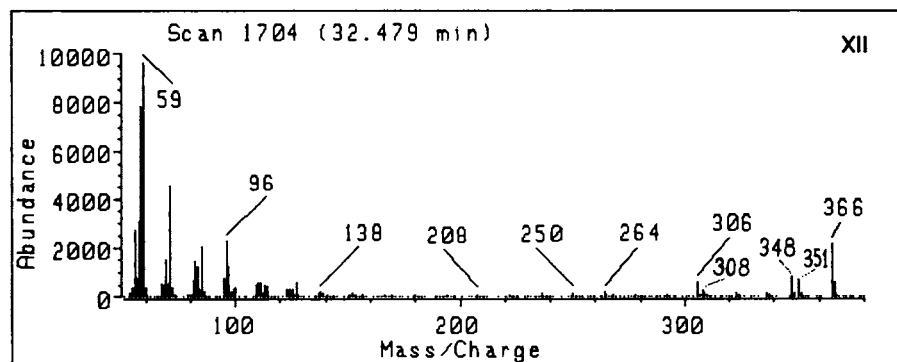
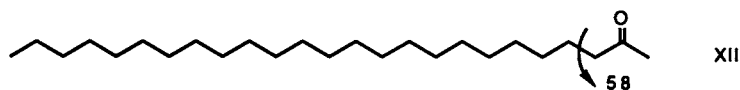


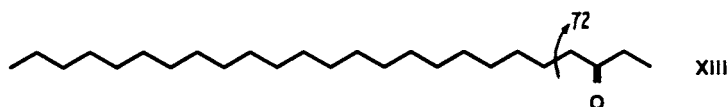
Figura 17. Espectre de masses de la 2-pentacosanona (XII).

3-Alcanones

Les etilcetones lineals i saturades s'identifiquen aquí per primera vegada en una mostra geològica. Comprenen els homòlegs de 17 a 31 àtoms de carboni, amb predomini senar.

Pel que fa a l'origen, la similitud de distribució dels homòlegs de la sèrie de les metil- i etilcetones a les mostres estudiades sembla indicar que provenen de l'oxidació microbiana dels alcans (Allen *et al.*, 1971).

Els fragments diagnòstics són el m/z 72, originat per la transposició de McLafferty, que apareix juntament amb els pics de trencament en β respecte del carbonil: m/z 71 i M-71. També s'observa el trencament corresponent a la pèrdua del grup etil unit al carbonil (M-29). D'altra banda apareix el doblet corresponent als fragments de trencament M-72 i dos hidrògens addicionals (M-74); aquests fragments s'il·lustren a l'espectre de masses de la 3-pentacosanona (XIII) (figura 18A).



Altres cetones lineals

El grup carbonil també es pot situar en posició 4, 5 i 6, tal com ha estat identificat per primera vegada en les mostres geològiques estudiades. Aquestes cetones es caracteritzen perquè tenen els mateixos homòlegs que la sèrie de les 3-alcanones, amb un predomini també senar.

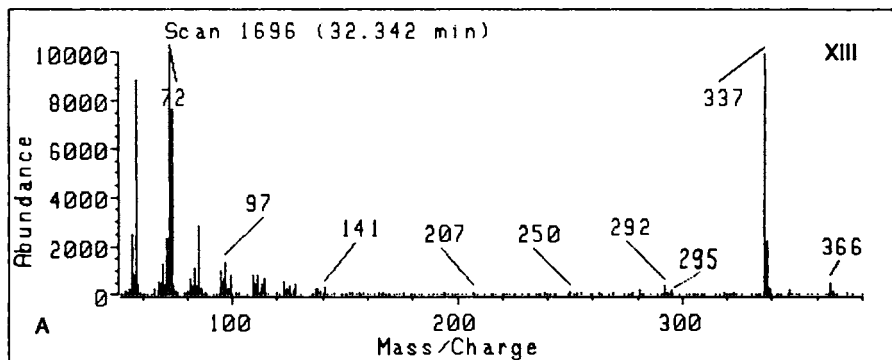


Figura 18A. (Continua).

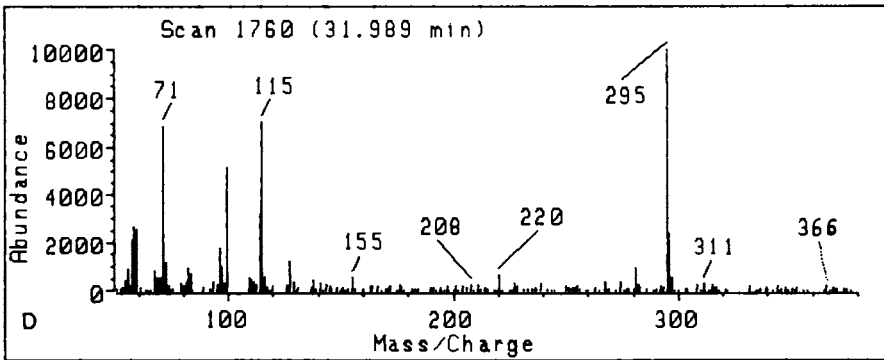
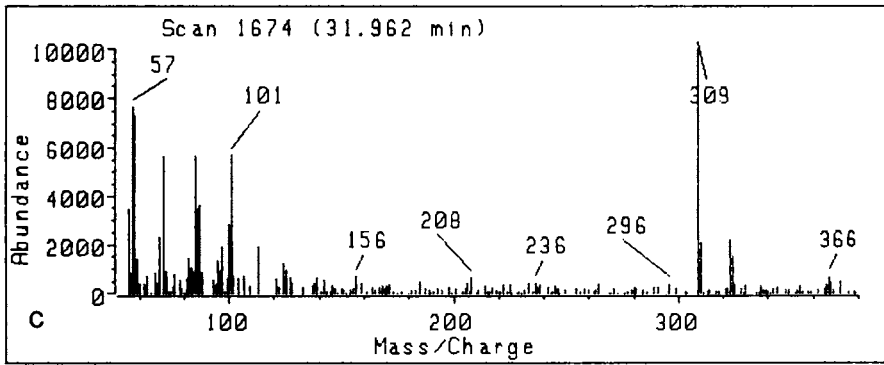
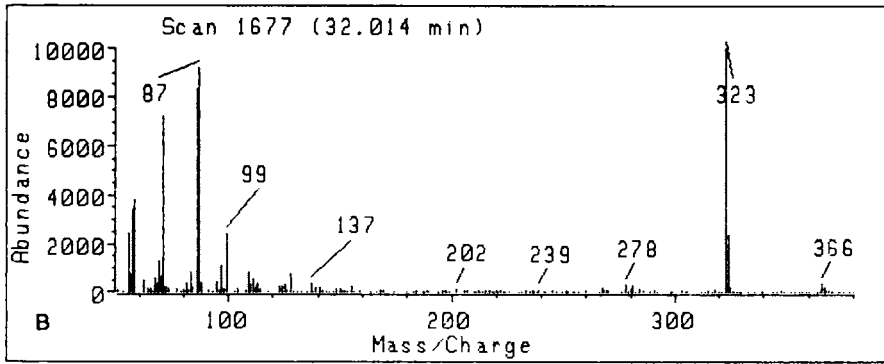


Figura 18B, C i D. Espectres de masses de les 3-, 4-, 5- i 6-pentacosanones.

La similitud en les distribucions de les metil- i etilcetones abans descrites i aquestes altres cetones lineals fa pensar que tinguin un origen comú, relacionat amb l'oxidació a diverses posicions dels mateixos precursors, molt probablement alcans o alcanols (Allen *et al.*, 1971).

Els espectres de masses corresponen al mateix esquema de fragmentació ja descrit per les 3-alcanones. A més del fragment característic de transposició de McLafferty, es troba el doblet corresponent al pic molecular menys el fragment de transposició de McLafferty i el de dos hidrògens menys. També apareixen els fragments relatius als trencaments en β respecte del carboni unit a la cadena més llarga i la pèrdua del grup alquil de la cadena curta. Tots aquests pics queden reflectits en els espectres de la 3-pentacosanona, 4-pentacosanona, 5-pentacosanona i 6-pentacosanona (fig. 18) il·lustratiu del tipus de fragmentació anteriorment descrit.

La combinació de les dades espectroscòpiques i cromatogràfiques facilita l'estudi de les distribucions d'aquestes cetones. Així, a la figura 19 es mostren els fragmentogrames obtinguts per representació del trencament corresponent a la transposició de McLafferty, m/z 58 + 14 n, on $n = 0$ per a les metilcetones, $n = 1$ per a les etil, $n = 2$ per a les propil- i $n = 3$ per

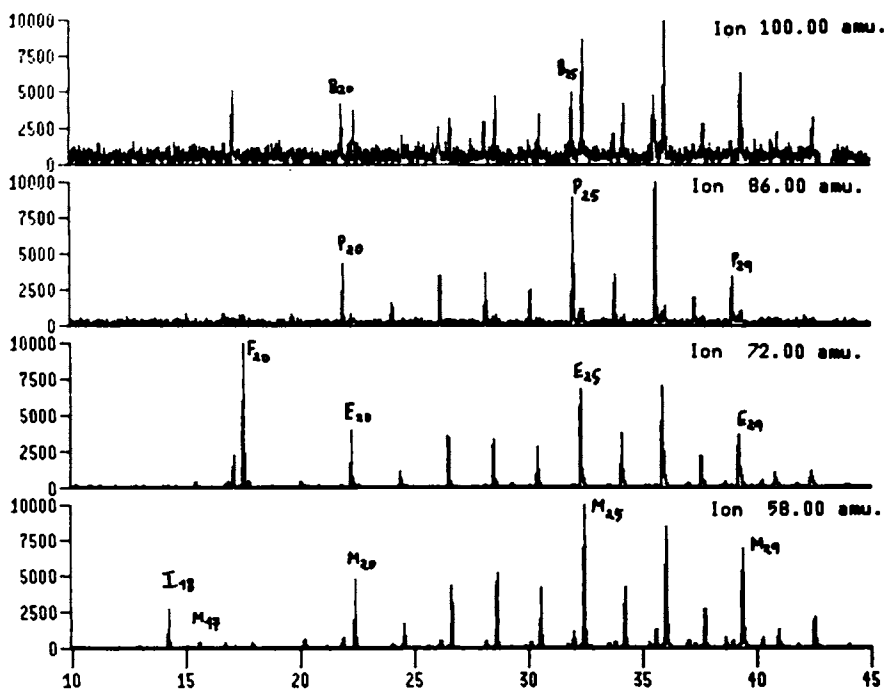


Figura 19. Fragmentogrames de les metil- (M), etil- (E), propil- (P) i butilcetones (B).

a les butil. Semblantment al que passava amb els alcohols, a mesura que el grup carbonil avança cap al centre de la molècula, els temps de retenció dels corresponents homòlegs són inferiors.

CETONES ISOPRENOIDES

Un altre tipus de cetones àmpliament difoses en mostres sedimentàries són les d'estructura acíclica isoprenoide, usualment relacionades amb productes de degradació del fitol, la part acíclica de la clorofil·la (Ikan *et al.*, 1973).

Tanmateix, cal esmentar que la 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona també pot ser un artefacte generat a partir del fitol durant el procés de saponificació dels extrets (vegeu part experimental).

A la figura 20 es mostra l'espectre de masses de la 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona (XIV) caracteritzat pel pic base m/z 58, el pic M-58 i la sèrie $C_n H_{2n-3}$ de m/z $95 + 14n$. També conté el fragment M-15 (3%), el M-18 (20%) i el pic molecular molt poc abundant (3%).

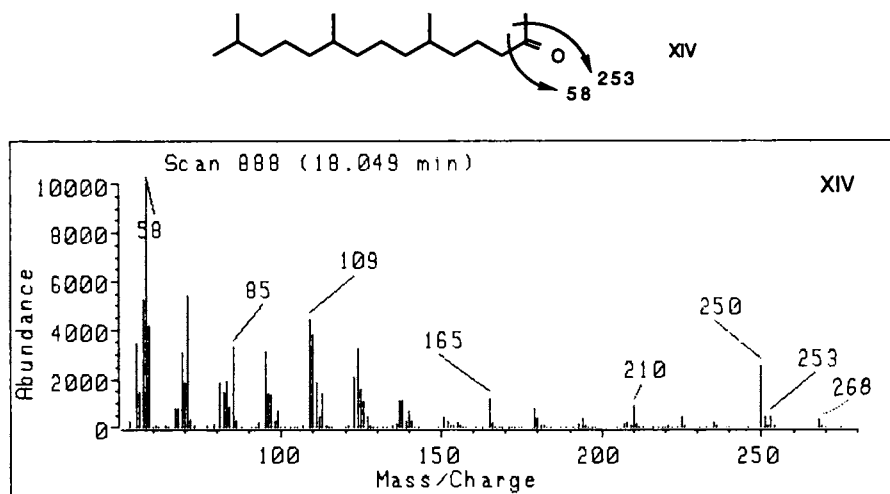


Figura 20. Espectre de masses de la 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona (XIV).

Finalment, es mostren unes cetones descrites per primera vegada. Aquestes, per similitud als compostos majoritaris allí identificats són probablement cetones ramificades. Llurs espectres de masses apareixen a la figura 21. El primer espectre (fig. 21A) correspon a la 3, 9, 13-trimetil-6-(1',5'-dimetilhexil)-2-tetradecanona d'estructura XV.

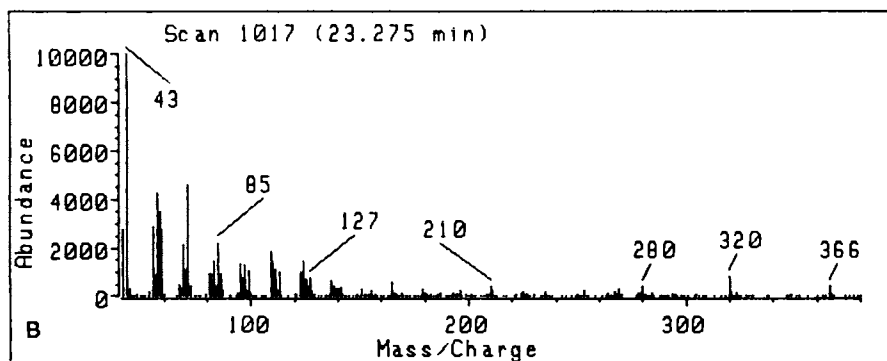
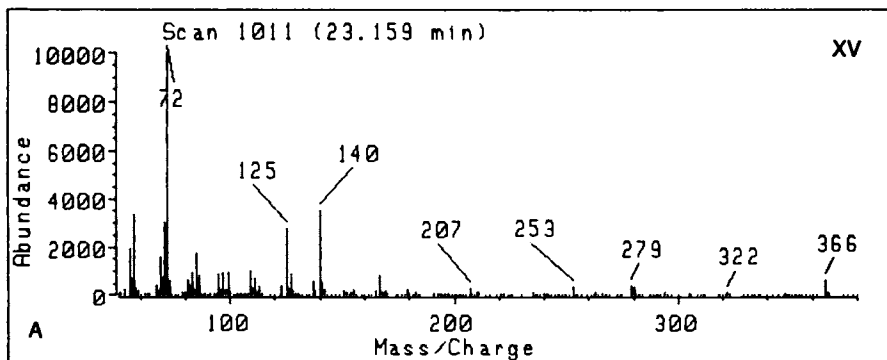
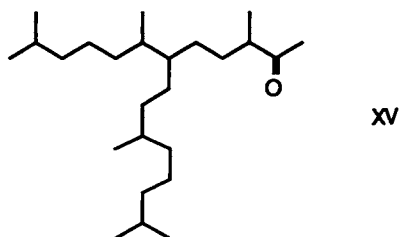


Figura 21A i B. (Continua).

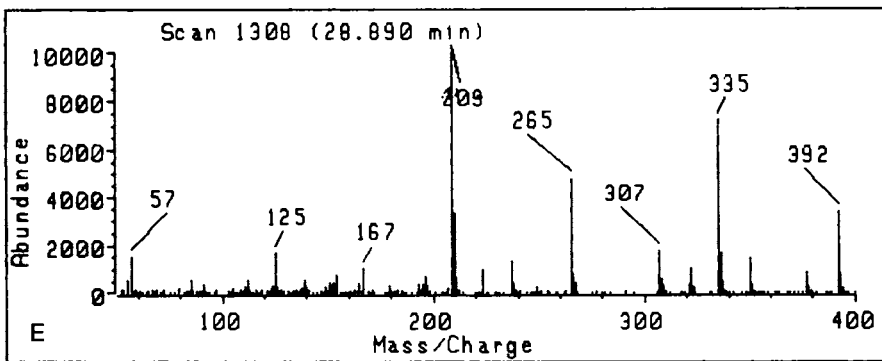
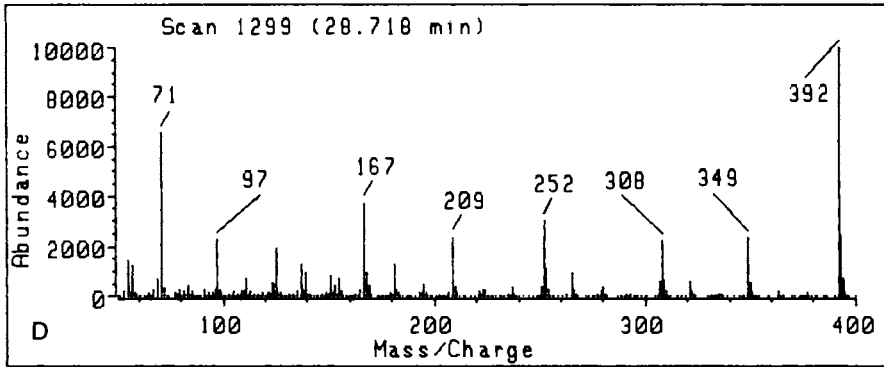
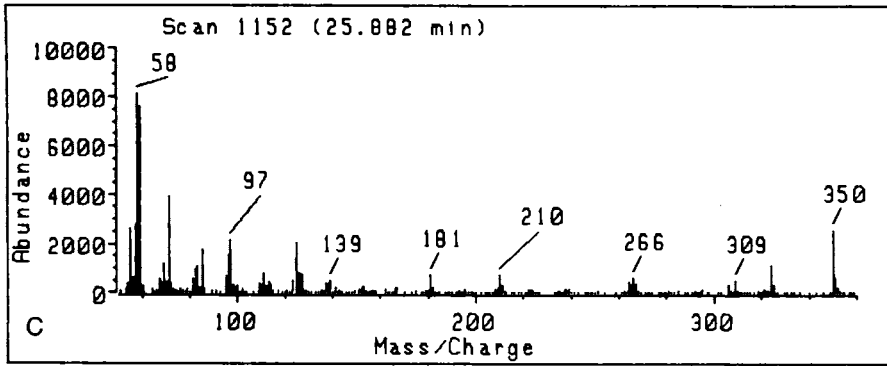


Figura 21C, D i E. Espectres de masses d'algunes cetones isoprenoides altament ramificades.

CETOALCOHOLS

Els cetoalcohols han estat identificats juntament amb els alcandiols (de Leeuw *et al.*, 1981) en sediments marins. A més dels compostos ja descrits per altres autors en mostres geològiques, com són els 1,15-cetoalcohols de 30, 31 i 32 àtoms de carboni (de Leeuw *et al.*, 1981), els de 28, 29, i el de 32 amb una insaturació addicional (Smith *et al.*, 1983), han estat trobades les 1-hidroxi-15-dotriacontanones amb el grup carbonil en posició 11, 12, 13 i 14 per al C_{30} , en posició 16 per al C_{32} i finalment en posició 17, 19 i 21 per al C_{34} .

L'origen d'aquests compostos se suposa comú al dels diols tal com ho reflecteix la bona correlació trobada per Shaw *et al.*, (1986).

Els fragments més importants de l'espectre de masses dels trimetilsilil derivats es recullen a l'esquema de fragmentació del trimetilsilil èter de la 1-hidroxi-15-dotriacontanona (XVI), l'espectre de masses del qual apareix a la figura 22.

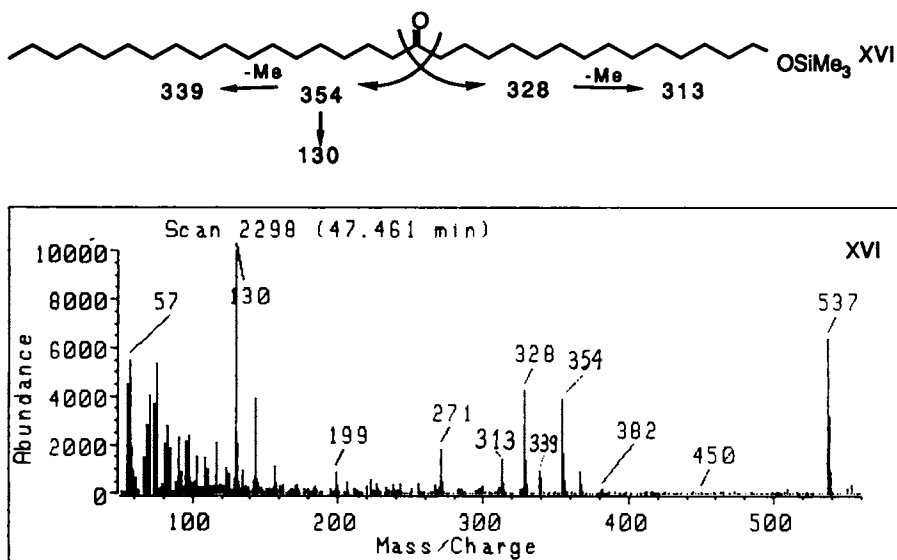


Figura 22. Espectre de masses del trimetilsilil derivat de la 1-hidroxi-15-dotriacontanona (XVI).

ÀCIDS CARBOXÍLICS

En mostres sedimentàries, els compostos amb un grup carboxil es poden trobar fonamentalment en forma d'àcids carboxílics lliures, esters metí-

lics, esters cèrids (combinats amb un alcohol de cadena llarga) i triglicèrids. Normalment s'estudien com a esters metílics mitjançant hidròlisi de la mostra, extracció i posterior metilació (vegeu part experimental). Només en casos molt especials s'estudien les distribucions d'aquests compostos en llur funcionalitat original (Cranwell, 1981a).

Els àcids carboxílics de cadena lineal ja foren identificats en mostres geològiques recents i antigues, a les primeres etapes de desenvolupament de la geoquímica orgànica (Cooper i Bray, 1963). La sèrie homòloga comprèn des de l'àcid de 14 àtoms de carboni fins al de 32, amb un predomini parell. Les distribucions d'àcids de longitud de cadena inferior a 20 àtoms de carboni són d'origen algal o bacterià (Volkman *et al.*, 1980b; Kawamura i Ishiwatari, 1984a i b), i les distribucions amb predomini dels homòlegs de C_{24} , C_{26} i C_{28} són degudes a plantes superiors (Nip *et al.*, 1986).

A la figura 23 es mostra l'espectre de masses de l'hexadecanoat de metil (XVII), que conté les fragmentacions següents:

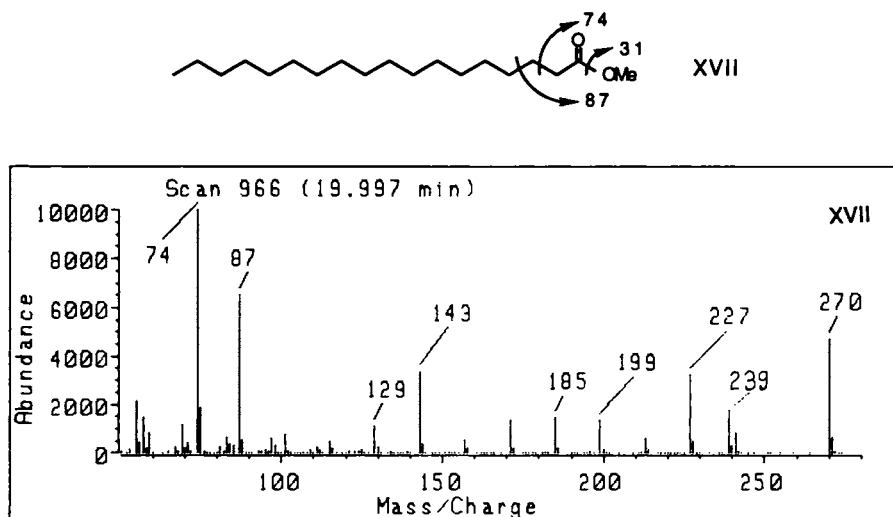


Figura 23. Esquema de fragmentació i espectre de masses de l'hexadecanoat de metil (XVII).

Destaca com a pic base el fragment m/z 74 de transposició McLafferty i el m/z 87 que correspon al trencament en posició γ respecte del grup carbonil. A més el pic molecular i el de pèrdua del grup CH_3O ($M-31$) són bastant intensos.

Aquests àcids, però, es poden derivatitzar amb el grup trimetilsilil i aleshores l'espectre de masses es caracteritza pels fragments que es descriuen a la figura 24 per a l'octadecanoat de trimetilsilil (XVIII): el pic base

a M-15, degut a la pèrdua d'un metil del grup trimetilsilil; un pic a m/z 117 (OCOSiMe_3) juntament amb el m/z 132 de transposició McLafferty, el m/z 145 del trencament en γ del carbonil, i finalment els pics m/z 73 i 75, anteriorment descrits, propis dels trimetilsililoxi derivats.

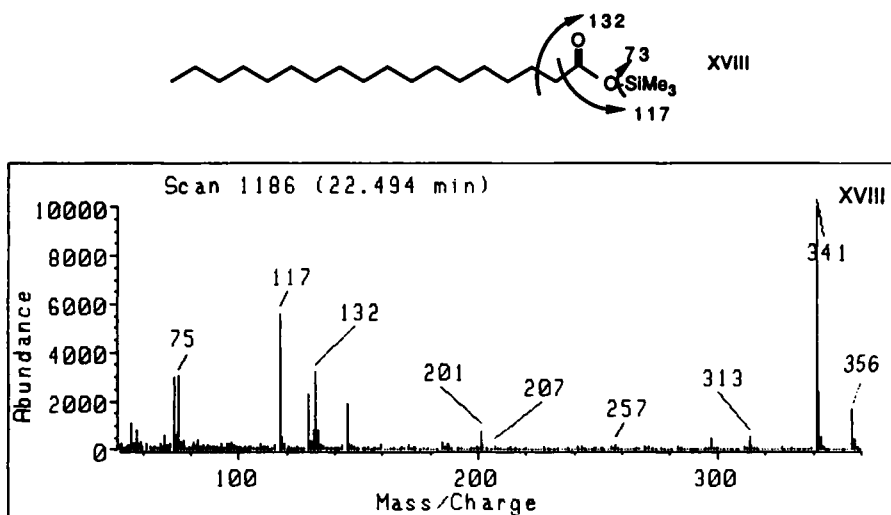


Figura 24. Espectre de masses de l'octadecanoat de trimetilsilil (XVIII).

El trimetilsilil derivat de l'àcid insaturat (fig. 25) té el mateix pic molecular i el de pèrdua del grup metil (M-15), però amb dues unitats de massa menys. La resta de l'espectre és idèntica, llevat de l'absència del pic m/z 132 a causa de la transposició de McLafferty que el derivat α, β -insaturat no pot donar.

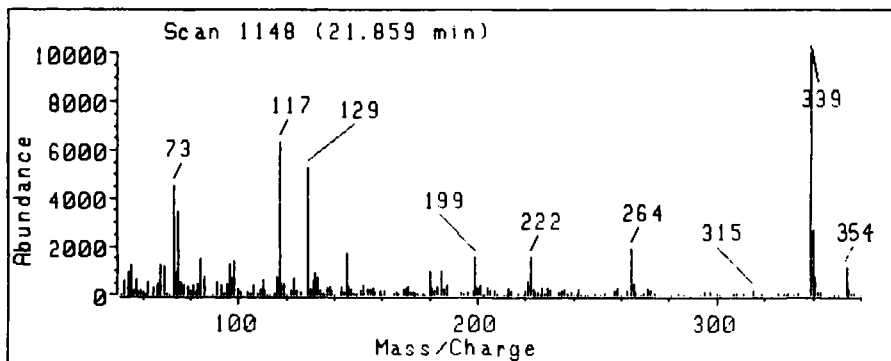
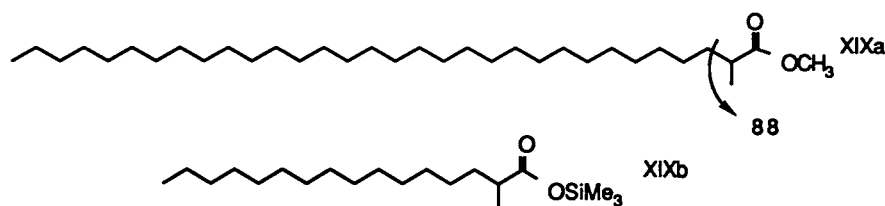


Figura 25. Espectre de masses de l'octadecenoat de trimetilsilil.

Juntament amb els àcids lineals apareixen els àcids ramificats. Fonamentalment, els derivats iso i anteiso, i els α i β metil substituïts. Aquests darrers es caracteritzen perquè tenen uns espectres de masses dominats pels trencaments m/z 88 i 101 en el cas dels compostos α substituïts, i els trencaments m/z 74 i 101 pels β substituïts. Els corresponents derivats sililats presenten un pic base m/z 145 i 159 pels isòmers α i β respectivament ($\text{CH}_3\text{CHCOOSiMe}_3$ i $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOSiMe}_3$).

A la figura 26A es mostra l'espectre de masses de l'àcid 2-metiltritriacontanoic en forma d'èster metílic (XIXa). El pic molecular és m/z 522 i el pic base m/z 88. A la figura 26B es mostra l'espectre de masses del trimeilsilil derivat de l'àcid 2-metilhexadecanoic (XIXb).



La distribució dels àcids n -alcanoics de predomini parell entorn de C_{14} – C_{20} s'atribueix a aportacions bacterianes i algals (Cranwell, 1974), mentre que el predomini d'àcids saturats parells entorn de C_{22} – C_{30} és indicatiu de ceres cuticulars de plantes superiors (Kolattukudy, 1980) i per tant va associada a aportacions al·lòctones (Farrington i Quinn, 1973).

Els compostos ramificats, més minoritaris, han estat identificats fonamentalment en bacteris (Boon *et al.*, 1977b; Perry *et al.*, 1979; Volkman *et al.*, 1980b). Així els derivats iso i anteiso C_{15} i C_{17} són emprats com a indicadors microbians (Leo i Parker, 1966; Perry *et al.*, 1979).

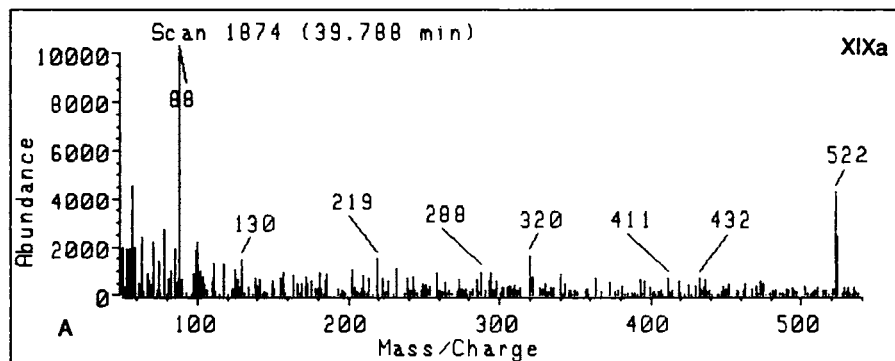


Figura 26A. (Continua).

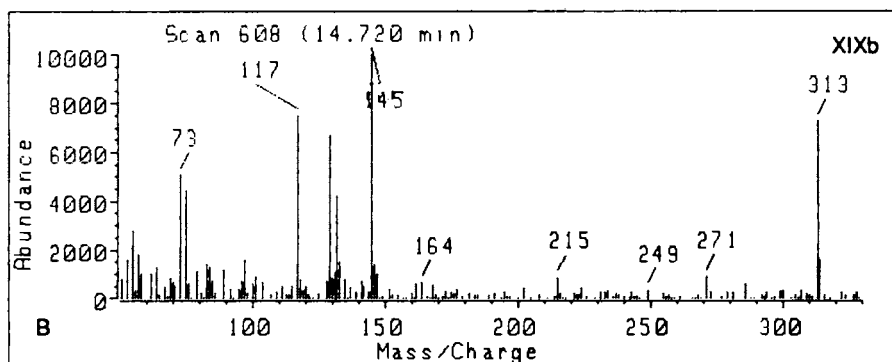
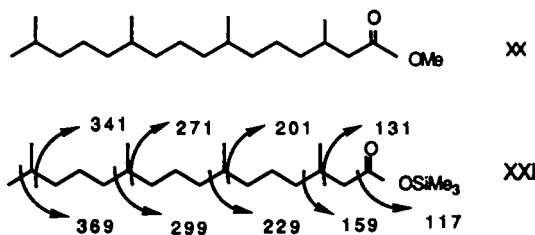


Figura 26B. Espectre de masses del 2-metiltriacontanoat de metil (XIXa) i del 2-metilhexadecanoat de trimetilsilil (XIXb).

ÀCIDS ISOPRENOIDES

Altres àcids ramificats són els d'estructura isoprenoide. Com a exemple ha estat escollit l'èster metílic de l'àcid fitanoic (XX) (fig. 27), que es caracteritza pels fragments m/z 101, 171 i 241, mentre que els fragments del trimetilsilil derivat (XXI) són m/z 159, 229 i 299. D'una manera paral·lela a allò observat entre els hidrocarburs isoprenoides lineals, els àcids isoprenoides tenen un temps de retenció molt inferior al dels corresponents àcids lineals.



L'àcid fitanoic (àcid 3, 7, 11, 15-tetrametilhexadecanoic) prové de l'oxidació del fitol en medi oxidant. A més dels àcids isoprenoides de 15 i 20 àtoms de carboni, ha estat identificat el de 35 (àcid 3, 7, 11, 15, 19, 23, 27-heptametiloctacosanoic, XXII), ara per ara encara mai no trobat en cap mostra geològica. El seu espectre de masses es mostra a la figura 27C, on n'indiquem els principals fragments. D'entre ells cal destacar el pic base m/z 101 i el fragment a 70 unitats de massa més (m/z 171), propis dels isoprenoides. El pic molecular (m/z 536) també és important.

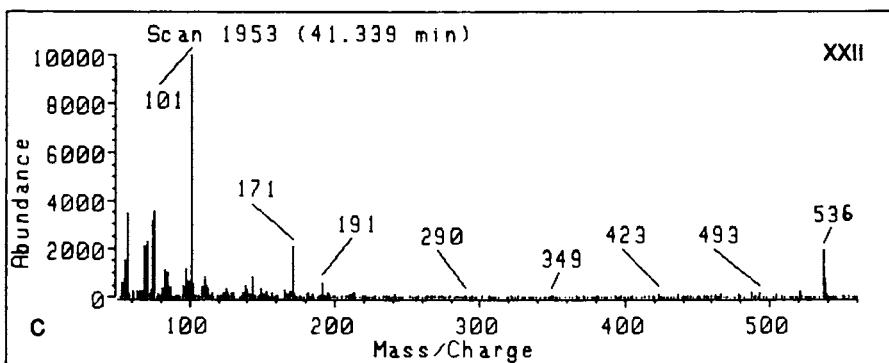
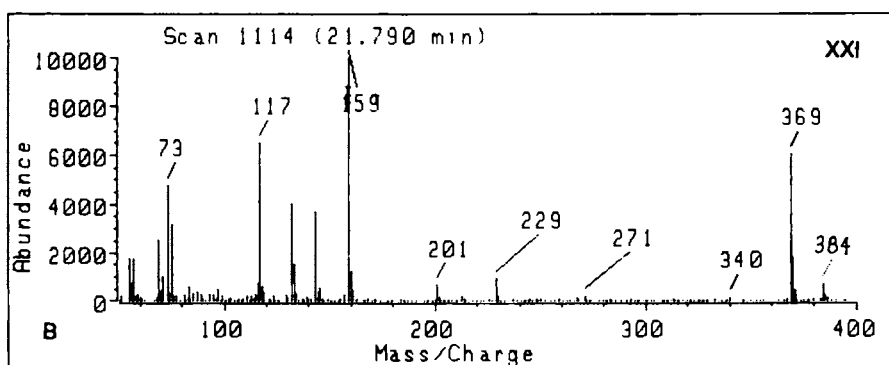
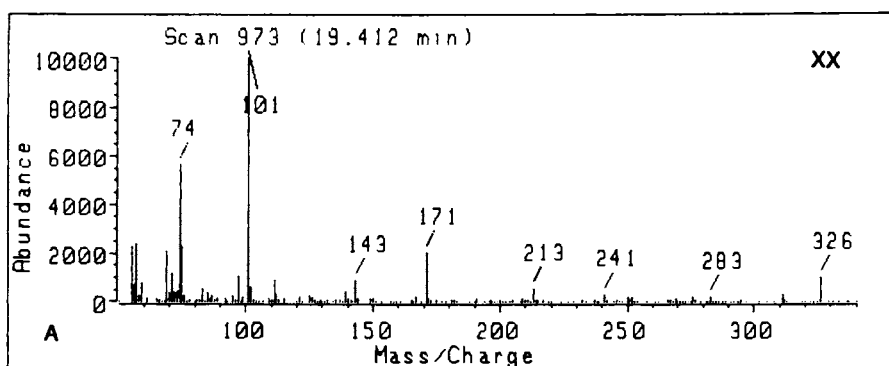
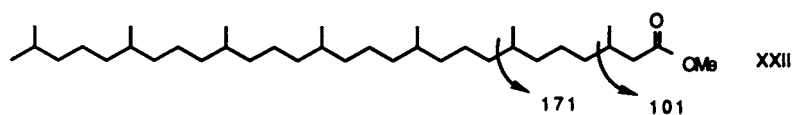


Figura 27A, B i C. Espectres de masses del fitanoat de metil (XX)(A), del fitanoat de trimethylsilil (XXI)(B) i del 3, 7, 11, 15, 19, 23, 27-heptametiloctacosanoat de metil (XXII)(C).

Tal com ja ha estat descrit per als alcohols i les cetones, la representació dels fragmentogrames corresponents als trencaments diagnòstics facilita l'estudi d'aquests compostos. Així, per al cas dels àcids es mostren a la figura 28 els fragmentogrames m/z 74, 117 i 132, que corresponen fonamentalment a les distribucions d'àcids en forma de metil- i trimetilsilil esters.

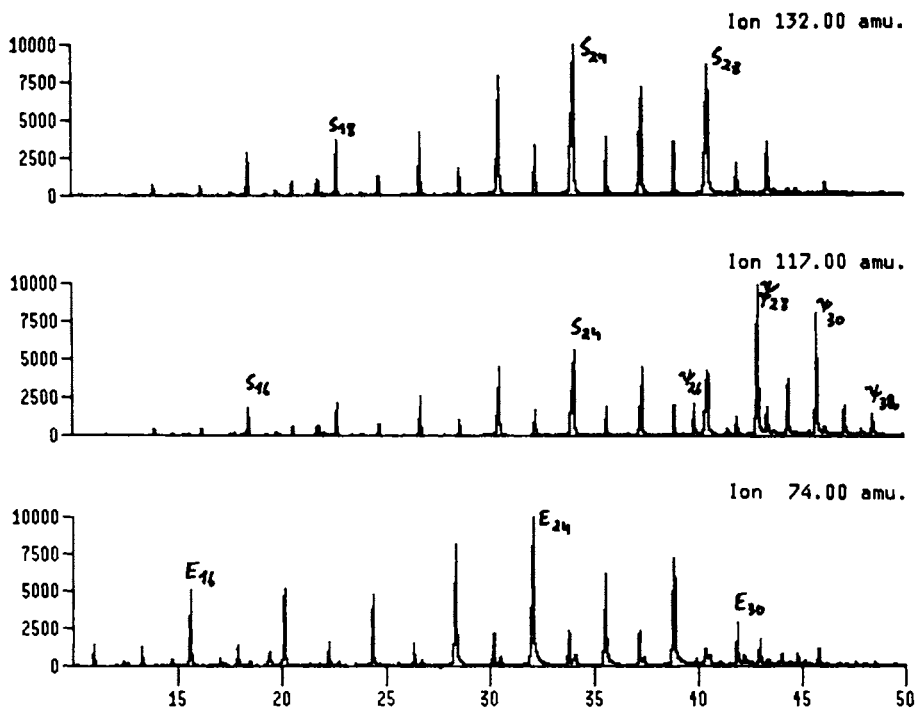


Figura 28. Fragmentogrames corresponents als àcids carboxílics en forma de metil- (E, m/z 74) i trimetilsilil esters (S, m/z 132). Fragmentogrames dels trimetilsilil àcids (S) i (ω -1)-hidroxiaïds (ψ) (ambdós a m/z 117).

LACTONES

A la figura 29 es mostren els espectres de masses de dues lactones, una amb el pic molecular m/z 370 i pic base 99, corresponent a una γ -lactona amb una insaturació, i l'altra de pic molecular m/z 338 i pic base m/z 113, corresponent a una δ -lactona de 22 àtoms de carboni. En comptes del pic molecular s'observa el trencament a $M-15$.

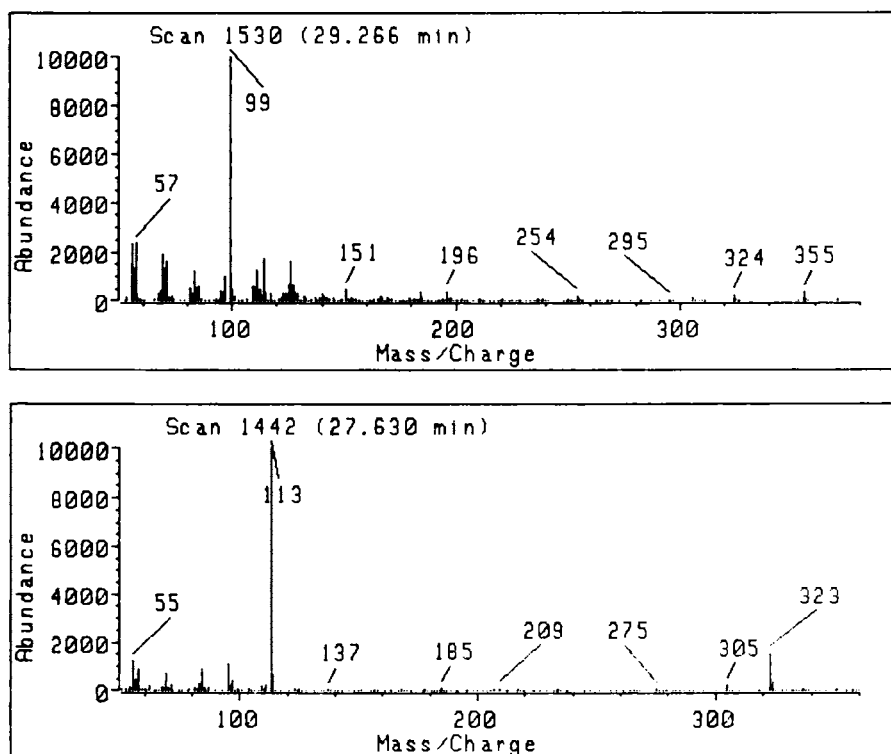


Figura 29. Espectre de masses de γ i δ -lactona desconegudes.

HIDROXIÀCIDS

w-hidroxiàcids

Aquests compostos han estat trobats en diferents conques lacustres i zones costaneres marines (Eglinton *et al.*, 1968a; Cardoso *et al.*, 1977; Boon *et al.*, 1977b; Cranwell, 1977; Volkman *et al.*, 1980b; Cardoso i Eglinton, 1983; Kawamura i Ishiwatari, 1984a i b; Goossens *et al.*, 1986; Mendoza *et al.*, 1987a), i també en carbons (Hunneman i Eglinton, 1969).

Llurs distribucions comprenen cadenes de 12 a 34 àtoms de carboni amb predomini parell (Eglinton i Hunneman, 1968). Llur presència en mostres sedimentàries es relaciona amb aportacions d'origen terrestre. Així a la cutina predominen els homòlegs de 16 i 18 àtoms de carboni (Baker i Martin, 1963; Eglinton i Hunneman, 1968; Holloway, 1972a i b, 1973; Hunneman i Eglinton, 1972; Kolattukudy i Walton, 1972; Kolattu-

kudy, 1980; Franich i Volkman, 1982) i a la suberina es troba una distribució amb màxim a l'homòleg de 22 àtoms de carboni (Matic, 1956; Seoane *et al.*, 1953, 1959; Kolattukudy i Agrawal, 1974; Holloway 1982). Els homòlegs de cadena parell més llarga es troben en algues (Pohl i Wagner, 1972, Boon *et al.*, 1977b; Volkman *et al.*, 1980b; Nichols *et al.*, 1982) i briòfits (molses) i plantes superiors (Eglinton *et al.*, 1968b). Finalment els ω -hidroxiàcids també han estat relacionats amb medis rics en bacteris, ja que alguns microorganismes aeròbics poden hidroxilar la posició ω dels àcids carboxílics (Stodola *et al.*, 1967; Heinz *et al.*, 1969; Caldicott i Eglinton, 1976; Cardoso *et al.*, 1977).

L'espectre de masses dels ω -hidroxiàcids sililats (vegeu figura 30) es caracteritza per la presència dels següents fragments: m/z 75 del grup OSiMe₂, m/z 146 degut a la transposició del grup trimetilsilil al grup ester CH₂ = C(OSiMe₃)OMe, M-15 i M-47 (pics d'abundància màxima), M-32 de pèrdua del grup CH₃OH i el m/z 103 propi dels trimetilsilil derivats amb el grup hidroxil terminal. A més d'aquests, es troben dos pics que en augmentar el nombre d'àtoms de carboni es van fent més significatius (vegeu espectre del derivat sililat de 28 àtoms de carboni (XXIII) a la figura 30) com són el pic M-90 i M-122 (Eglinton *et al.*, 1968a; Boon *et al.*, 1977b).

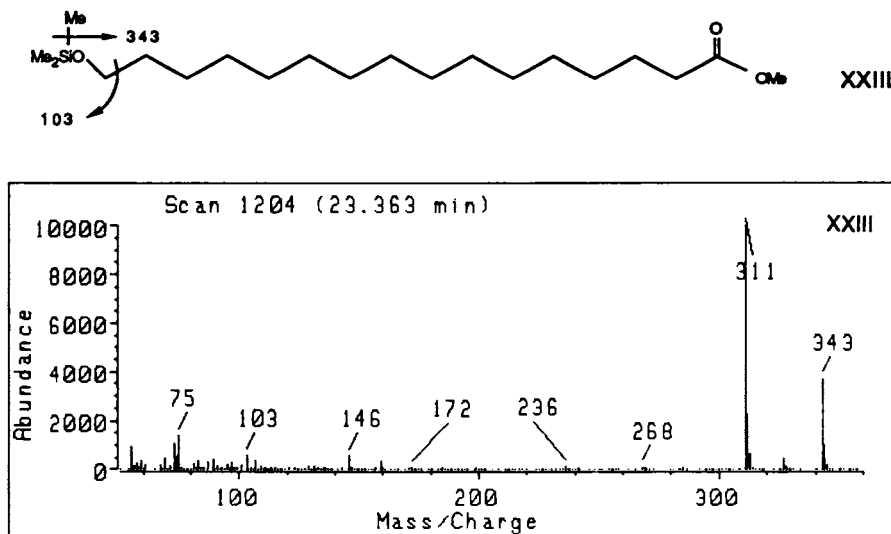


Figura 30. Espectre de masses del 16-trimetilsililoxihexadecanoat de metil (XXIII).

A la figura 31 es mostra l'espectre del mateix àcid hexadecanoic anteriorment descrit, amb les funcions hidroxil i carboxil trimetilsilil derivades (XXIV). L'espectre es caracteritza pel pic base de pèrdua d'un grup metil

(M-15), el pic de pèrdua del grup metoxi (M-31) i el pic m/z 311, idèntic al de l'espectre de la figura 30, que representa la pèrdua addicional del fragment SiMe_2 . Finalment els pics m/z 75 i 103 també s'hi troben presents.

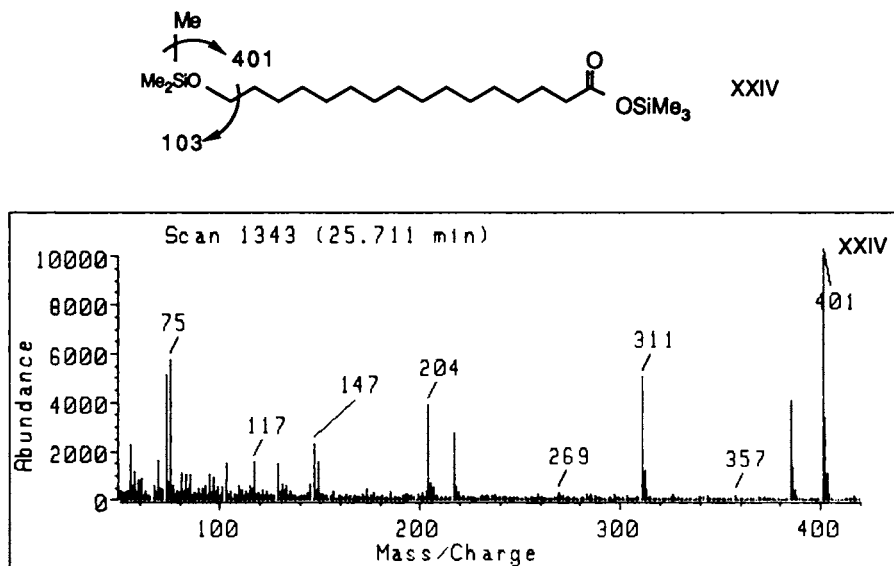
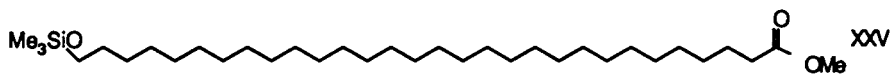


Figura 31. Espectre de masses del 16-trimetilsililoxihexadecanoat de trimetilsilil (XXIV).

En darrer terme es mostren a la figura 32 els espectres de masses del trimetilsilil èter de l'ester metílic de l'àcid triacontanoic (XXV) i el seu anàleg α , β -insaturat. En ambdós casos, els pics característics són: M-15, M-47 i M-122. Òbviament difereixen en dues unitats de massa degudes a la presència d'una insaturació en el darrer compost.



(ω -1)-Hidroxiàcids

Aquests compostos han estat trobats en sediments marins costaners (Boon *et al.*, 1977b; Shaw i Johns, 1985) i en sediments lacustres (Mendoza *et al.*, 1987a). L'ur síntesi i caracterització estructural ha estat feta per Hamberg i Björkem (1971).

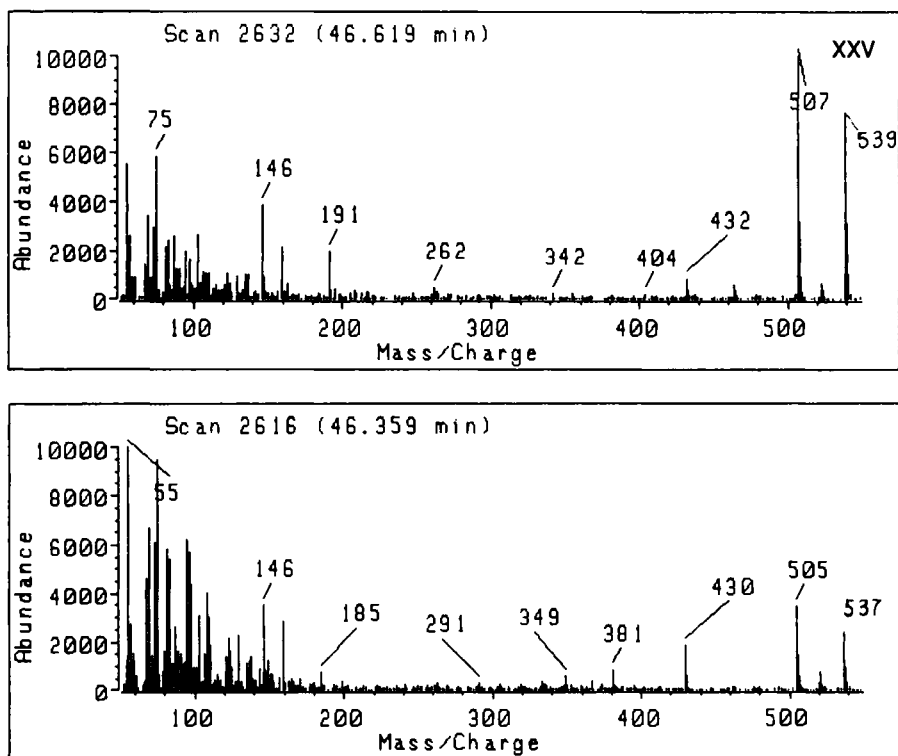


Figura 32. Espectre de masses del trimetilsililderivat del 30-hidroxitriacontanoat de metil (XXV) i del 30-hidroxi-2-triacontenoat de metil.

Distribucions de (ω -1)-hidroxiàcids amb màxim a l'homòleg de 16 àtoms de carboni han estat identificades a la cutina dels briòfits (Caldicott i Eglinton, 1976) i algues (Shaw i Johns, 1985). Els homòlegs de més de 26 àtoms de carboni, tal com també és característic dels ω -hidroxiàcids, poden provenir o bé de cianobacteris (Matsumoto *et al.*, 1988) o bé de la hidroxilació d'alcans i àcids grassos en posició (ω -1) originada per alguns microorganismes aeròbics (Tulloch *et al.*, 1962; Kester i Foster, 1963; Heinz *et al.*, 1969; Hamberg i Björkhem, 1971; Boyd, 1972; Fulco, 1974; Miura i Fulco, 1975). A les mostres estudiades han estat trobats els hidroxiàcids de 24, 26, 28, 30, 32 i 34 àtoms de carboni que predominen, i els de cadena senar de 25, 27 i 29.

Els fragments característics de llur espectre de masses són m/z 117, i m/z 73 i 75 propis dels silil derivats; juntament amb aquests fragments hi ha els de M-15 i M-122 i els m/z 146 i 159 que també apareixen en els ω -hi-

droxiàcids. Finalment es troba un doblet característic dels (ω -1)-hidroxiàcids: M-44 i M-47. Com a exemple es mostra a la figura 33 l'espectre de masses de l'homòleg C_{28} (XXVI).

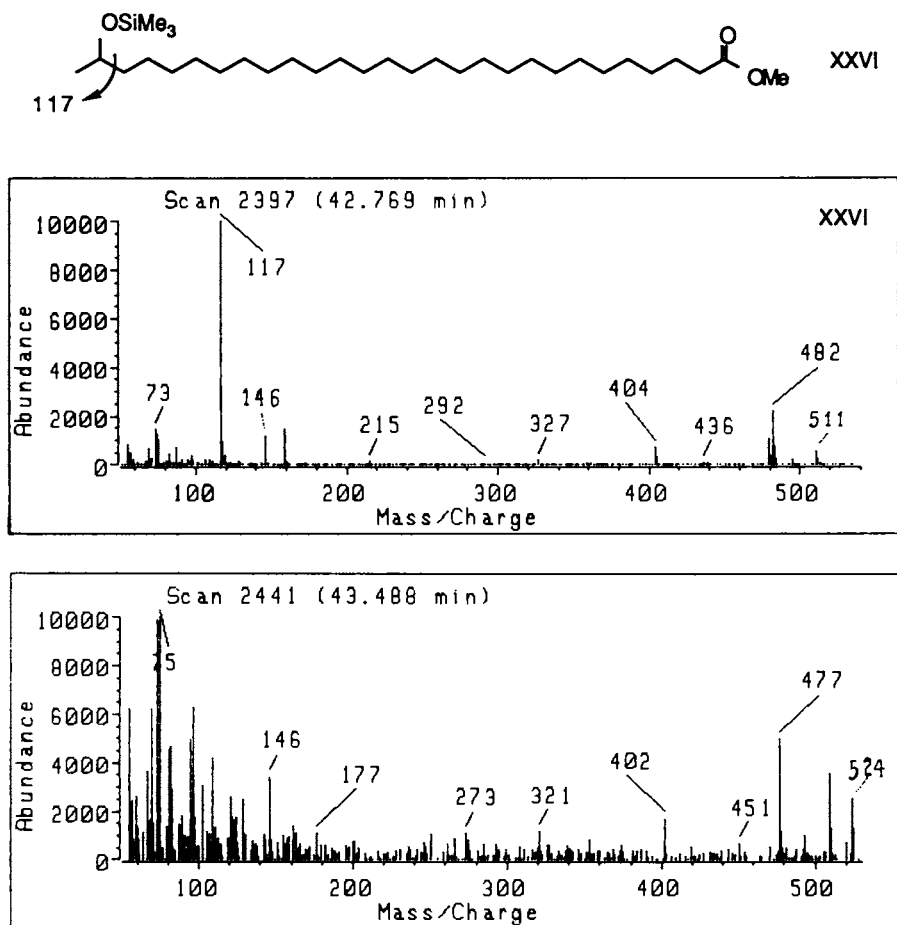


Figura 33. Espectre de masses del 27-hidroxi-octacosanoat (XXVI) i del 27-hidroxi-2-octacosanoat de metil, ambdós trimetilsilil derivats.

A la mateixa figura 33 es mostra l'espectre del (ω -1)-hidroxiàcid de 28 àtoms de carboni amb una insaturació. Té el pic molecular m/z 524, així com els pics de pèrdua de 15, 47 i 122 daltons, que corresponen als mateixos pics del derivat saturat, si bé surten desplaçats dues unitats de massa menys.

Com a resum del que ha estat explicat fins ara, a la figura 28 es mostren els fragmentogrames, corresponents als fragments m/z 132 i 117, que representen respectivament els àcids no substituïts i aquests juntament amb els (ω -1)-hidroxiàcids trimetilsilil derivats.

Hidroxiàcids a les posicions centrals de la cadena

Entre els àcids carboxílics amb grups hidroxil al mig de la cadena han estat descrits dos tipus fonamentals de compostos. El primer grup és format pels hidroxiàcids amb dos grups hidroxil, un dels quals és a l'extrem i l'altre és centrat, també anomenats àcids cutínics i suberínics (Cardoso i Eglington, 1983). Aquests es consideren indicadors de plantes superiors, ja que apareixen a l'escorça dels arbres.

El segon tipus el formen els àcids carboxílics amb un sol grup hidroxil al mig de la cadena. Han estat descrits per primera vegada per ten Haven (1986) i es consideren d'origen bacterià (Wallen *et al.*, 1971).

En el present estudi han estat identificats per primera vegada en mostres geològiques, els següents hidroxiàcids amb el grup hidroxil en posicions centrals de la cadena:

Homòleg	Posició del grup hidroxil
C36	18, 19, 20, 21, 22 i 23
C35	17, 18 i 19
C34	16, 17, 18 i 19
C33	15, 16, 17, 18 i 19
C32	15, 16 i 17
C31	14, 15 i 16
C30	13, 14 i 15
C29	12, 13 i 14
C28	11, 12, 13 i 15
C27	8, 9 i 10
C26	13

La majoria d'aquests es mostren en els fragmentogrames de la figura 34, on es representa la posició del grup hidroxil respecte del carboxil i el nombre d'àtoms de carboni del corresponent hidroxiàcid.

Els espectres de masses d'aquests compostos es caracteritzen pels fragments m/z 73 i 75 propis dels derivats sililats, el pic m/z 146 de transposició del grup trimetilsilil i els pics corresponents als fragments d'inten-

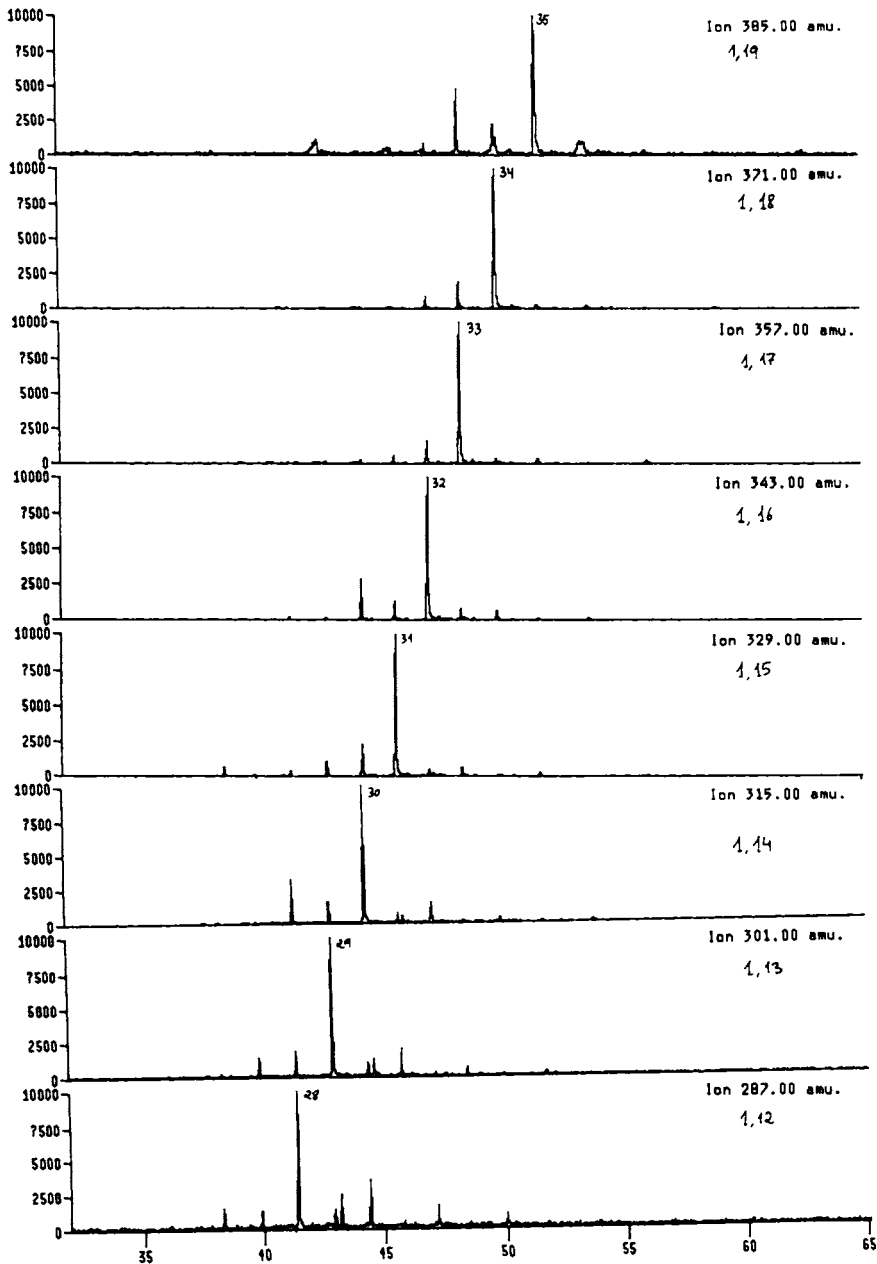


Figura 34. Fragmentogrames corresponents als hidroxiàcids centrats al mig de la cadena; a la part superior s'indica el nombre de carbonis dels homòlegs, i a cada fragmentograma la disposició del grup carboxil i hidroxil.

sitat molt elevada $\text{TMSO-CH-(CH}_2)_n\text{-COOMe}$ i el $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_m\text{-CH-OTMS}$, que permeten localitzar la posició del grup hidroxil. Això es mostra a la figura 35, on hi ha les fragmentacions de l'àcid 17-hidroxitetratricosanoic. La funció àcid carboxílic es troba en forma d'ester metílic, i el grup hidroxil com a trimetilsilil derivat (XXVII).

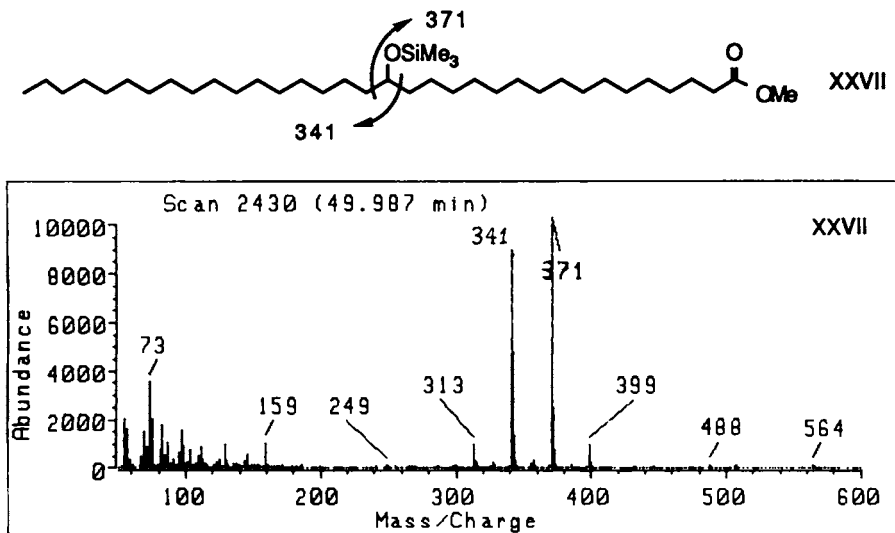


Figura 35. Espectre de masses del 17-hidroxitetratricosanoat de metil trimetilsilil derivat (XXVII).

Oxoàcids centrats al mig de la cadena

A més dels hidroxiàcids, han estat identificats també alguns oxoàcids centrats al mig de la cadena. Aquests es caracteritzen pels pics de transposició de McLafferty $\text{CH}_2 = \text{COH-(CH}_2)_n\text{-COOMe}$ i $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{-COH} = \text{CH}_2$ intensos, i el pic molecular d'intensitat molt baixa. Com a exemple, a la figura 36 queda reflectit l'espectre de masses del 17-oxotetratricosanoat de metil, en el qual el pic base m/z 312 i el fragment m/z 282 corresponen als dos trencaments en β del grup carbonil central, anteriorment descrits.

β -Hidroxiàcids

Des que Eglinton *et al.*, (1968b) identificaren aquests compostos en sediments d'un llac, aquest grup d'hidroxiàcids ha estat el més estudiat,

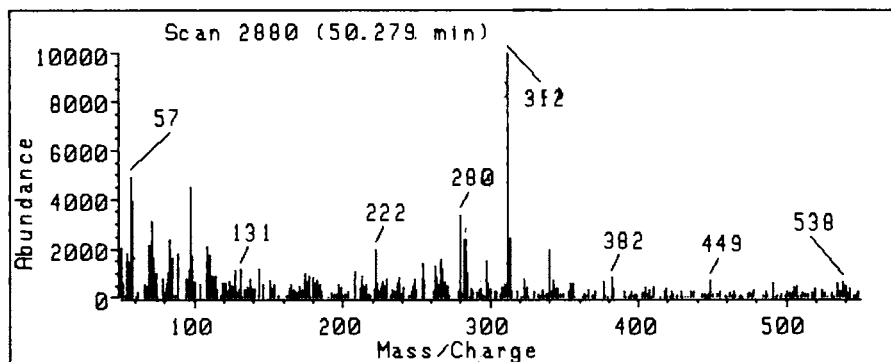
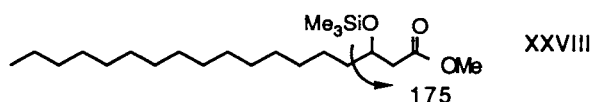


Figura 36. Espectre de masses del 17-oxotetracosanoat de metil.

tant en medis lacustres (Cardoso *et al.*, 1977; Cranwell, 1981b, 1984b; Kawamura i Ishiwatari 1982, 1984a i b; Cardoso i Eglinton, 1983; Boon *et al.*, 1983) com en medis marins (Boon *et al.*, 1977b; Barnes *et al.*, 1979; Volkman *et al.*, 1980b; Cardoso i Eglinton, 1983; Klok *et al.*, 1984; Shaw i Johns, 1985; ten Haven, 1986; Goossens *et al.*, 1986) i en tapissos algals i cianobacterians (Cardoso *et al.*, 1977; Boon *et al.*, 1983). La confirmació estructural mitjançant síntesi de compostos de referència fou duta a terme per Boon *et al.*, (1977b).

El seu origen és atribuït a l'oxidació microbiana dels àcids grassos (Eglinton *et al.*, 1968b; Cranwell, 1981b). Els hidroxiàcids de 10 a 20 àtoms de carboni amb predomini parell provenen de bacteris (Park i Berger, 1967; Lüderitz, 1970; Rietschel *et al.*, 1972; Braun i Hantke, 1974; Shaw, 1974; Boon *et al.*, 1977a; Wollenweber *et al.*, 1980; Goossens *et al.*, 1986; Mendoza *et al.*, 1987b), mentre que els de cadenes més llargues provenen de l'oxidació bacteriana dels àcids grassos presents de les plantes superiors (Stumpf i Barber, 1960).

L'espectre de masses d'aquests compostos (XXVIII) es caracteritza pel fragment M-15 i el m/z 175 corresponent al fragment TMS-OCHCH₂COOMe.



Cal esmentar, tanmateix, que juntament amb els β -hidroxiàcids apareixen indefectiblement artefactes com els àcids α , β -insaturats productes de la deshidratació motivada per l'escalfament durant l'extracció; β -clo-

Àcids dicarboxílics

Els àcids dicarboxílics han estat identificats en ambients molt diferents (Boon *et al.*, 1977b; Volkman *et al.*, 1980b; ten Haven, 1986) si bé fonamentalment lacustres (Haug *et al.*, 1967; Eglinton *et al.*, 1968b; Douglas *et al.*, 1970; Ishiwatari i Hanya, 1975; Cranwell, 1977). L'ur distribució comprèn els homòlegs de 12 a 34 àtoms de carboni i predomini parell. A les mostres analitzades han estat trobats els de cadena lineal des de 12 fins a 36 àtoms de carboni.

Aquests compostos provenen de l'oxidació microbiana dels àcids carboxílics (Kusunose *et al.*, 1964; Ishiwatari i Hanya, 1975), o dels ω -hidroxiàcids (Eglinton *et al.*, 1968b; Cranwell, 1977) originats per l'oxidació bacteriana d'alcans (Kester i Foster, 1963). Els homòlegs de 14 a 19 àtoms de carboni sense predomini han estat identificats en el *Botryococcus braunii* (Douglas *et al.*, 1968), o bé per als homòlegs de cadena superior a C₂₂; si el predomini és parell, s'originen a les plantes superiors (Lamberton i Redcliffe, 1960; Lamberton, 1961).

Llur espectre de masses es caracteritza pel pic base m/z 98 degut al fragment cíclic $C_6H_{10}O$ (trencament diagnòstic); també els fragments propis dels àcids carboxílics m/z 74 i 87 i els fragments de pèrdua de 31 i 73 unitats de massa deguts a grups $C_nH_{2n-1}O_2$ (Ryhage i Stenhagen, 1964). A la figura 38 es mostra l'espectre de masses de l'1,19-nonadecandioat de dimetil (XXX).

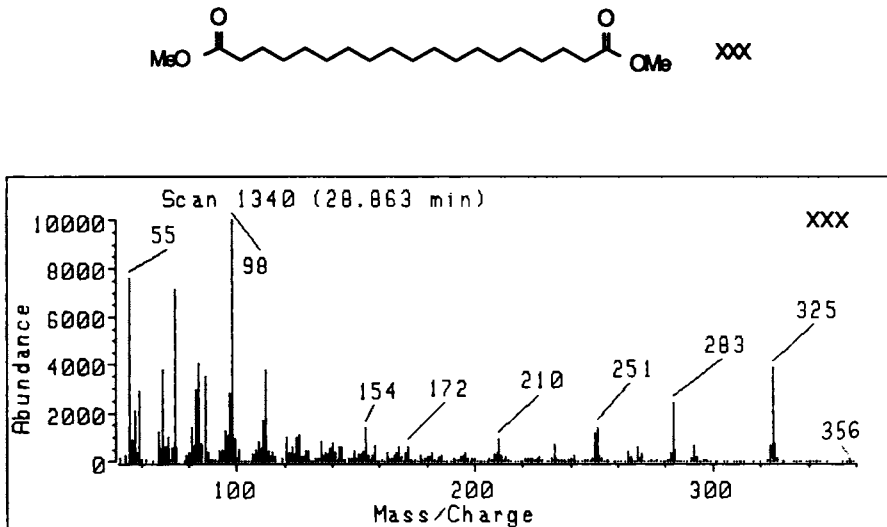


Figura 38. Espectre de masses de l'1,19-nonadecandioat de dimetil (XXX).

A més d'aquests compostos, han estat identificats els àcids dicarboxílics hidroxilats en posicions centrals de la cadena (XXXI) (fig. 39), que es caracteritzen pel pic base m/z 98 propi dels dicarboxilats de dimetil, i pel fragment que conté la funció hidroxil trimetilsilil $\text{CHOTMS}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOMe}$, que també apareix en els hidroxiaïds centrats:

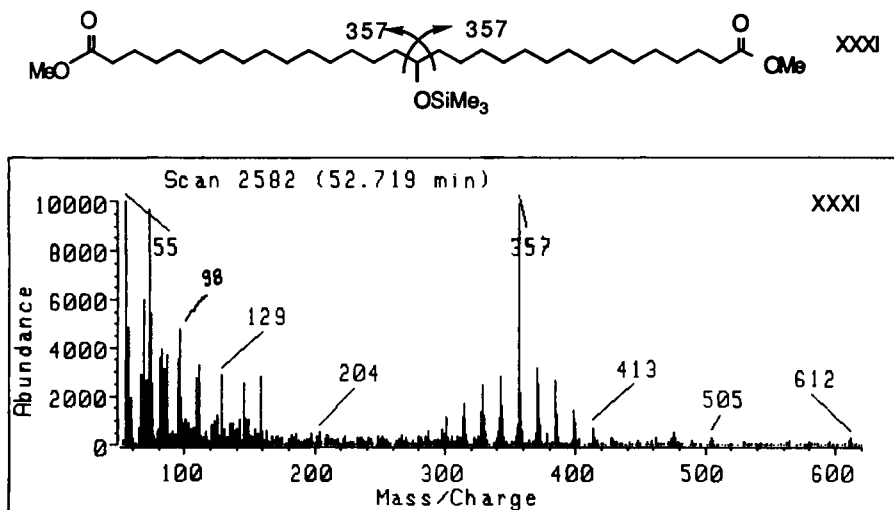


Figura 39. Espectre de masses del 16-hidroxiaïdic dicarboxílic trimetilsilil derivat (XXXI).

Finalment a la figura 40 es mostra un oxoàcid dicarboxílic centrat al mig de la cadena (XXXII), que es caracteritza pels fragments de massa parell de transposició de McLafferty degut als fragments $\text{CH}_2 = \text{CHOH}-$

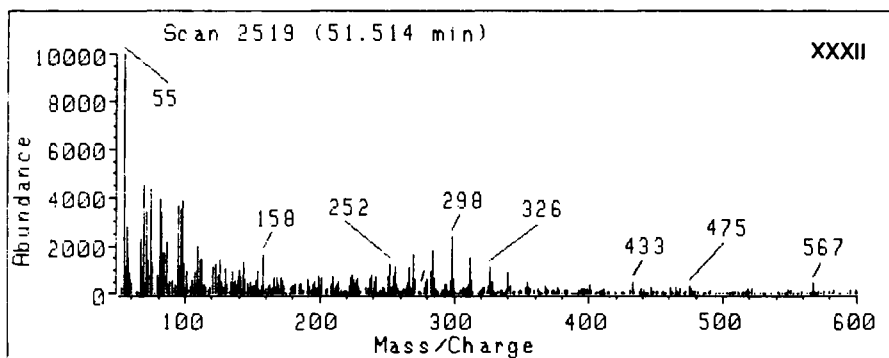
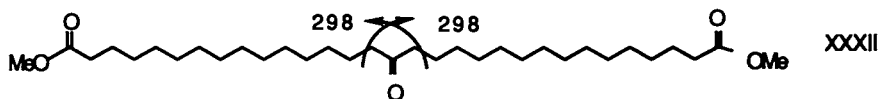


Figura 40. Espectre de masses del 16-oxohentriacontanoic de dimetil (XXXII) trimetilsilil derivat.

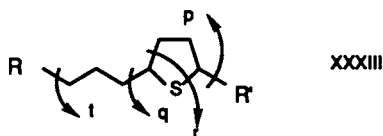
$(\text{CH}_2)_n\text{-COOMe}$ i també pel fragment m/z 98 propi dels àcids dicarboxílics. El pic molecular té una intensitat molt baixa.



COMPOSTOS SOFRATS

TIOLANS LINEALS

Els tiolans que han estat identificats en mostres sedimentàries (Sinninghe Damsté *et al.*, 1986 i 1987b) presenten distribucions d'homòlegs de 14 a 34 àtoms de carboni, amb l'estructura (XXXIII) i les fragmentacions següents:



Aquests compostos se suposa que provenen dels n -alcans tot reaccionant amb sofre elemental. O bé a partir de compostos funcionalitzats que reaccionen amb sulfur d'hidrogen o polisulfurs. Els tiolans són propis de sediments immadurs, ja que en mostres més madures desapareixen donant pas als derivats tiofènics.

L'espectre de masses dels tiolans té els fragments indicats a l'esquema XXXIII: el fragment p correspon al trencament de la cadena curta (intensitat semblant a la del pic molecular) i el q al trencament de la cadena llarga. Per a tots els tiolans s'acompleix que $p + q - 86 = M$. Hi ha dos fragments més, r equivalent al fragment $p-42$ i t corresponent a $q+42$. A aquests quatre fragments, cal afegir-hi el pic base que habitualment correspon a m/z $87 + 14n$, on n correspon al nombre de carbonis de la cadena lateral R' . Altres aspectes a considerar són el temps de retenció, ja que, com més centrat està el cicle, el compost elueix abans; l'estereoisòmer cis apareix abans que el trans i els cicles de 6 (tians) abans que els cicles de 5 (tiolans) (Schmid *et al.*, 1987).

A la figura 41 es mostren els espectres de masses de diferents isòmers del nonacosiltiolà: el 2-propil-5-hexacosiltiolà, el 2-butil-5-pentacosiltiolà i el 2-pentil-5-tetracosiltiolà.

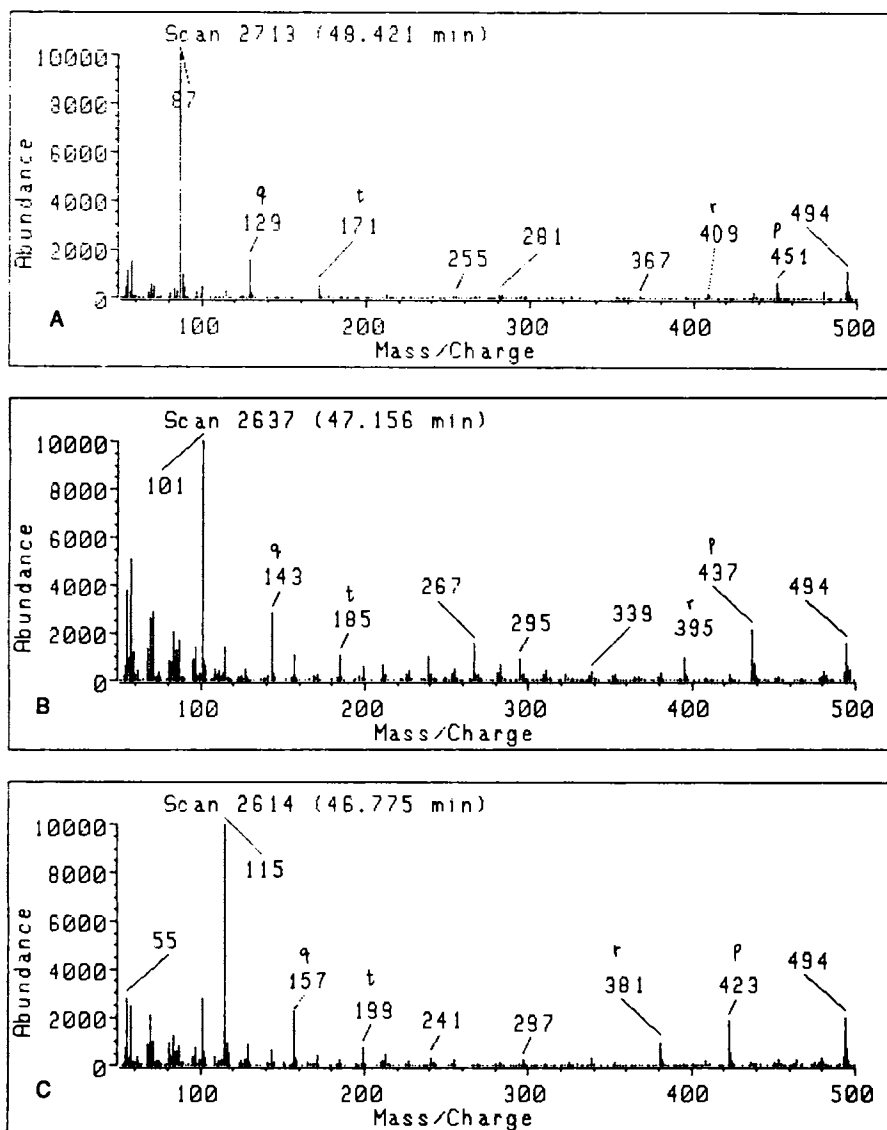


Figura 41A, B i C. Espectres de masses de tres isòmers del tiolà C33, el 2-propil-5-hexacosiltiolà (A), 2-butil-5-pentacosiltiolà (B) i 2-pentil-5-tetracosiltiolà (C).

TIOLANS ISOPRENOIDES

Els tiolans també poden presentar cadenes isoprenoides regulars; fins ara n'han estat identificades les de 20, 21, 22, 25 i 30 àtoms de carboni.

En aquests compostos s'afavoreixen els trencaments contigus a les ramificacions de l'esquelet hidrocarbonat, que tenen una intensitat elevada (>50%). Això es mostra a la figura 42 corresponent als espectres de masses dels isoprenoides de 20 àtoms de carboni 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiolà (XXXIVa) i 3-metil-2-(3, 7, 11-trimetildodecil)tiolà (XXXIVb).

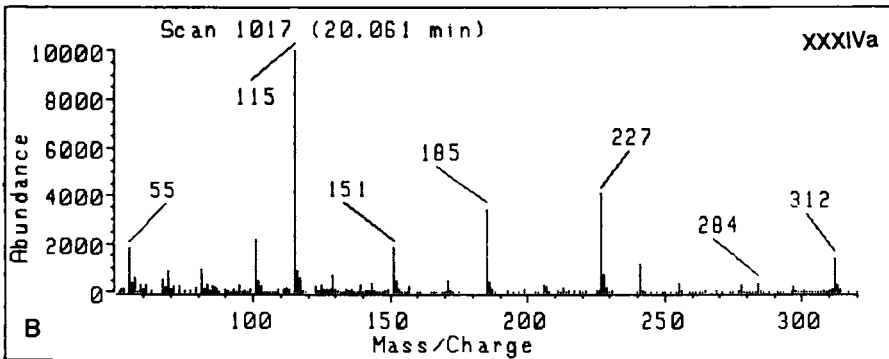
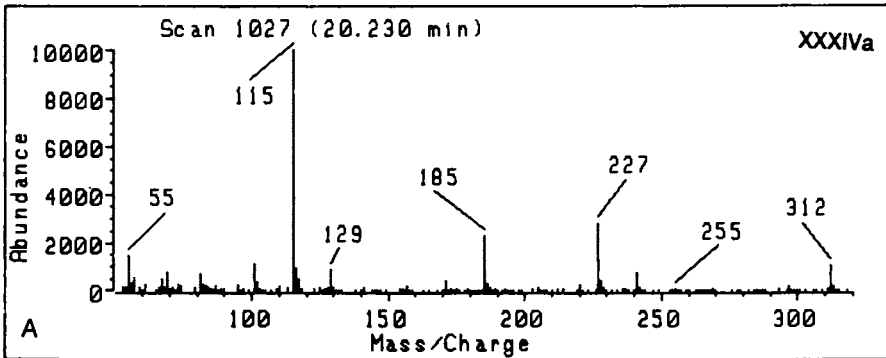
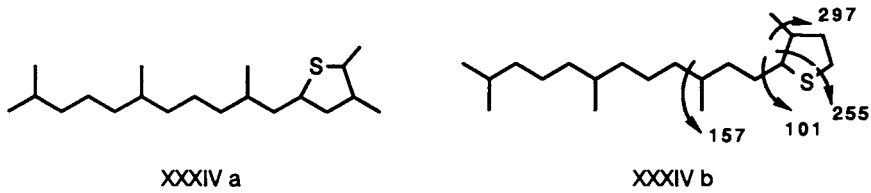


Figura 42A i B. (Continua).

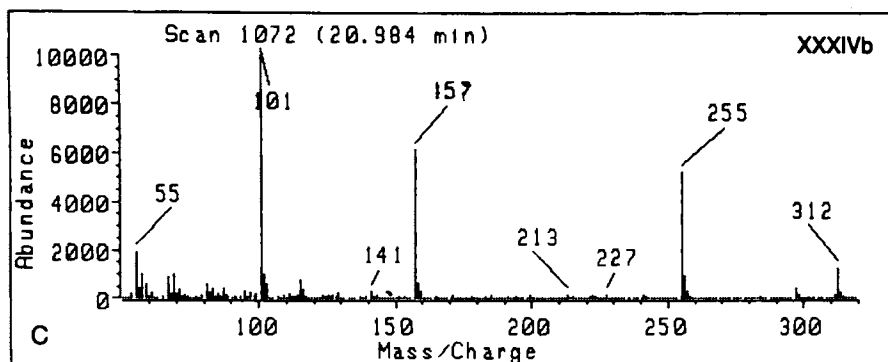
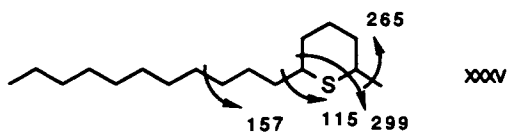


Figura 42C. Espectres de masses dels 2,3-dimetil-5-(2, 6, 10-trimetilundecil)tiolans (XXXIVa) (A i B) del 3-metil-2-(3, 7, 11-trimetildodecil)tiolà (XXXIVb) (C).

Així per al darrer compost destaquen els fragments indicats a l'esquema de fragmentació: el pic molecular (m/z 312), el fragment p de pèrdua del grup metil (m/z 297), el fragment t juntament amb la ramificació (m/z 157), el fragment q (m/z 101) que és el pic base i el fragment r (m/z 255). Els altres isòmers (XXXIVa) presenten els mateixos fragments (p, q, r, t) amb diferent relació m/z .

TIANS LINEALS

Altres compostos sofrats són els di- n -alquiltians que són substituïts en posició 2 i 6 i tenen l'estructura (XXXV) indicada a continuació:



Els tians, com els tiolans, es considera que provenen d'un estadi evolutiu anterior al dels tiofens, i s'obtenen per reacció dels alcans o alquens amb sofre elemental si bé en condicions molt restrictives (Schmid *et al.*, 1987).

L'espectre de masses té el fragment p de pèrdua de la cadena lateral curta (posició 2) de l'anell de tià i el fragment q de pèrdua de la cadena lateral llarga (posició 6), que compleixen la regla $p + q - 100 = M$. A aquests fragments, cal afegir-hi r que en aquest cas és igual a $p - 56$ perquè constitueixen un cicle de 6, mentre que t és igual a $q + 42$. L'espectre de masses

del 2-metil-6-undeciltià (XXXV) de la figura 43 correspon a les consideracions fetes anteriorment.

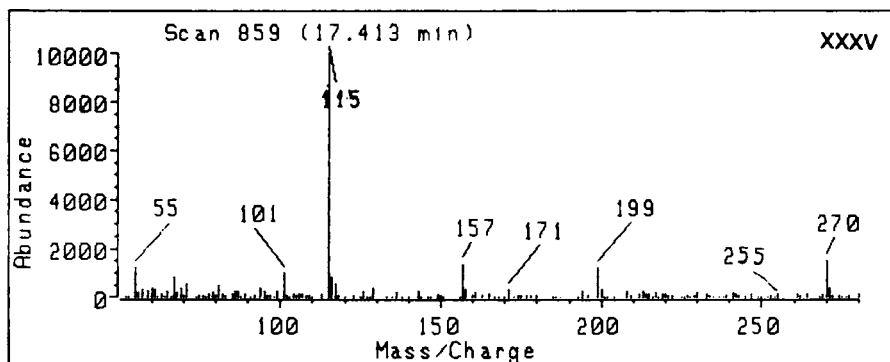
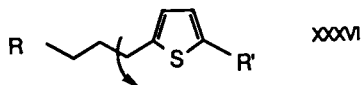


Figura 43. Espectre de masses del 2-metil-6-undeciltià (XXXV).

TIOFENS LINEALS

Els tiofens lineals comprenen els homòlegs de 14 a 34 àtoms de carboni amb predomini dels de cadena parella, i es caracteritzen per l'estructura següent (XXXVI):



En mostres geològiques han estat identificats a petrolis (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b, Schmid *et al.*, 1987) i sediments marins antics (ten Haven, 1986).

Aquests compostos s'originen en ambients deposicionals de gran producció de matèria orgànica on s'estableixen condicions anaeròbies. En aquests ambients la presència de bacteris sulfatoreductors dóna lloc a la producció de grans quantitats d'espècies reduïdes de sofre, fonamentalment sofre elemental polisulfurs i àcid sulfhídric. En absència de ferro o altres metalls pesants, aquestes es combinen amb la matèria orgànica formant una gran diversitat de compostos organosofrats. Malgrat que els mecanismes de formació d'aquests compostos no són clars, Schmid *et al.*, (1987) consideren que els compostos tiofènics provenen de la reacció de sofre elemental amb alcans; Sinninghe Damsté *et al.*, (1987b) postulen una incorporació de sulfhídric, polisulfurs i alquiltiols sobre alcohols o al-

quens, i finalment Lalonde *et al.*, (1987) suposen llur formació a partir de cetones insaturades i polisulfurs.

A la figura 44 es mostra l'estructura i l'espectre de masses del 2-metil-5-trideciltiofè (XXXVII) i 2-metil-5-undeciltiofè, de 20 i 18 àtoms de carboni respectivament, trobats a les mostres estudiades i inicialment descrits per Sinninghe Damsté *et al.*, (1987b) i Schmid *et al.*, (1987). El pic molecular té una intensitat força baixa (25%), i dels altres tan sols cal destacar el pic base m/z 111, ja que la resta de pics tenen unes abundàncies insignificants (inferiors al 5%). El pic base correspon a un trencament en β respecte a l'anell de tiofè; aquest pic es caracteritza per un m/z $97 + 14n$ on $n = 0$ si $R = H$, $n = 1$ si $R = Me$ i així successivament. A mesura que el cycle de tiofè apareix en posicions més interiors de la cadena lineal, el temps de retenció disminueix.

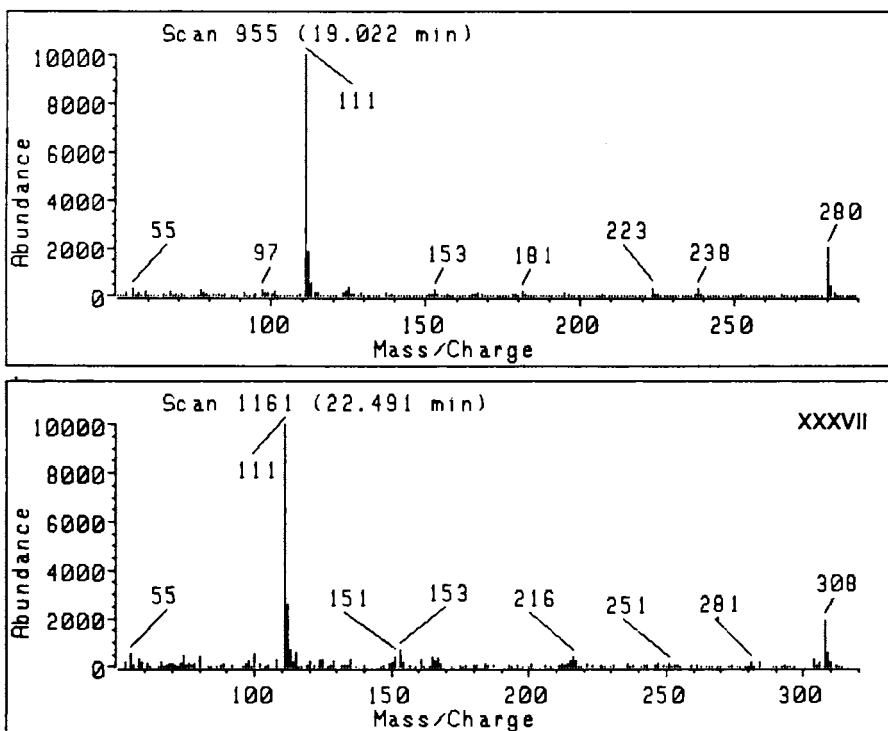
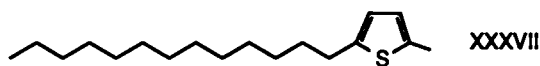


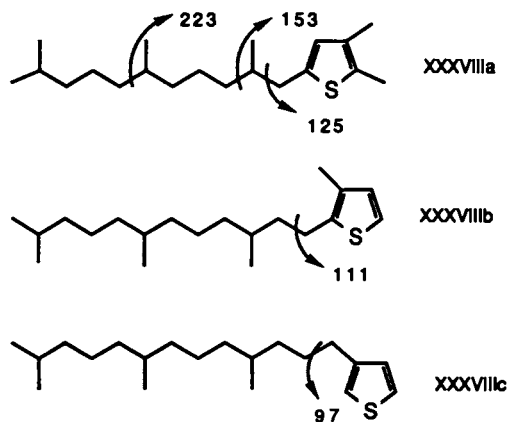
Figura 44. Estructura i espectre de masses dels tiofens lineals 2-metil-5-undeciltiofè i 2-metil-5-trideciltiofè (XXXVII).

TIOFENS ISOPRENOIDES

Els tiofens isoprenoides identificats en mostres geològiques comprenen els homòlegs de 15 a 40 àtoms de carboni, essent predominants els que tenen un esquelet regular cap-cua amb nombre d'àtoms de carboni múltiple de 5, si bé també apareixen els d'esquelet irregular cua-cua i cap-cap, així com els altament ramificats (Brassell *et al.*, 1986a, ten Haven 1986; Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b; Sinninghe Damsté i de Leeuw 1987).

En els ambients sulfatoredutors descrits anteriorment, la gran abundància de lípids isoprenoides provinents dels arqueobacteris i bacterioclòrilles afavoreix la reacció d'aquests amb els compostos de sofre tot donant lloc als derivats organosofrats (Sinninghe Damsté *et al.*, 1986; Schmid *et al.*, 1987).

D'entre els diferents isoprenoides regulars cap-cua, a la figura 45 es mostren els espectres de masses del 2,3-dimetil-5-(2, 6, 10-trimetil undecil)tiofè (XXXVIIIa) i del 3-metil-2-(3, 7, 11-trimetildodecil)tiofè (XXXVIIIc) també identificat i sintetitzat per Rullkötter *et al.*, (1988). El pic molecular del tots tres isòmers és m/z 308, i els pics base són respectivament m/z 125, 111 i 98 corresponents al trencament en β respecte a l'anell de tiofè.



Finalment, a la figura 46 es mostren els espectres de masses dels 2,4-dialquiltiofens: 2-isobutil-4-[5'-(2',8'-dimetil)decil] tiofè (XXXIXa) i 2-isobutil-4-[6'-(3',9',13'-trimetil)tetradecil] tiofè (XXXIXb). Aquests espectres s'acompanyen amb dos més corresponents a tiofens isoprenoides altament ramificats de 25 i 26 àtoms de carboni, d'acord amb els respectius pics moleculars m/z 378 i 392.

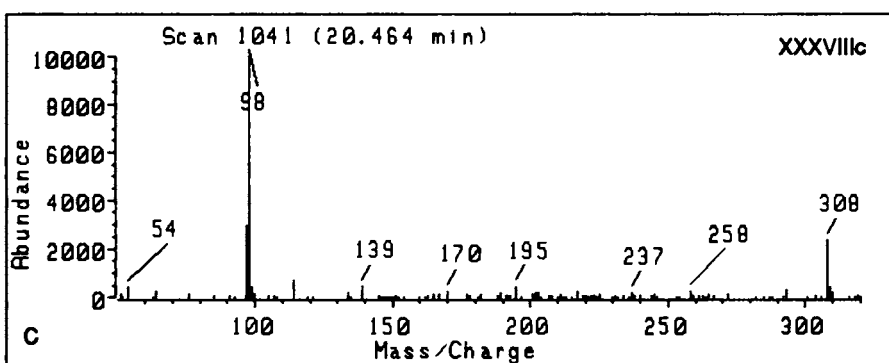
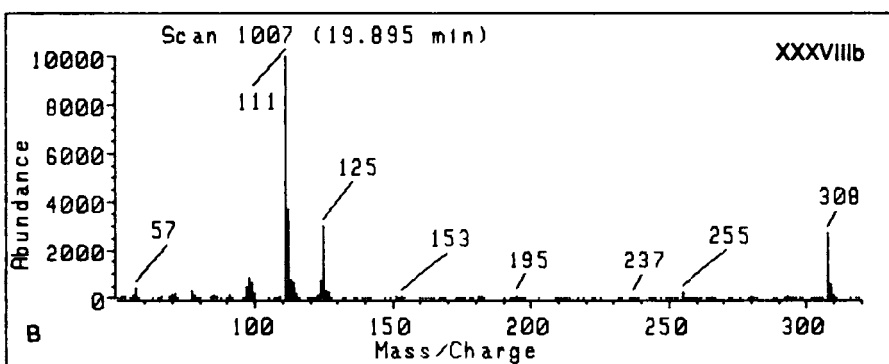
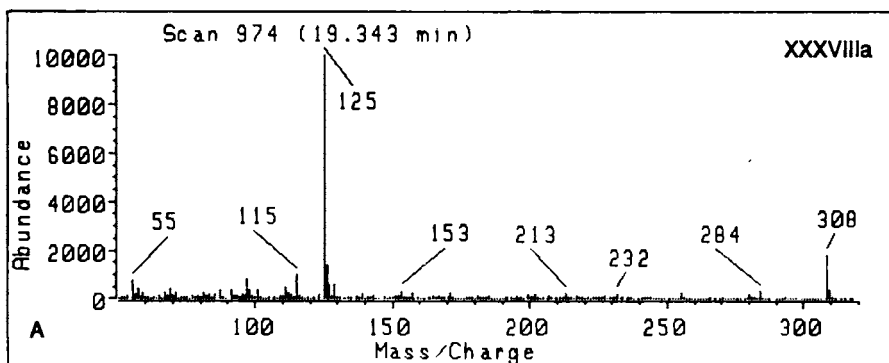


Figura 45A, B i C. Espectre de masses del 2,3-dimetil-5-(2, 6, 10-trimetilundecil)tiofè (XXXVIIIa) (A) i del 3-metil-2-(3, 7, 11-trimetil dodecil)tiofè (XXXVIIIb) (B) i del 3-(4, 8, 12-trimetiltridecil)tiofè (XXXVIIIc) (C).

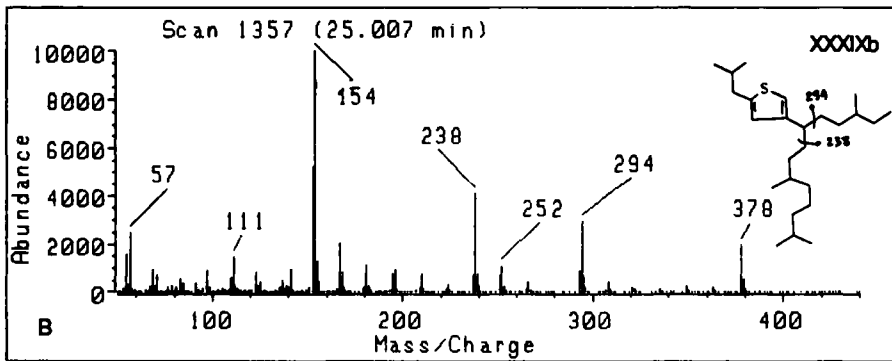
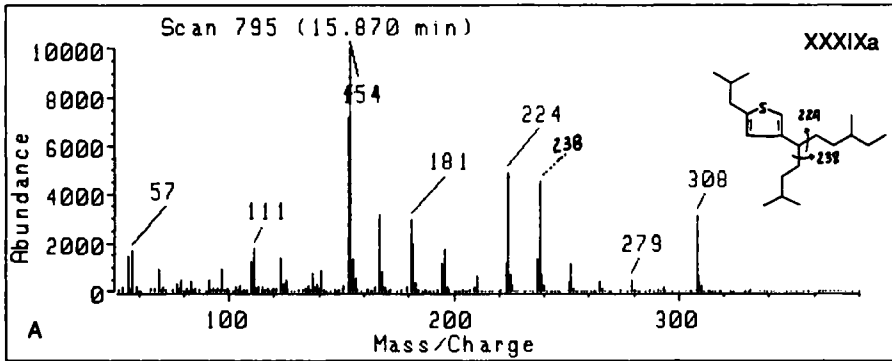
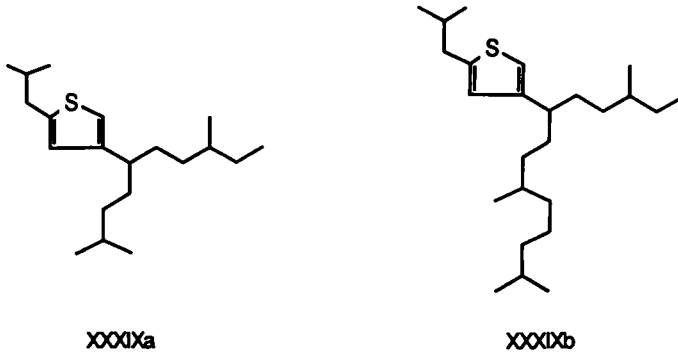


Figura 46A i B. (Continua).

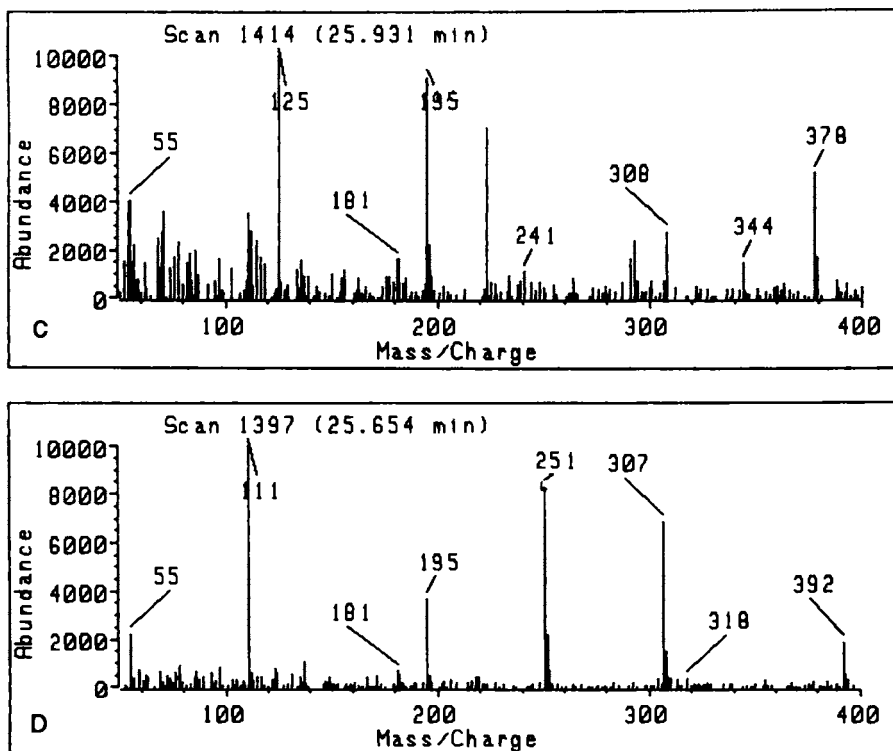


Figura 46C i D. Espectre de masses del 2-isobutil-4-[5'-(2', 8'-dimetil)decil]tiofè (XXXIXa) (A) i 2-isobutil-4-[6'-(3', 9', 13'-trimetil)tetradecil]tiofè (XXXIXb) (B) i dos tiofens isoprenoides altament ramificats desconeguts (C i D).

ALQUILBENZO(b)TIOFENS ISOPRENOIDES

Els alquilbenzotiofens es troben usualment en distribucions de cadena alquíllica lineal de 14 a 34 àtoms de carboni (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b). A més d'aquests, també es troben alguns compostos isoprenoides com els isòmers de 20 àtoms de carboni, que es consideren producte de diagènesi per ciclació del corresponent compost tiofènic (Sinninghe Damsté i de Leeuw, 1987).

Han estat identificats per primera vegada els dos compostos isoprenoides de 15 (3,6-dimetil-2-(3-metilbutil)benzotiofè, XL) i 35 àtoms de carboni (3,6-dimetil-2-(3, 7, 11, 15, 19-pentametilicosanil)benzotiofè. A la figura 47 es mostren els corresponents espectres de masses, en els quals

destaca el pic molecular, respectivament m/z 232 i 512, i els pics m/z 175 i 161 que contenen l'agrupació benzotiofè.

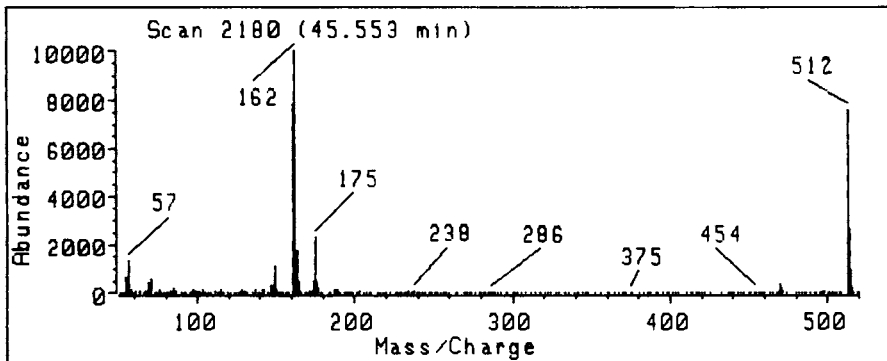
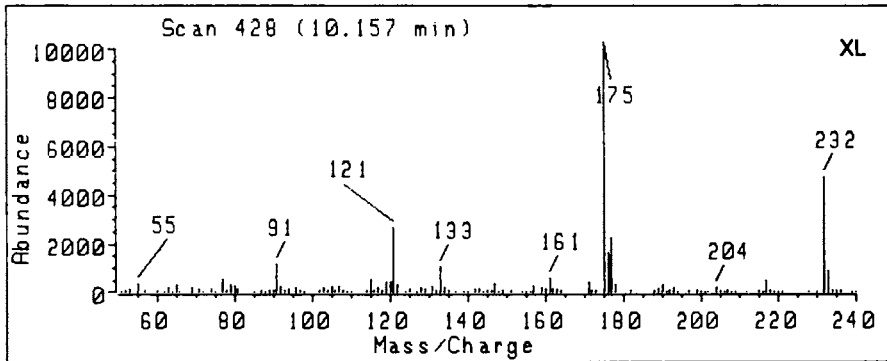
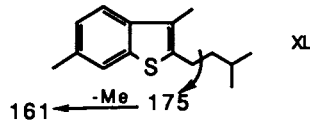


Figura 47A i B. Espectre de masses del 3,6-dimetil-2-(3-metil butil)benzotiofè (XL) (A) i el 3,6-dimetil-2-(3, 7, 11, 15, 19-pentameteicosanil)benzotiofè (B).

SESQUITERPENOIDES

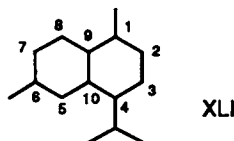
Els sesquiterpenoides són els terpenoides presents en mostres geològiques que tenen una major varietat d'isòmers estructurals.

Els sesquiterpenoides han estat identificats en petrolis (Bendoraitis, 1974), resines, fustes fòssils i carbons (Simoneit *et al.*, 1986), aerosols (Si-

moneit i Mazurek, 1982), material particulat de l'aigua (Bayona, 1985) o sediments marins (Simoneit, 1979, 1980; Simoneit i Mazurek, 1979). D'aquests, els més abundants i àmpliament distribuïts són els *cadinoides* (Simoneit, 1986) que descrivim a continuació.

ALICÍCLICS

Els cadinoides són terpenoides de 15 àtoms de carboni amb l'estructura bàsica del cadinà (XLI). L'estructura terpenica dels cadinoides prové de la ruta del mevalonat que s'origina amb la ciclació del corresponent pirofosfat de farnesil.

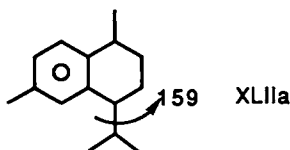


AROMÀTICS

Els sesquiterpenoides que han estat trobats al present estudi són cadinoides aromatitzats, en un o tots dos cicles.

Aquests compostos provenen del corresponent alcohol (cadinol) o del derivat insaturat (cadinè), que es troben a les resines i olis essencials de plantes superiors, especialment en coníferes, si bé ocasionalment també es troben en algunes algues marines (Simoneit, 1986; Simoneit *et al.*, 1986).

Els dos anàlegs possibles amb un anell aromàtic tenen un pic molecular m/z 202 i són el calamenè (XLIIa) o (1,6-dimetil-4-isopropil)-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftalè, i el tetrahidrocadalè o (2,5-dimetil-8-isopropil)-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftalè. L'espectre de masses del calamenè es caracteritza pel fragment m/z 159, originat per pèrdua del grup isopropil que està en posició al·lílica respecte de l'anell aromàtic; aquest fragment és el pic base tal com es mostra a la figura 48A.



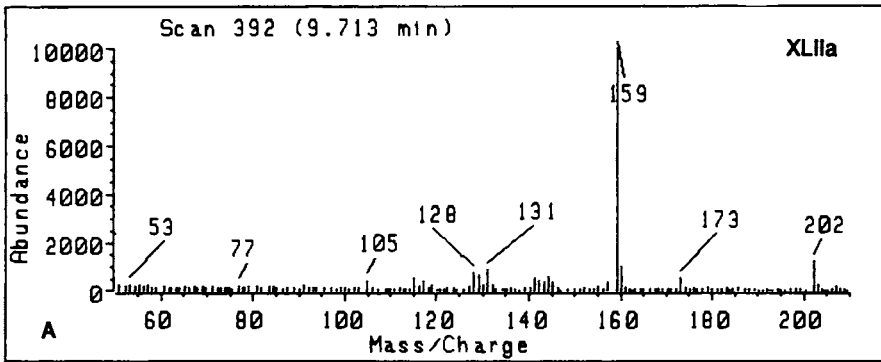


Figura 48A. Espectre de masses del calamenè (XLIla).

El cadalè (XLIlb) o 1,6-dimetil-4-(2-propil)naftalè és el sesquiterpenoide aromatitzat als dos cicles (fig. 48B). Es caracteritza per un pic molecular m/z 183 de pèrdua d'un grup metil.

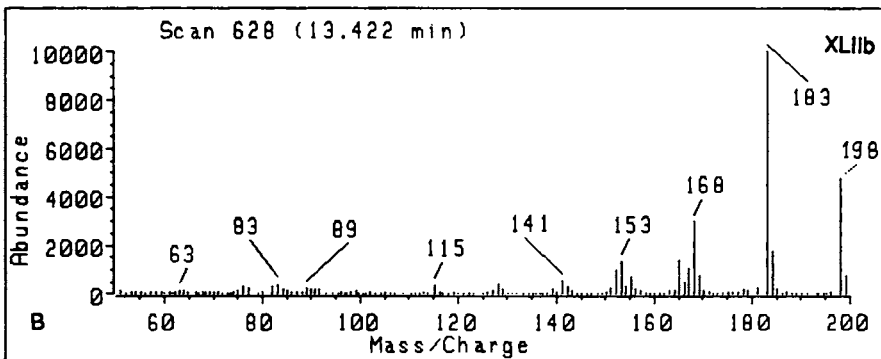
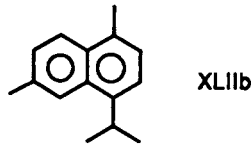


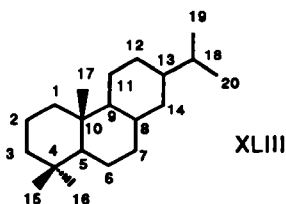
Figura 48B. Espectre de masses del cadalè (XLIlb).

DITERPENOIDES

Un dels grups de diterpenoides més abundants en mostres geològiques són els *abietanoides*, localitzats en molt diversos tipus de mostres: fustes fòssils (Simoneit, 1977; Simoneit *et al.*, 1986), aerosols (Simoneit i Mazurek, 1982), lignits (White i Lee, 1980; Simoneit *et al.*, 1986), sòls (Lafamme i Hites, 1978; Simoneit *et al.*, 1986), sediments recents (Wakeham *et al.*, 1980; Barnes i Barnes, 1983; Albaigés *et al.*, 1984) i fins i tot cendres volcàniques (Pereira i Rostad, 1983). En menor ordre d'abundància es troben els kaurans, filocladans, podocarpans, pimarans i labdans.

ALICÍCLICS

L'abietà (XLIII) prové de la ruta del mevalonat per ciclació del pirofosfat de fitil.



A la geosfera, els abietans provenen dels abietens i també dels àcids abiètic i deshidroabiètic que abunden a les plantes superiors, en concret a les resines de la majoria de coníferes (Thomas, 1969).

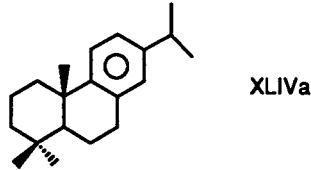
Llur espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 276 i el pic base m/z 123. El norderivat anomenat fichtelita té la mateixa estructura que l'abietà però li falta el metil 18 i per tant el pic molecular és m/z 262.

AROMÀTICS

Aquests compostos han estat trobats en mostres de sòls (Simoneit *et al.*, 1986), sediments recents (Barnes i Barnes, 1983; Albaigés *et al.*, 1984), carbons (Simoneit *et al.*, 1986), petrolis (Philp *et al.*, 1981, 1983), aerosols (Simoneit i Mazurek, 1982) i coníferes (Barnes i Barnes, 1983).

Amb un cycle aromàtic

El deshidroabietà o 1,1,4a-trimetil-7-isopropil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantrè (XLIVa) té el cycle C aromatitzat.



L'espectre de masses del deshidroabietà es mostra a la figura 49A i es caracteritza pel pic molecular m/z 270, el fragment que correspon a la pèrdua d'un grup metil m/z 255 (pic base) i el fragment de pèrdua del grup isopropil (m/z 227). Altres pics significatius corresponen a l'estructura de tetralina m/z 159 i aquesta amb un metil més (m/z 173).

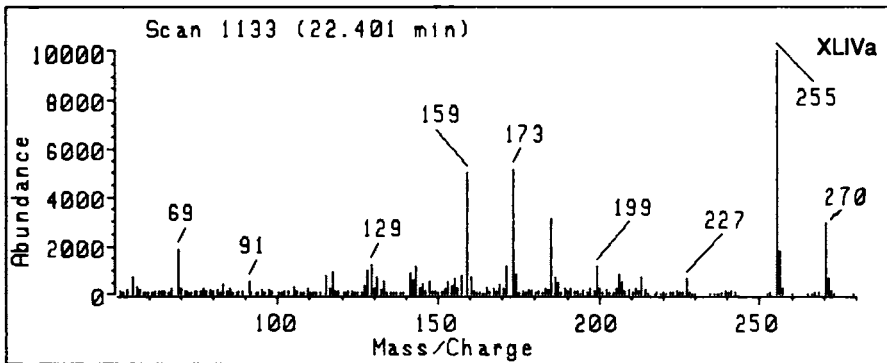


Figura 49A. Espectre de masses del deshidroabietà (XLIVa).

A la figura 49B es mostra l'espectre de masses del 18-nordeshidroabietà, deshidroabietina o 1,4a-dimetil-7-isopropil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantrè (XLIVb) (pic molecular m/z 256). Aquest compost té un esquema de fragmentació semblant a l'anterior, amb 14 unitats de massa menys. El pic base és m/z 241 i el pic de pèrdua del fragment isopropil és m/z 213. En canvi el fragment corresponent a l'agrupació tetralina es manté ja que no es modifica l'estructura dels cycles B i C.

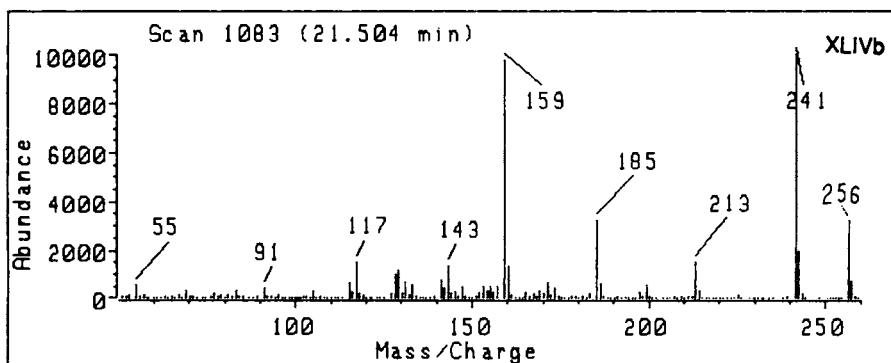
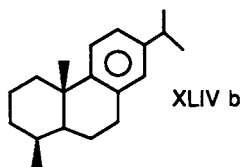
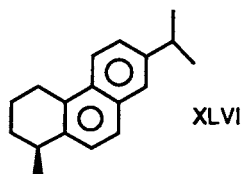
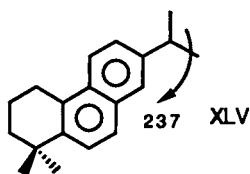


Figura 49B. Espectre de masses de la deshidroabietina (XLIVb).

Amb dos cicles aromàtics

El compost més representatiu d'aquesta sèrie és la simonelita (1,1-dimetil-7-isopropil-1,2,3,4-tetrahydrofenantrè) (XLV).



L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 252 i el pic base corresponent a la pèrdua d'un grup metil m/z 237, i també el pic de pèrdua d'un fragment isobutil de l'anell A que origina el pic m/z 195 (Simoneit, 1977) (fig. 50).

Un altre derivat és la norsimonelita o 1-metil-7-isopropil-1,2,3,4-tetrahydrofenantrè amb l'estructura (XLVI).

El seu espectre de masses difereix de l'anterior en 14 unitats de massa menys (fig. 50). Aquest té un pic molecular m/z 238, i el pic base de pèrdua d'un grup metil m/z 223.

Finalment també ha estat identificada la bisnorsimonelita de pic molecular m/z 224.

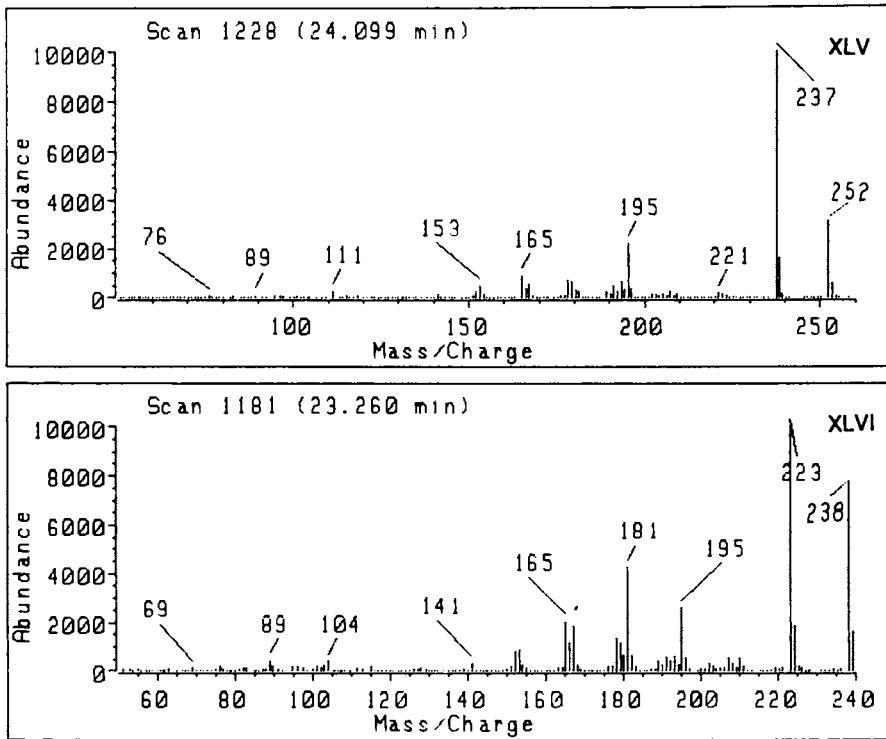
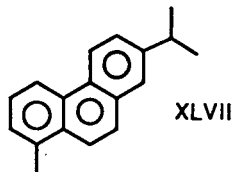


Figura 50. Espectre de masses de la simonelita (XLV) i la norsimonelita (XLVI).

Amb tres cicles aromàtics

El retè o 1-metil-7-isopropilfenantrè (XLVII) és un dels diterpenoides totalment aromatitzats més abundants en mostres geològiques; habitualment es considera que prové de la diagènesi dels abietans, si bé pot provenir d'altres diterpenoides com els kaurans o filocladans, dels quals també és el darrer esglaó de la cadena diagenètica (Alexander *et al.*, 1987).



L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 234 (Simoneit, 1986; Alexander *et al.*, 1987), el pic base que correspon a la pèrdua d'un metil m/z 219 i el fragment m/z 178 propi de l'estructura fenantrènica (fig. 51).

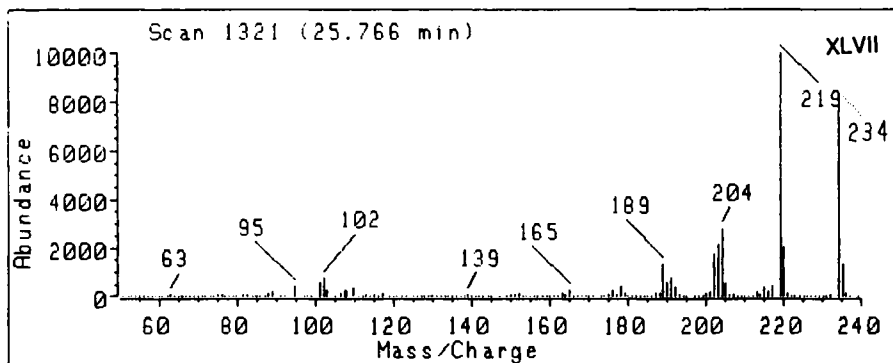
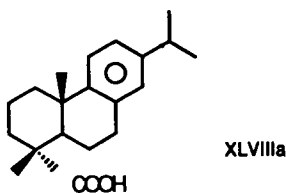


Figura 51. Espectre de masses del retè (XLVII).

Àcids

L'àcid deshidroabiètic (XLVIIIa) es troba a les resines, sovint a les cèl·lules del parènquima de la fusta de les coníferes (Mahood i Rogers, 1975) i també en altres resines i teixits de suport de plantes superiors (Simoneit, 1977).



Quan s'identifica en forma d'ester metílic, té un espectre de masses amb un pic molecular m/z 314, el fragment de pèrdua de metil i el pic base, m/z 239, corresponent a la pèrdua del grup $\text{COOCH}_3 + \text{CH}_3$. L'espectre de masses del derivat sililat (vegeu figura 52) es caracteritza pel pic molecular m/z 372, el fragment de pèrdua del metil m/z 357 i el mateix pic base m/z 239, en aquest cas originat per la pèrdua dels substituents de la posició 4.

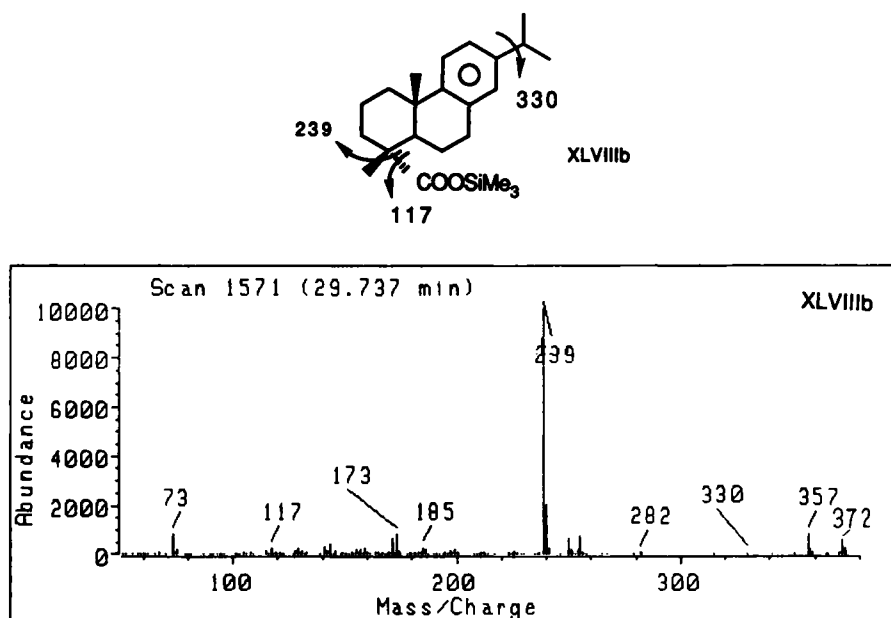


Figura 52. Espectre de masses de l'àcid deshidroabiètic trimetilsilil derivat (XLVIIIb).

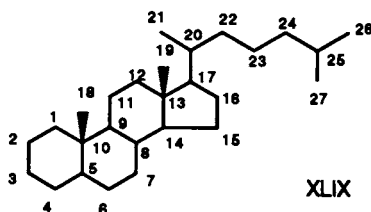
TRITERPENOIDES

ESTEROIDES

ESTERANS

Els esterans (vegeu estructura XLIX) són àmpliament difosos a les mostres geològiques (Seifert i Moldowan, 1981), i formen mescles complexos d'homòlegs de 27, 28, 29 i 30 àtoms de carboni, segons els substituents alquilics de les posicions 4 i 24. La molècula té diversos centres quirals que durant els processos de diagènesi i catagènesi formen els corresponents epímers a les posicions 5, 14 i 17. Així, a partir dels compostos sintetitzats pels éssers vius —preferentment els isòmers 5 α , 14 α , 17 α (H)—, aquests processos produïts durant la maduració de la matèria orgànica donen lloc a l'epimerització d'aquestes posicions (Seifert i Moldowan, 1979). En aquest sentit són importants les mescles d'esterans $\alpha\beta\beta$ amb les unions dels anells

C i D de forma *cis*, com també els $\beta\alpha\alpha$ amb la unió dels anells A i B de forma *cis* i tota la resta *trans*. Aquest apareix com a majoritari en les mostres geològiques més madures. L'epimerització d'aquests centres es combina amb la isomerització del C-20, que pot passar de la configuració R (biosintètica) a la S, quan hi ha una maduració progressiva. Altres possibilitats d'epimerització menys importants inclouen la posició 24 dels etilcolestans.



Els esterans s'originen per reducció dels derivats oxigenats (esterols) provinents de plantes superiors i inferiors. Estan àmpliament distribuïts a la natura. Així els homòlegs de 29 àtoms de carboni predominen quan la matèria orgànica és d'origen terrestre, mentre que els de 27 predominen entre la matèria algal dels medis lacustres o marins (Volkman, 1986).

L'espectre de masses del 5 α , 14 α , 17 α (H)-colestà es caracteritza per un pic base m/z 217 produït per trencament de l'enllaç C-13/C-17 i C-14/C-15 (Ryhage i Stenhagen, 1960; Patterson *et al.*, 1984), el pic m/z 149 degut al trencament dels anells A i B (Tökés i Amos, 1972) i el m/z 262 de trencament de l'anell B (Tökés *et al.*, 1968) (fig. 53).

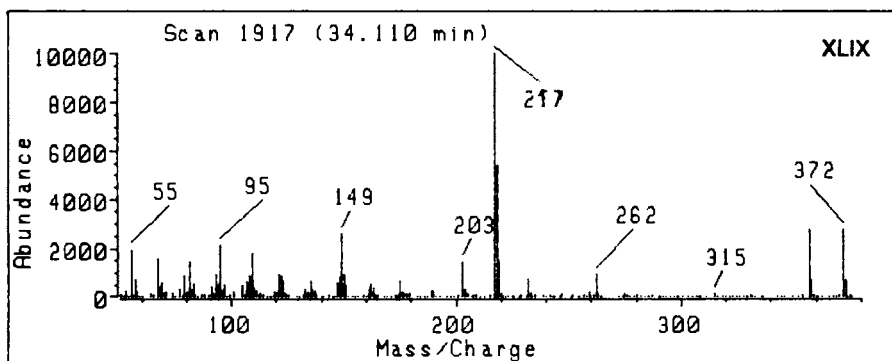


Figura 53. Espectre de masses del 5 α , 14 α , 17 α (H)-colestà (XLIX).

ESTERENS

Els esterens són compostos esteroïdals que també comprenen un rang de 27 a 29 (i en ocasions 30) àtoms de carboni. Les insaturacions habitualment estan localitzades en posició 2, 4 o 5 (Giger i Schaffner, 1981). Aquests compostos provenen de la diagènesi dels 5 α (H)-estanols (Rubinstein *et al.*, 1975; Sieskind *et al.*, 1979). La isomerització es creia transformava el 5 α (H)-2-esterè en esterens insaturats en posició 4 i 5, probablement a través del 3-esterè, que és un intermedi poc estable i de vida curta (Brassell, 1980). Si bé recentment, ha estat provada la limitació d'aquesta isomerització (de Leeuw *et al.*, 1989). Els esterens són productes biogènics o diagenètics de deshidratació dels alcohols i es consideren intermedis en la via diagenètica que duu als diasterens.

Alguns dels esterens que han estat identificats a les mostres analitzades figuren a continuació en el fragmentograma de la figura 54, en el qual es representen els compostos amb el pic molecular m/z 370 que correspon

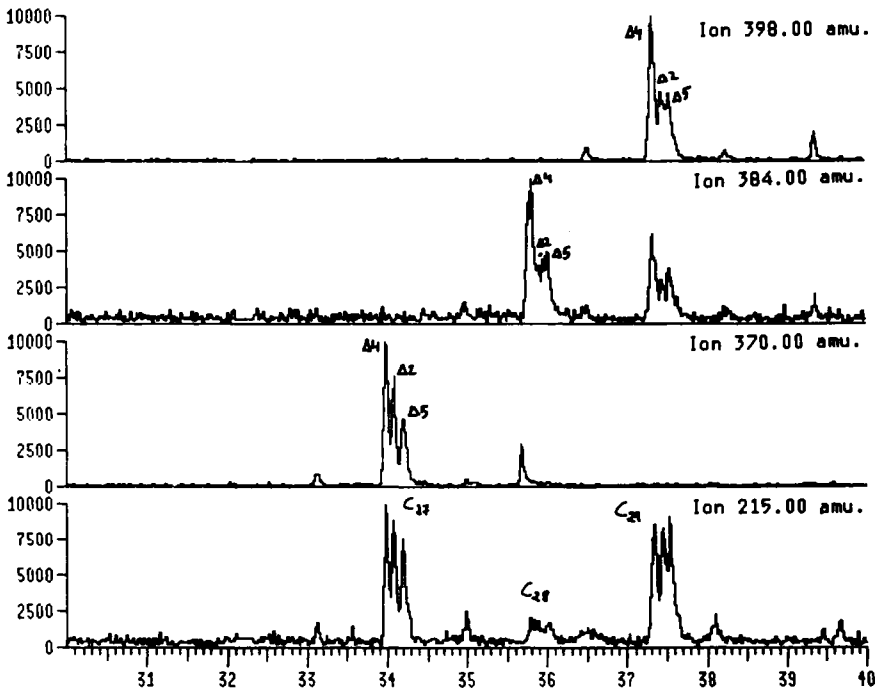
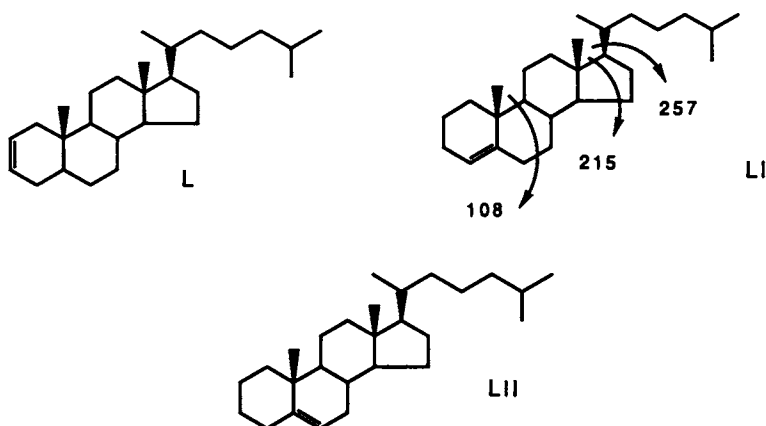


Figura 54. Fragmentogrames dels esterens (m/z 215), de 27 (m/z 370), 28 (m/z 384) i 29 (m/z 398) àtoms de carboni.

als esterens de 27 àtoms de carboni. Per ordre d'elució, el primer té la insaturació en posició 4 seguit del 2-colestè i finalment l'esterè amb el doble enllaç en posició 5. Els fragmentogrames dels homòlegs de 28 i 29 àtoms de carboni mostren el mateix ordre d'elució per als esterens de major pes molecular.



L'espectre de masses del 2-esterè (L) és representat a la figura 55. Es caracteritza pel fragment m/z 215 que comprèn els cicles A, B i C, i pel pic M-54 corresponent a la fragmentació retro Diels-Alder característica dels 2-esteroides (Budzikiewicz, 1972).

A la mateixa figura es mostra l'espectre de masses del 4-colestè (LI) que fou descrit per Brassell (1980) i es caracteritza pel pic molecular (pic base) i els pics corresponents als fragments m/z 108, 215 i 257 representats a l'estructura LI.

El darrer espectre de masses de la figura 55 correspon al 5-colestè (LII). Els fragments característics són els m/z 257, 215 i 301; els dos primers també es troben al 4-colestè.

DIASTERENS

Els 13(17)-diasterens (LIII) han estat identificats en nombrosos sediments recents (Rubinstein *et al.*, 1975; Brassell, 1980; Wardroper, 1979; Brassell *et al.*, 1984). Es formen per reordenament estructural mitjançant transposició dels metils de la posició 13 a la 14 i de la 10 a la 5, via intermedis insaturats (Akpориaye *et al.*, 1981). Aquest reordenament és catalitzat pels centres superàcids que contenen habitualment els materials argilosos, per exemple la montmorillonita (Sieskind *et al.*, 1979).

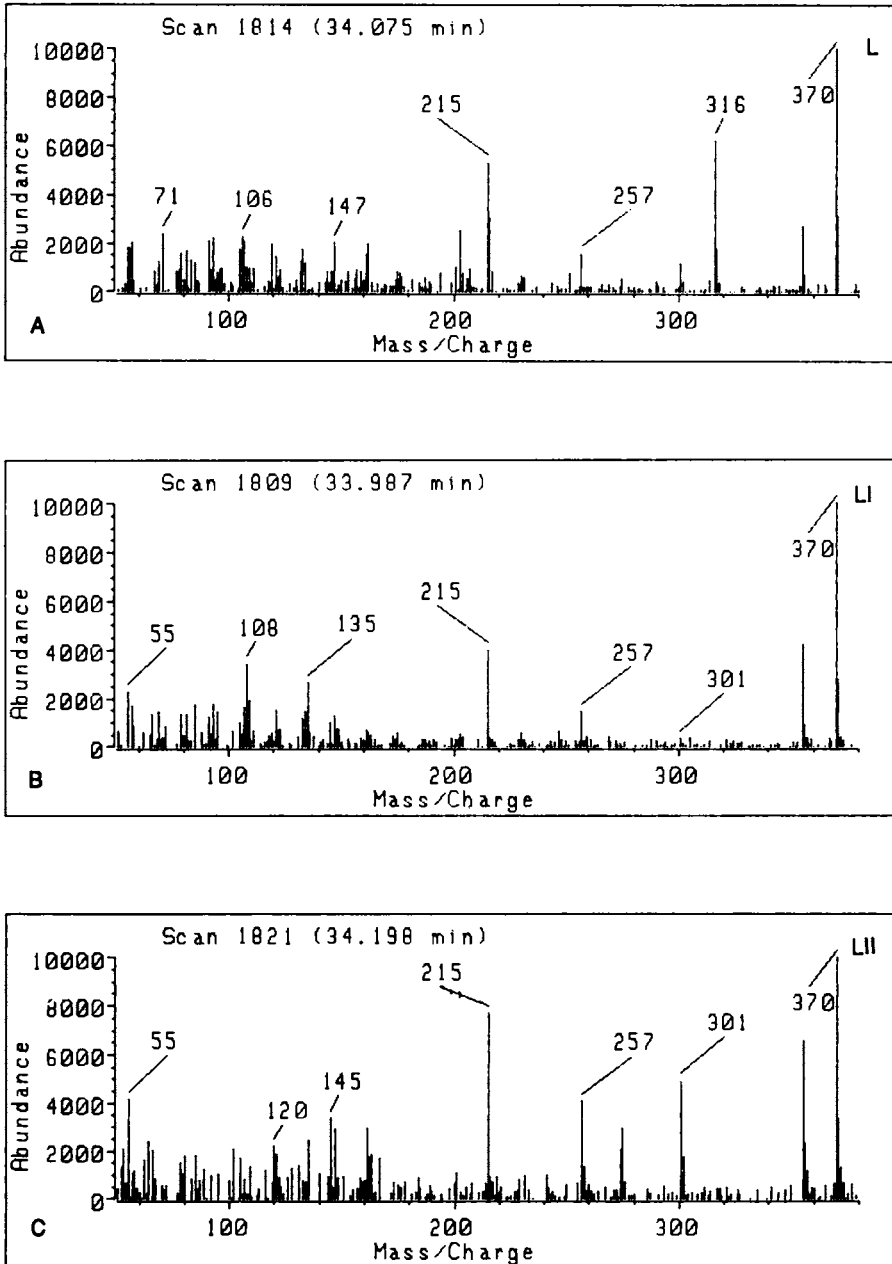


Figura 55A, B i C. Espectres de masses del 2-colestè (L, A), 4-colestè (LI, B) i 5-colestè (LII, C).

A la figura 56 es mostra l'espectre de masses del 24-etil-13(17)-diacolestè. Aquest es caracteritza per un destacat pic molecular m/z 398 i els fragments m/z 383 (M-15), m/z 257 (pic base, corresponent a la pèrdua de la cadena lateral) i m/z 285 (trencament de l'enllaç C-20/C-22) que s'assenyalen al següent esquema de fragmentació (LIII).

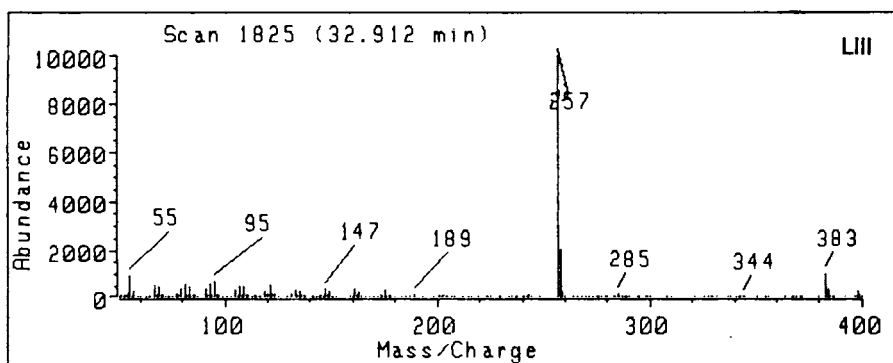
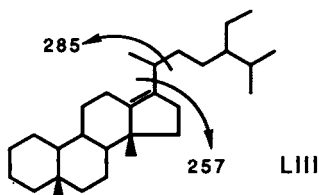


Figura 56. Espectre de masses del 24-etil-13(17)-diacolestè (LIII).

ESTERANS AROMATITZATS

Amb el cicle A aromàtic

Els esterans amb el cicle A aromatitzat comprenen fonamentalment dues sèries d'esteroides que poden tenir el grup metil en posició 1 o 4 i la corresponent substitució alquílica a la posició 24. Així es troben mescles d'homòlegs de 27, 28 i 29 àtoms de carboni. Han estat identificats en pissarres negres i sediments recents del DSDP (Hussler *et al.*, 1981; van Graas *et al.*, 1982). Al present estudi n'ha estat trobada tota la sèrie amb el grup metil en posició 4; i per primera vegada es caracteritza el derivat amb l'anell A desmetilat.

Aquests esterans es formen a les primeres etapes de diagènesi, a partir dels esterols, per acció d'un medi fortament àcid (montmorillonita). Du-

rant la diagènesi té lloc la isomerització de C-14, que passa d'una configuració α a la configuració β (Hussler *et al.*, 1981).

L'espectre de masses dels 4-metil derivats es caracteritza per un pic base m/z 211 i el pic molecular m/z $366 + 14n$ amb $n = 0, 1$ o 2 segons que l'esquelet sigui de 27, 28 o 29 àtoms de carboni. Quan la relació d'abundàncies dels pics m/z 199/197 és aproximadament 1 o la proporció 226/199 és > 1 tenim l'isòmer 14 β , mentre que si la relació 199/197 és > 2 o bé 226/197 és < 1 aleshores tenim l'isòmer 14 α . L'elucidació de la posició del grup metil a l'anell A (1 o 4) es pot fer a partir de la relació m/z 158/157; quan és aproximadament 1 tenim els 1-metil derivats, mentre que quan és > 1 aleshores el derivat és 4-metil. A la figura 57A es mostra l'espectre del 4-metil-24-etil-14 β (H)-19-norcolesta-1,3,5(10)-triè (LIV).

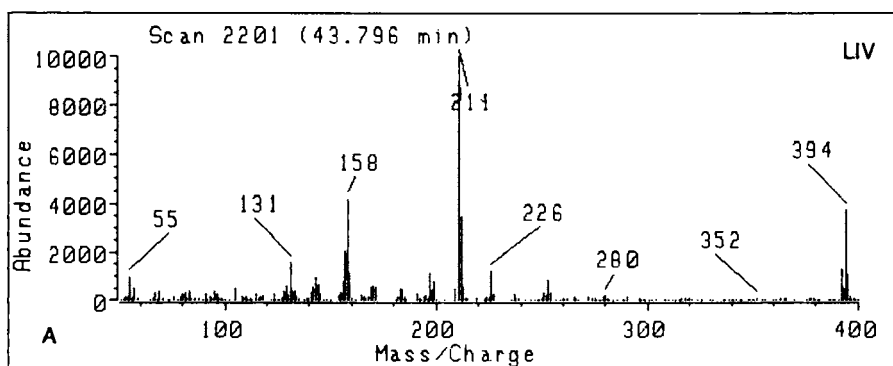
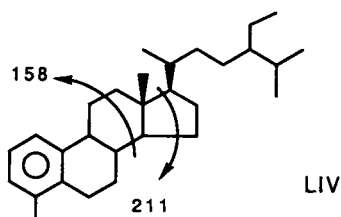


Figura 57A. Espectre de masses del 4-metil-24-etil--14 β (H)-19-norcolesta-1,3,5(10)-triè (LIV).

L'homòleg desmetilat probablement prové dels compostos anteriorment esmentats, en un estadi d'evolució diagenètica més avançat. El seu espectre de masses es mostra a la figura 57B i és semblant al del compost de la figura 57A però amb 14 unitats de massa menys. El pic base és m/z 197 i el pic molecular m/z 380. L'espectre de masses de la figura 57B es pot diferenciar del corresponent antrasteroide per les abundàncies dels frag-

ments m/z 185, 212 i 380, que són inferiors al 40% en els esterans amb l'anell A aromatitzat, mentre que per als antrasteroides són clarament superiors.

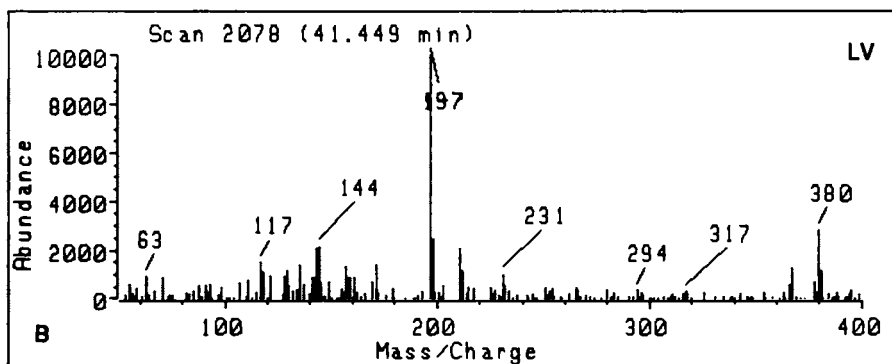
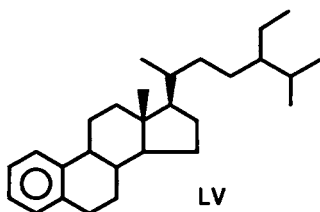
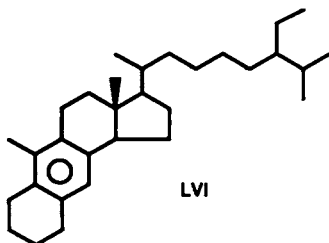


Figura 57B. Espectre de masses del 24-etil-14 β (H)-19-norcolesta-1, 3, 5(10)-triè (LV).

Antrasteroides

Aquests compostos es troben en mostres geològiques que corresponen a un estadi diagenètic semblant a l'anteriorment descrit per als esterans amb l'anell A aromatitzat (Hussler i Albrecht, 1983; Brassell *et al.*, 1984; Peakman *et al.*, 1986). Paral·lelament al cas anterior, presenten una configuració 14 α (H) que esdevé 14 β (H) en un estadi diagenètic més evolucionat.

La propera figura 58A mostra l'espectre de masses del 24-etil-14 α (H)-1-(10 $\rightarrow$ 6)-abeocolesta-5,7,9(10)-triè (LVI) que té l'estructura següent:



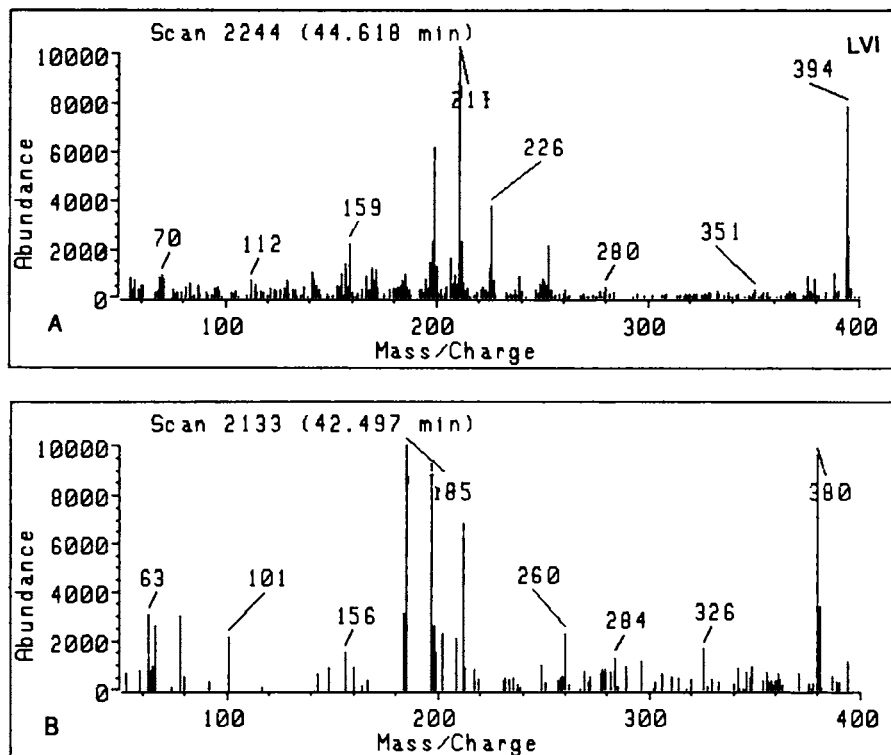


Figura 58A i B. Espectre de masses del 24-etil-14 α (H)-1-(10 $\rightarrow$ 6)-abeocolesta-5, 7, 9(10)-triè (LVI) (A) i de l'homòleg desmetilat (B).

La sèrie dels antrasteroides es caracteritza per un pic molecular i uns pics de fragmentació m/z 226 i 199 d'intensitat elevada (40-60%) que contrasta amb la baixa intensitat (10%) dels mateixos fragments en el cas dels esterans amb l'anell A aromatitzat. L'estereoisòmer 14 α es caracteritza per una relació de masses m/z 199/226 > 1 ; en canvi, quan la relació és inferior a la unitat tenim el 14 β . D'una manera similar, la relació entre els fragments m/z 199 i 197 permet de distingir l'isòmer 14 β del 14 α (Peakman *et al.*, 1986). Per a m/z 199/197 > 2 l'isòmer és 14 α mentre que, si les dues intensitats són quasi idèntiques, el compost és 14 β . A la figura 58A es mostra l'espectre de masses de l'antrasteroide de 29 àtoms de carboni de configuració 14 α (LVI).

Juntament amb aquests compostos també ha estat identificat l'homòleg amb l'anell aromatitzat desmetilat. A la figura 58B es mostra l'antrasteroide de 28 àtoms de carboni, que probablement prové del 29

metil derivat, ja que tan sols li falta el metil de la posició 10. És de configuració 14 α per les raons m/z 185/211 >1 i 185/183 >2, i aquesta és la primera vegada que es troba aquest compost en una mostra geològica.

Tal com ja ha estat indicat anteriorment, la fragmentografia de masses facilita l'estudi de les sèries homòlogues de compostos o de mescles de productes amb el mateix pes molecular. Així, a la figura 59 es mostren els fragmentogrames m/z 394, 380 i 366. En primer lloc elueïxen els esterans aromatitzats a l'anell A i, a temps de retenció més grans, els antrasteroides aromatitzats a l'anell B. Primer els isòmers de configuració 14 β i després els 14 α .

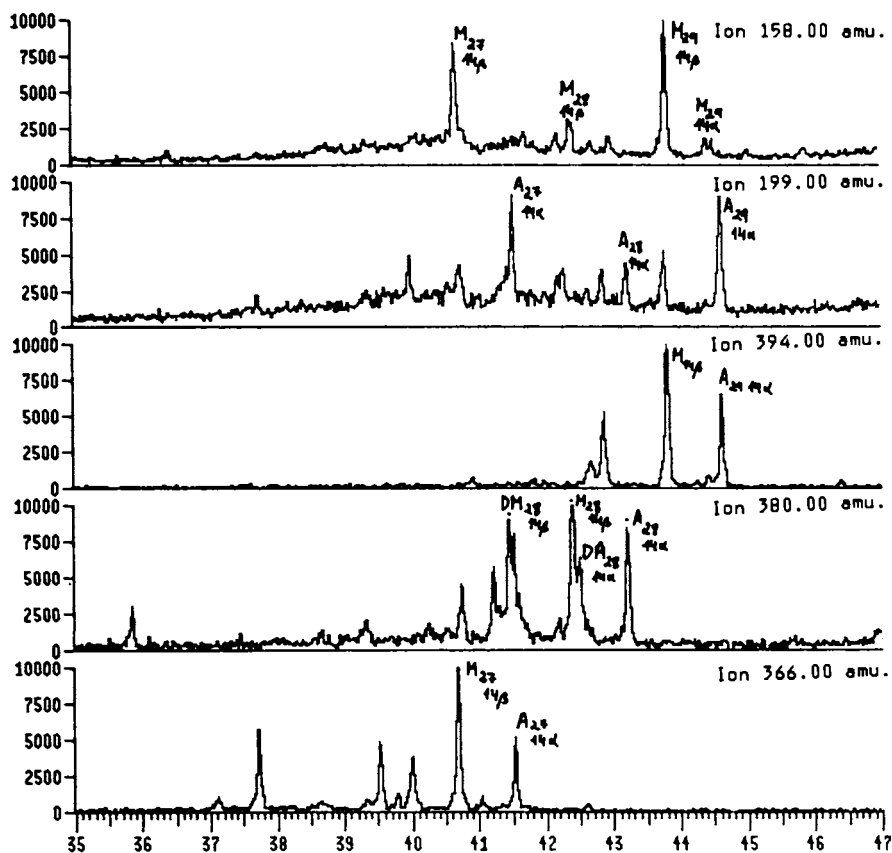


Figura 59. Fragmentograma dels 4-metilesterans (M, m/z 158) i antrasteroides (A, m/z 199) aromàtics i els homòlegs desmetilats (D) de 29 (m/z 394), 28 (m/z 380) i 27 (m/z 366) àtoms de carboni.

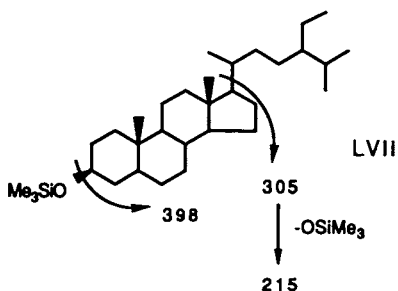
ESTEROIDES OXIGENATS

ALCOHOLS

Els compostos d'estructura esteroïdal més abundants en mostres geològiques poc madures són els esterols, amb la funció hidroxil en posició 3 i una insaturació addicional, habitualment en posició 5. L'origen d'aquests compostos és molt divers. Vegeu per exemple els treballs de revisió de Leeuw i Baas (1986) i Volkman (1986). Ara bé, en general els de 27 àtoms de carboni predominen entre el fito- i zooplàncton, mentre que els de 29 són majoritaris a les plantes superiors.

Els alcohols més abundantament distribuïts en mostres geològiques són els estanols, que tenen el grup hidroxil en posició 3 i són saturats. L'origen d'aquests compostos és idèntic al considerat per als esterols anteriorment descrits, si bé els estanols són el darrer estadi de la diagènesi microbiològica que conserva la funció oxigenada. Els esterols, via intermedis del tipus estanona, es converteixen en els corresponents estanols (de Leeuw i Baas, 1986).

A la figura 60 es mostra l'espectre d'un estanol, en concret el 24-etil-5 α (H)-colestan-3 β -ol (LVII).



Els fragments més característics d'aquest espectre de masses són el pic molecular m/z 488, el pic $M-15$ (m/z 473), $M-90$ corresponent a la pèrdua del fragment $OSiMe_3$ (m/z 398) i $M-105$ de pèrdua d'un grup metil addicional (m/z 383). Finalment cal destacar el fragment de pèrdua de la cadena lateral i l'anell D (m/z 215).

L'espectre de masses dels esterols, s'exemplifica pel cas del 24-etil-5-colesten-3 β -ol (sitosterol) (LVIII), que té un pic molecular important

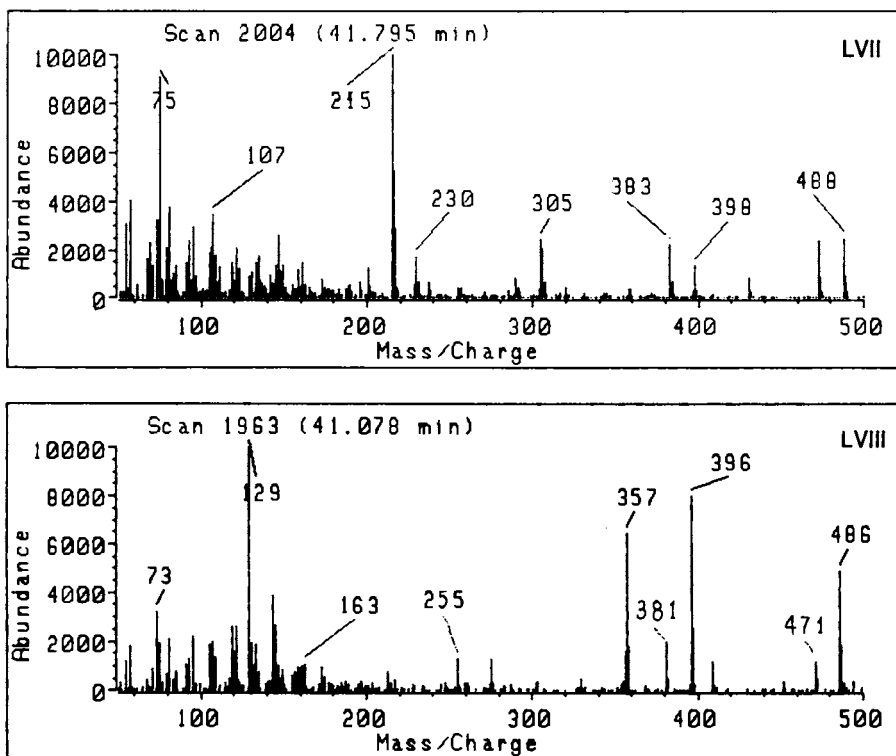
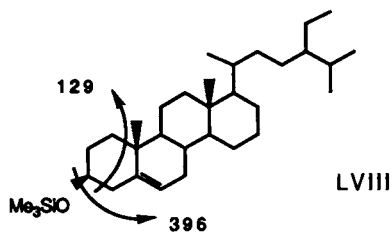


Figura 60A i B. Espectre de masses del 24-etil-5 α (H)-coleston- β -ol (LVII) (A) i del 24-etil-5-coleston-3 β -ol (sitosterol) (LVIII) (B).

(m/z 486), el pic de pèrdua del grup metil (m/z 471), així com el fragment de pèrdua de 90 unitats de massa (m/z 396) i el pic M-105 (m/z 381). Finalment cal destacar el pic base m/z 129 i el pic m/z 255 que correspon a la pèrdua de la cadena lateral i el grup trimetilsililoxi.

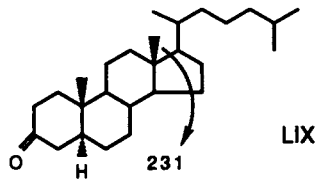


CETONES

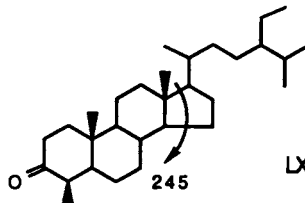
Les cetones esteroïdals han estat identificades en mostres de sediments (Mattern *et al.*, 1970; Gagosian i Smith, 1979; Wardroper, 1979; Brassell, 1980). Les (5α i 5β) estanones i les 4-metilestanones comprenen dues de les sèries més usals en mostres geològiques.

Aquestes provenen dels esterols per transformació microbiològica en medis sedimentaris tant òxics com anòxics (Gaskell i Eglinton, 1976). Les 4-metilestanones es consideren indicadors d'aportacions directes d'organismes vius generalment dinoflagel·lats (Gagosian *et al.*, 1980).

A l'esquema LIX es mostra l'estructura de la $5\alpha(\text{H})$ -3-colestanona. L'espectre de masses es presenta a la figura 61 caracteritzat pel pic molecular m/z 386 i el pic de pèrdua del grup metil m/z 371. Juntament amb aquests hi ha el pic base m/z 231 que conté els cicles A, B i C, amb el corresponent pic de pèrdua del grup metil m/z 217. Les estanones de la sèrie 5β es caracteritzen per uns espectres de masses semblants als de les 5α -estanones però amb el pic molecular i el fragment de transposició m/z 316 (pèrdua de 70 unitats) més abundants. A més, elueixen abans que les 5α -estanones.



Finalment també a la figura 61 es mostra l'espectre de masses de la 4-metil-24-etil- $5\alpha(\text{H})$ -3-colestanona (LX) amb un pic molecular m/z 428, i el fragment m/z 245 que correspon a la pèrdua del cicle D i la cadena lateral; com en el cas anterior hi figuren els pics corresponents a la pèrdua de sengles grups metil.



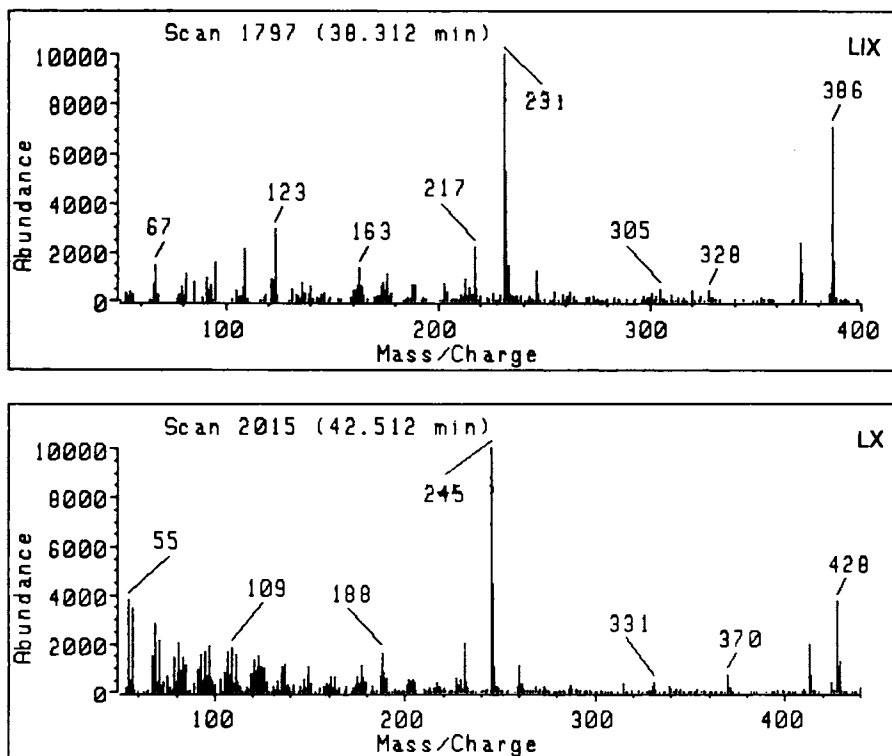
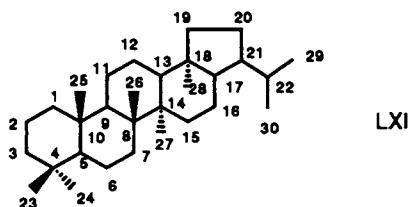


Figura 61. Espectre de masses de la 5 α (H)-3-colestanona (LIX) i la 4-metil-24-etil-5 α (H)-3-colestanona (LX).

HOPANOIDES

HOPANS

Els compostos hopanoides són àmpliament distribuïts en mostres geològiques (van Dorsselaer *et al.*, 1974; Ourisson *et al.*, 1979, 1984). L'estructura de l'hopà (LXI) és la següent:



Els hidrocarburs d'estructura hopanoide es poden classificar en dos grups, els norderivats (menys de 30 àtoms de carboni) i els homoderivats (més de 30). Els norderivats són presents a la majoria de mostres, excepte els norhopans de menys de 27 que són productes de degradació de l'anell E i el bisnorhopà. El segon grup comprèn els homoderivats, de 31 a 35 àtoms de carboni i excepcionalment fins a 40.

D'una manera semblant als compostos d'estructura esteroïdal, els hopans en mostres geològiques es troben en forma de mescles complexes d'estereoisòmers. Els éssers vius normalment sintetitzen els hopans de configuració 17β , $21\beta(\text{H})$ i en el cas dels homohopans la configuració del centre quiral C-22 és R. Durant els processos de maduració (diagenètica o catagenètica), aquesta estructura evoluciona cap a les espècies termodinàmicament més estables; en una primera etapa es formen els moretans o diastereoisòmers 17β , $21\alpha(\text{H})$, i finalment, els compostos de major estabilitat termodinàmica, els 17α , $21\beta(\text{H})$ -hopans. Paral·lelament a aquest procés, el centre quiral C-22 racemitza fins a l'estat d'equilibri amb lleuger predomini (60%) de l'isòmer 22S (Ensminger, 1974; Allan *et al.*, 1977; Mackenzie *et al.*, 1980).

L'espectre de masses dels hopans es caracteritza pels fragments m/z 191 i el corresponent a la cadena lateral $148 + \text{R}$, si R és el radical unit a C-21; aquests es destaquen pel 17β , $21\beta(\text{H})$ -homohopà (LXII).

L'espectrometria de masses permet de distingir els diferents estereoisòmers, el $\beta\beta$ es caracteritza pel predomini del fragment m/z 148 + R sobre el m/z 191. En canvi, en els moretans (sèrie $\beta\alpha$) ambdós fragments es troben en proporcions d'intensitat semblant i en els $\alpha\beta$ -hopans predomina el fragment m/z 191 sobre el m/z 148 + R (Henderson *et al.*, 1968; Kimble, 1972; van Dorsselaer, 1974; Ensminger, 1974). Els espectres de masses dels epímers 22R i 22S són indistingibles.

Tots els hopans tenen com a fragment diagnòstic el m/z 191 que conté els anells A i B. A continuació s'adjunta una taula que inclou els fragments

M	148 + R	nC
370	149	27
384	163	28
398	177	29
412	191	30
426	205	31
440	219	32
454	233	33
468	247	34
482	261	35

següents: el pic molecular M i el fragment que conté la cadena lateral R. Aquests, juntament amb el trencament m/z 191, constitueixen els ions més adequats per a l'estudi d'aquests compostos (dels quals nC correspon al nombre d'àtoms de carboni).

A títol d'exemple, la figura 62 mostra l'espectre de masses del 17β , $21\beta(H)$ -homohopà (LXII). Els fragments principals corresponen al pic molecular m/z 426, al fragment de pèrdua de la cadena lateral m/z 369, i al trencament per l'anell C que donen lloc, a m/z 191 i 205. D'entre aquests dos darrers predomina el segon sobre el primer ja que es tracta d'un $\beta\beta$ estereoisòmer.

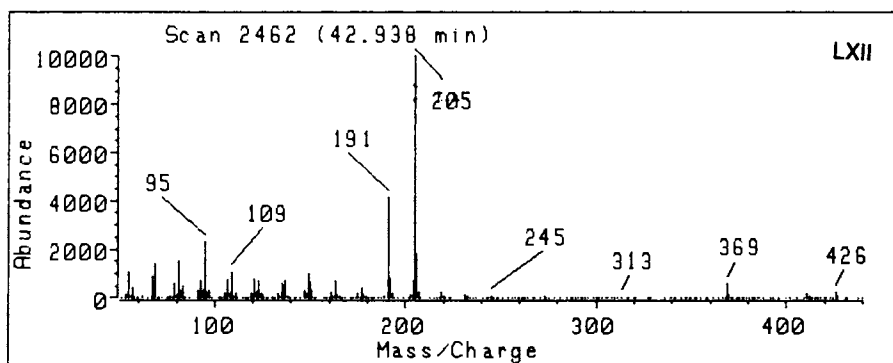
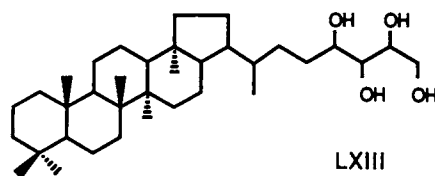
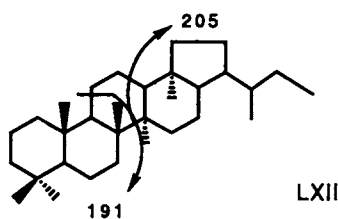
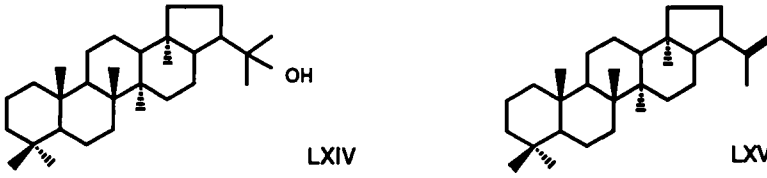


Figura 62. Espectre de masses del 17β , $21\beta(H)$ -homohopà (LXII).



Aquests triterpanoides es troben preferentment a les membranes dels bacteris procariotes i provenen de la ciclació de l'esqualè (III). Ara bé, els hidrocarburs de la sèrie dels norhopans poden provenir, a més de l'hopatetrol, (LXIII), de la diagènesi del diplopterol (LXIV) o del diploptè (22(29)-hopè, LXV) que també apareixen juntament amb l'hopatetrol com a components majoritaris dels bacteris procariotes (Rohmer, 1975).



Els homohopans s'originen per la degradació de l'hopatetrol trobat en diversos organismes procariotes (Rohmer, 1975; Ourisson *et al.*, 1979). Aquests compostos poden estar metilats en l'anell A (Summons i Jahnke, 1990). Segons el medi deposicional, durant la diagènesi pot donar lloc a hopans, hopens o hopans aromatitzats i també a derivats oxigenats hopanols, hopenals, hopenones i àcids hopanoics; o derivats sofrats, hopatiofens i hopatiofens. Tots ells són descrits a continuació.

SECO-E-HOPANS

Aquests compostos es caracteritzen per la pèrdua progressiva dels àtoms de carboni de l'anell E. Han estat identificats en sediments recents i petrolis (Trendel *et al.*, 1982). Al present estudi han estat trobats, els ho-

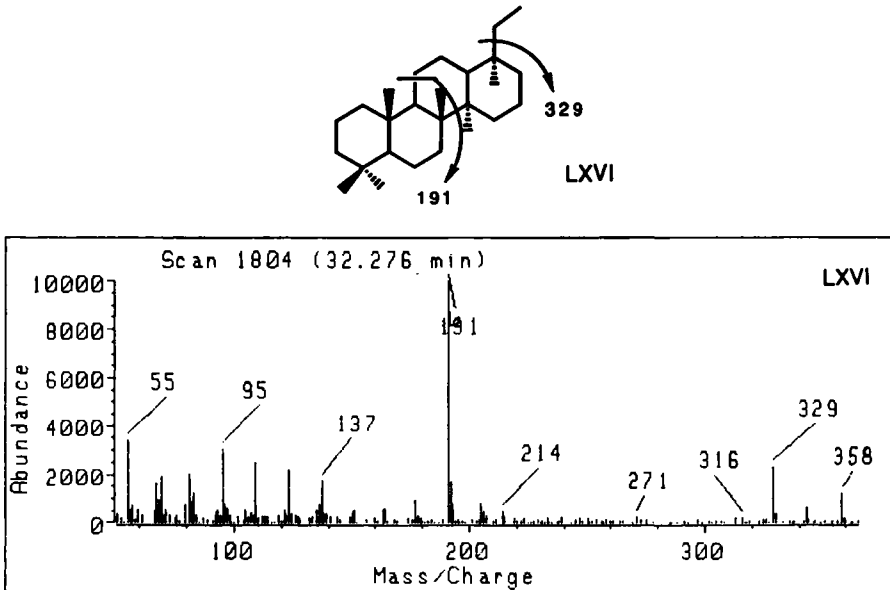


Figura 63. Espectre de masses del 7 β (H)-21, 22, 29, 30-tetraquisnorhopà (LXVI).

mòlegs de 24, 25 i 26 àtoms de carboni. L'origen d'aquests compostos és atribuït a la degradació oxidativa dels hopans.

A la figura 63 es mostra l'espectre de masses del $17\beta(\text{H})$ -21, 22, 29, 30-tetraquisnorhopà (LXVI) que és el seco-E-hopà de 26 àtoms de carboni. Es caracteritza pel pic molecular m/z 358, el fragment de pèrdua del grup etil m/z 329, i el pic base m/z 191.

HOPENS

La identificació estructural de la majoria dels hopens ha estat duta a terme per Ensminger (1974) i van Dorsselaer (1974). En medis sedimentaris els hopens provenen de dues sèries de diagènesi: la primera, pròpia de sediments recents, s'origina a partir del diploptè o $17\beta(\text{H})$ -22(29)-hopè,

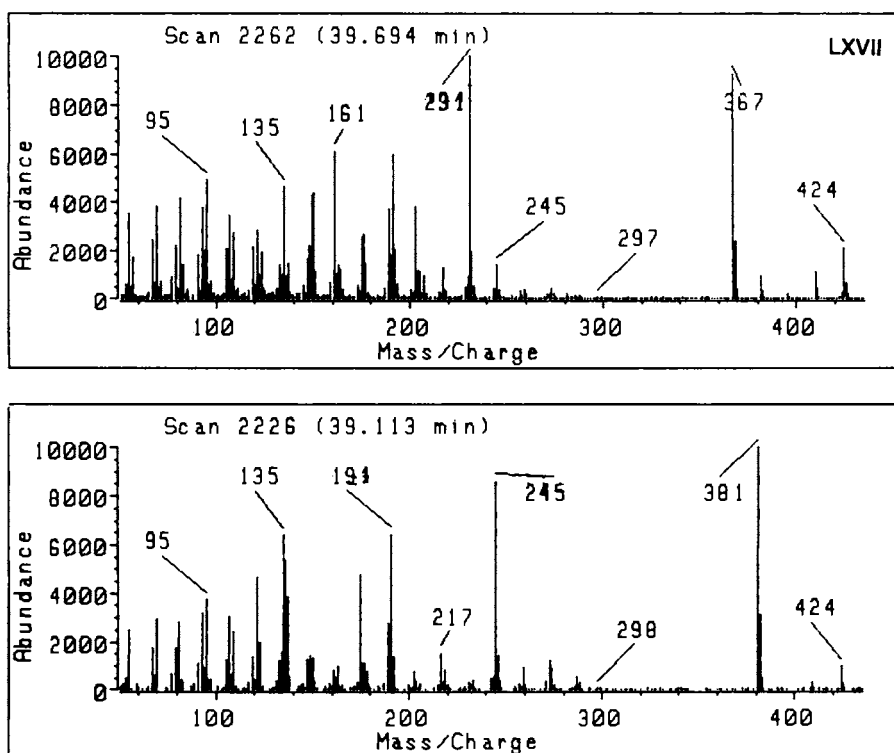
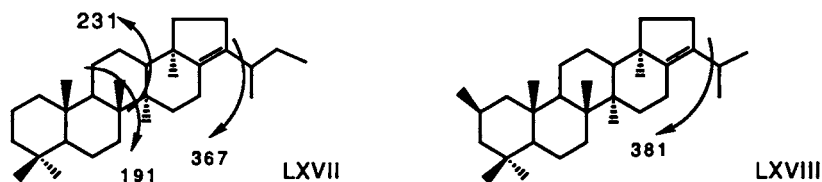


Figura 64. Espectre de masses del 17β , $21\beta(\text{H})$ -17(21)-homohopè (LXVII) i d'un metilhopè desconegut.

que, per successives transposicions, dona lloc al 21(22)-hopè i d'aquesta posició passa a la 17(21), 13(18) i finalment a la 12(13) (Grimalt, 1983). A partir d'aquest darrer estadi comença l'aromatització dels cicles. La segona sèrie de diagènesi comprèn els 17(21)-homohopèns, provinents de la degradació de l'hopatetrol, que han estat trobats en ambients carbonato-evaporítics (McEvoy i Giger, 1986; ten Haven, 1986; Goossens *et al.*, 1986).

A la figura 64 es mostra l'espectre de masses del 17 β , 21 β (H)-17(21)-homohopè (LXVII) de pic molecular m/z 424 i pic base m/z 231. El fragment m/z 367 és característic dels 17(21)-hopèns amb la insaturació entre C-17 i C-21, tal com es mostra a l'esquema.



A la figura 65 es mostren els fragmentogrames corresponents als 17(21)-hopèns. El fragment m/z 231 representa tots els compostos. A la part superior es mostren els fragmentogrames corresponents als pics moleculars dels 17(21)-hopèns de 31, 32, 33, 34 i 35 àtoms de carboni, que evidencien els doblats corresponents als isòmers 22R i 22S de cada homòleg. En el fragmentograma corresponent al fragment m/z 452, hi figuren tres parells de doblats, el darrer per ordre d'elució correspon al pics isotòpics dels hopèns C₃₄; el doblet més abundant correspon als homòlegs de 33 àtoms de carboni i el primer als 2-metil-17(21)-bishomohopèns.

Els 2-metil-17(21)-homohopèns, són descrits per primera vegada en el present recull. L'espectre del 2-metil-17 β , 21 β (H)-17(21)-hopè (LXVIII) es caracteritza per un desplaçament a 14 unitats de massa més donant lloc als fragments m/z 245, 381 i 424. L'origen d'aquest compostos també ha d'ésser bacterià perquè els 2-metilhopèns han estat atribuïts a bacteris metilòtrofs (McEvoy i Giger, 1986).

El diploptè ha estat trobat en organismes procariotes (Rohmer, 1975), i la seva sèrie d'isòmers amb el doble enllaç en diferents posicions de fora cap a dins de l'anell, fins a la posició 12(13) provenen de la diagènesi primera durant la sedimentació.

La presència majoritària de 17(21)-homohopèns usualment és associada a ambients hipersalins (ten Haven, 1986), si bé excepcionalment en algun cas han estat trobats en altres tipus d'ambients (McEvoy, 1983). L'ori-

gen concret d'aquesta sèrie amb màxim a l'homohopè de 35 àtoms de carboni encara és desconegut.

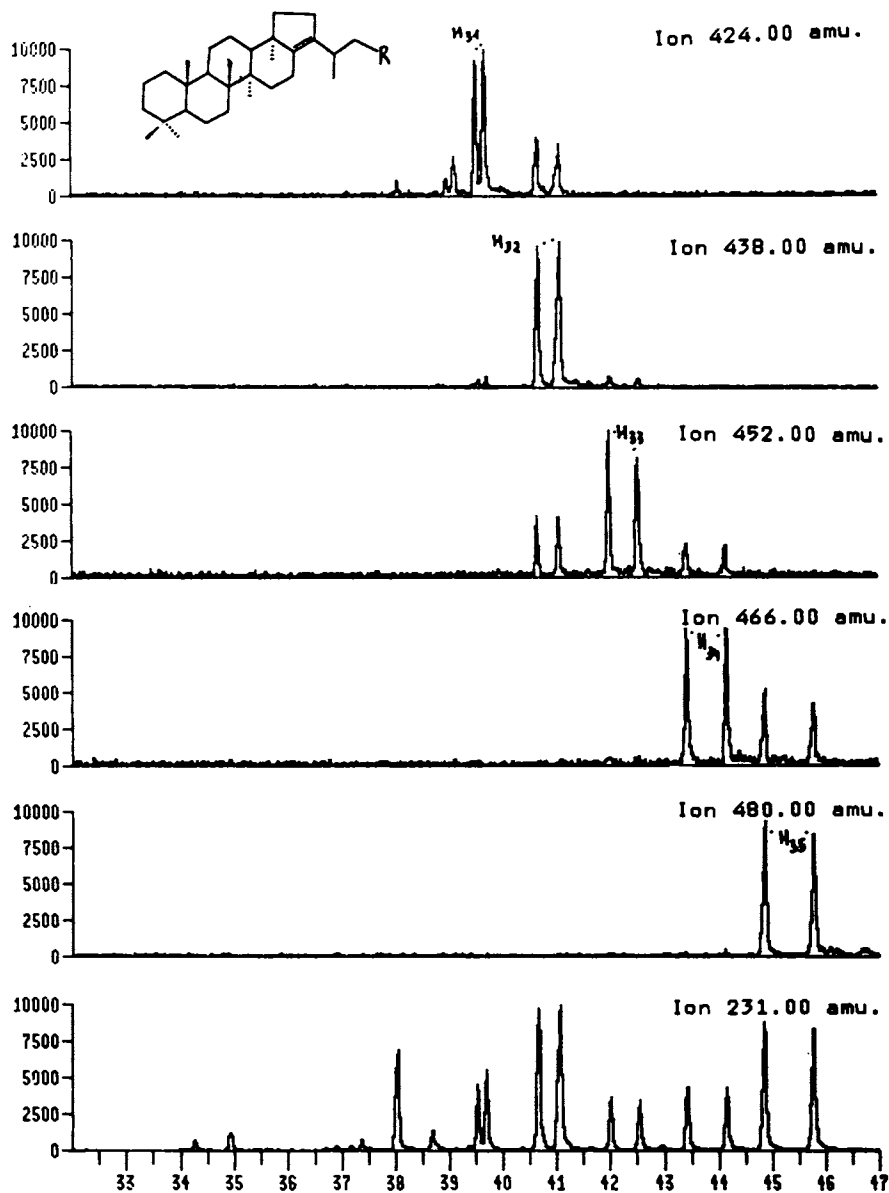
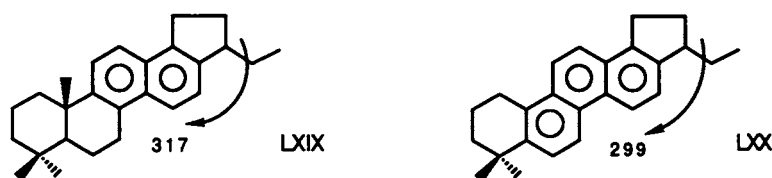


Figura 65. Fragmentogrames dels 17(21)-hopens (H).

HOPANS AROMATITZATS

La identificació estructural d'aquests compostos ha estat duta a terme per Spyckerelle (1975) i Greiner *et al.*, (1976, 1977). L'aromatització dels hopans comença pel cycle D i avança des del cycle D fins a l'A. En aquest sentit s'han trobat els diferents intermedis de la diagènesi com el derivat naftalènic amb els cycles C i D aromatitzats (LXIX); el fenantrènic amb els cycles B, C i D aromatitzats (LXX), i finalment el derivat crisènic amb els cycles A, B, C i D també aromatitzats (LXXI). Tots ells han estat trobats en molt diferents tipus de sediments, com per exemple els recollits dins el Deep Sea Drilling Project (DSDP).



A la figura 66 es mostra l'espectre de masses del derivat naftalènic, amb un pic molecular m/z 346 i el pic m/z 317.

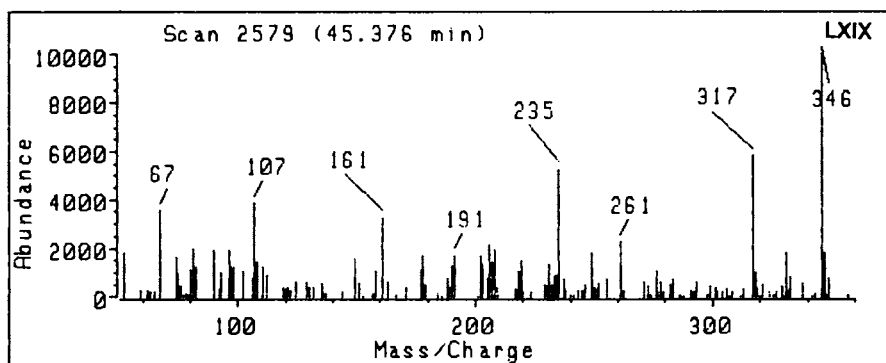


Figura 66. Espectre de masses de l'hopà aromatitzat (LXIX).

L'espectre corresponent al derivat fenantrènic apareix a la figura 67; d'entre els fragments, destaca el pic molecular m/z 328 i els pics corresponents a la pèrdua del grup metil m/z 313 i el pic base degut a la pèrdua del grup etil m/z 299.

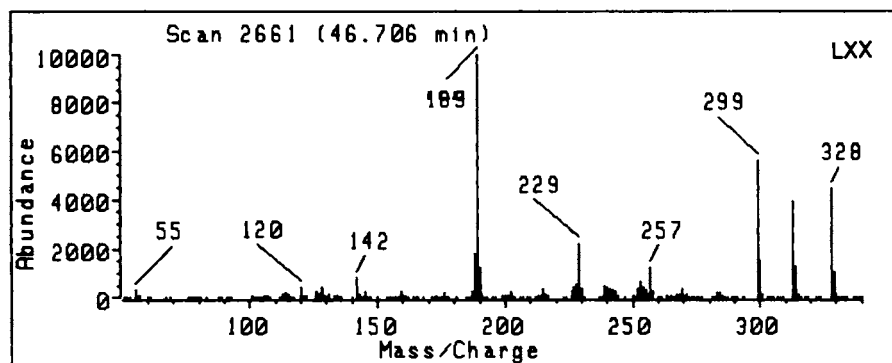
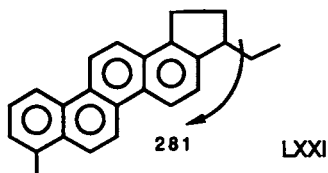


Figura 67. Espectre de masses de l'hopà aromatitzat (LXX).

L'espectre de masses que es mostra a la figura 68 correspon al derivat cri-sènic que té l'estructura següent:



L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 310 i el pic base m/z 281 corresponent a la pèrdua del grup etil de la cadena lateral de l'anell de ciclopentà (E).

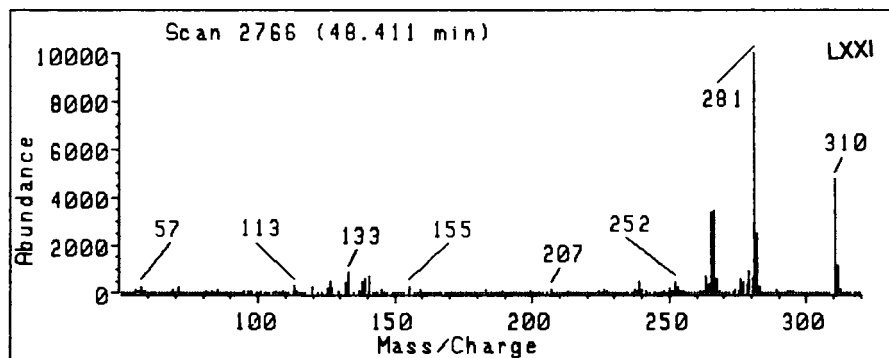


Figura 68. Espectre de masses de l'hopà aromatitzat (LXXI).

Aquests compostos provenen dels corresponents derivats oxigenats via deshidratació i formació dels alquens. Quan la insaturació entra dins

l'estructura policíclica es produeix una aromatització progressiva que avança del cicle D a l'A. Una via alternativa consisteix en la formació prèvia de l'hopanona que indueix l'aromatització (Spyckerelle, 1975; Albaigés i Albrecht, 1979), que avança de l'anell D a l'A.

BENZOHOPANS

Els benzohopans comprenen els homòlegs de 32 a 35 àtoms de carboni de la sèrie dels 20,32-ciclo-(32-alquil)-17 α (H)-20,22,31-bishomohopatriens. L'identificació estructural completa ha estat duta a terme per Hussler *et al.* (1984). Juntament amb aquesta sèrie ha estat descrits els 2-metilbenzohopans (McEvoy i Giger, 1986).

L'espectre dels benzohopans es caracteritza pel pic base m/z 191 propi dels hopans, un pic molecular intens i els pics m/z 211 + 14*n* i 226 + 14*n* (*n* = 0, 1, 2, 3) característics del fragments que contenen els anells D, E i el benzè condensat. A més d'aquests es troben els pics m/z 144 + 14*n* i 157 + 14*n* (*n* = 0, 1, 2, 3), característics de l'agrupació indè pròpia d'aquests compostos.

A la figura 69 es mostra l'espectre de masses del 20, 32-ciclo-32-propil-20,22,31-bishomohopatriè (LXXII).

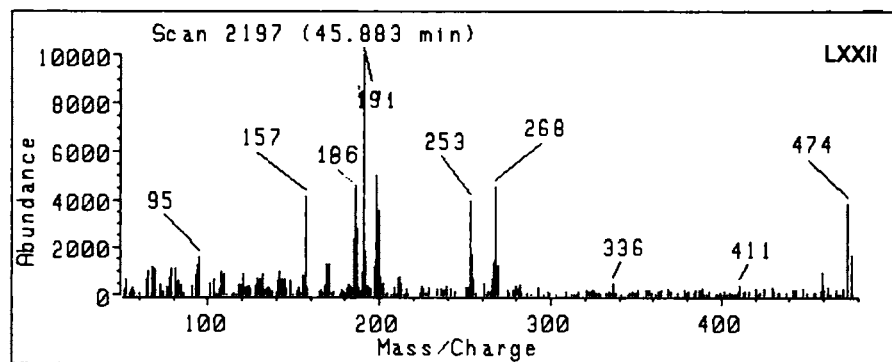
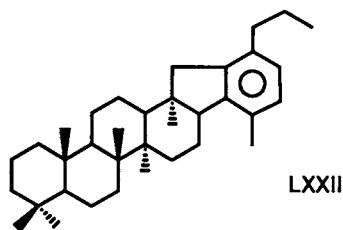


Figura 69. Espectre de masses dels 20, 32-ciclo-(32-propil)-17 α (H)-20, 22, 31-bishomohopatriè (LXXII).

Pel que fa als 2-metilbenzohopans aquests es caracteritzen pel pic base a 205 propi del grup metil a l'anell A (o ocasionalment a B). La resta de l'espectre és idèntica als anteriors, ja que l'anell D, E i el benzè condensat mantenen la mateixa estructura que els benzohopans descrits abans.

Als benzohopans, hom els atribueix un origen diagenètic, ja que no han estat trobats fins ara en cap tipus d'organisme i apareixen en els primers estadis de maduració dels sediments (Hussler *et al.*, 1984). Han estat identificats en pissarres negres i bituminoses, petrolis i sediments d'ambients molt anòxics o carbonatats (Hussler *et al.*, 1984; McEvoy i Giger, 1986).

HOPANOIDES OXIGENATS

HOPANOLS

Els hopanols han estat trobats en carbons (Chaffee *et al.*, 1986) llacs (Dastillung, 1976; Quirk, 1978; Cranwell, 1984a) i sediments marins recents (Dastillung, 1976; Venkatesan, 1988).

Aquests compostos comprenen les sèries homòlogues entre 27 i 33 àtoms de carboni, amb predomini de la configuració 17 β , 21 β (H), 22 R. L'identificació estructural ha estat duta a terme a partir del 17 β , 21 β (H)-hopanol (van Dorsselaer, 1974; Ensminger, 1974) i els seus homòlegs, en forma d'acetil derivats (Dastillung, 1976). També han estat trobats hopanols de la sèrie $\alpha\beta$ (van Dorsselaer, 1974; Dastillung, 1976; Cranwell, 1984a), i també els 3-metilhopanols (Dastillung *et al.*, 1980a). Darrerament han estat descrits els trimetilsilil derivats del diplopterol (LXIV) (ten Haven, 1986) i dels $\beta\beta$ -hopanols (Venkatesan, 1988). A la figura 70 es mostren els espectres de masses del trisnorhopanol (LXXIIIa), i bishomohopanol (LXXIIIb) de la sèrie $\beta\beta$. En general els hopanols es caracteritzen per l'ió m/z 191, que és comú a tots els hopanoides, i pels fragments següents: M_{sil} (pic molecular del compost sililat) i R_{sil} (fragment corresponent al trencament de l'anell C de la cadena lateral).

M_{sil}	R_{sil}	nC
458	237	27
500	279	30
514	293	31
528	307	32
542	321	33

Hi ha dos hopanols isòmers de 30 àtoms de carboni: el diplopterol (22-hopanol) (LXIV) i el 30-hopanol (LXXIIIb). L'espectre de masses del silil derivat del diplopterol (ten Haven, 1986) es caracteritza pel pic base m/z 131 de pèrdua de la cadena lateral i el pic m/z 191 propi de l'estructura hopànica. L'espectre de masses del 30-hopanol trimetilsilil derivat es caracteritza per un pic molecular m/z 500, el pic de pèrdua del fragment OSiMe_3 m/z 410 i els pics corresponents a la pèrdua de sengles grups metil m/z 485 i m/z 295. També s'hi troba el pic base m/z 191 propi dels hopanoides i el fragment m/z 279 corresponent al trencament de la cadena lateral. A la figura 70 es mostren també els espectres de masses del 21-trisnorhopanol (LXXIIIa) i del 32-bishomohopanol (LXXIIIb), tots ells trimetilsilil derivats.

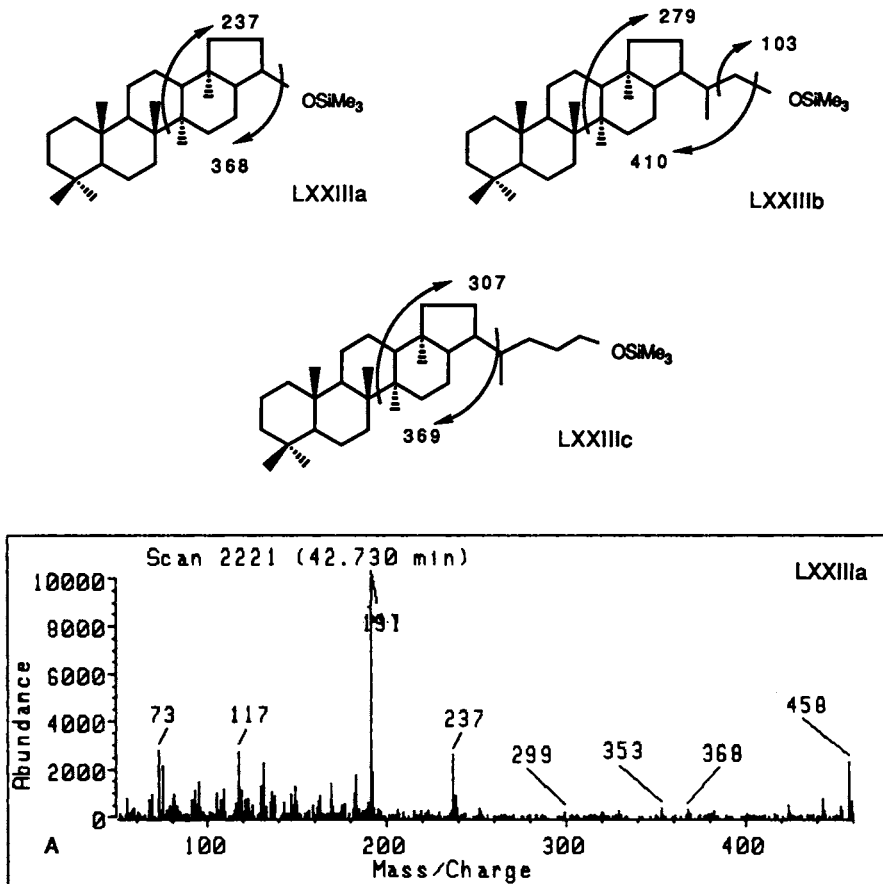


Figura 70A. (Continua).

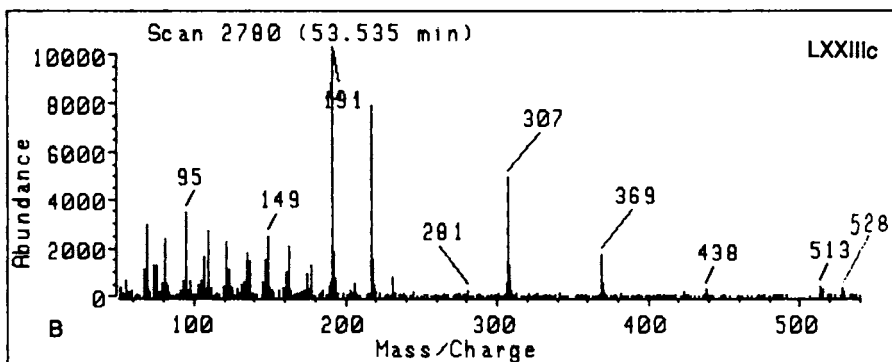


Figura 70B. Espectre de masses dels trimetilsilil derivats de la sèrie $\beta\beta$ del 21-trisnorhopanol (LXXIIIa) (A) i 32-bishomohopanol (LXXIIIc) (B).

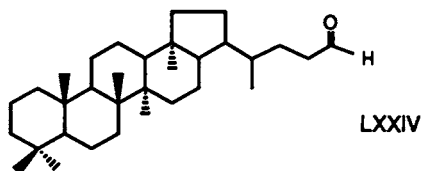
Els hopanoides oxigenats provenen de la transformació de l'hopatetrol (Rohmer, 1975), com a resultat de l'activitat microbiana en els sediments (Quirk, 1978). No obstant això, alguns d'aquests compostos són sintetitzats directament per organismes, per exemple el diplopterol (bacteris; Rohmer, 1975), el $\beta\alpha$ moretenol (fongs; Galbraith *et al.*, 1965) i el neriifoliol (falgueres; Berti i Bottari, 1968).

HOPANALS

Aquests compostos han estat descrits en esquistos bituminosos (Dastillung, 1976; Dastillung *et al.*, 1980b) i també en sediments marins (Brassell, 1980). Se suposa que són intermedis de reacció entre els alcohols i els àcids.

La síntesi i caracterització per espectrometria de masses de l'hopanal fou duta a terme formant el derivat dioxolànic (van Dorsselaer, 1974; Ensminger, 1974).

A la figura 71 es mostra l'espectre de masses del 17β , 21β (H)-bishomohopanal (LXXIV). Hi destaquen el pic molecular m/z 454 i el pic de pèrdua de metil m/z 439. Com és habitual a tots els compostos d'esquelet hopanoide, també s'hi troben els pics corresponents a la fragmentació de l'anell C, en aquest cas m/z 191 i 233.



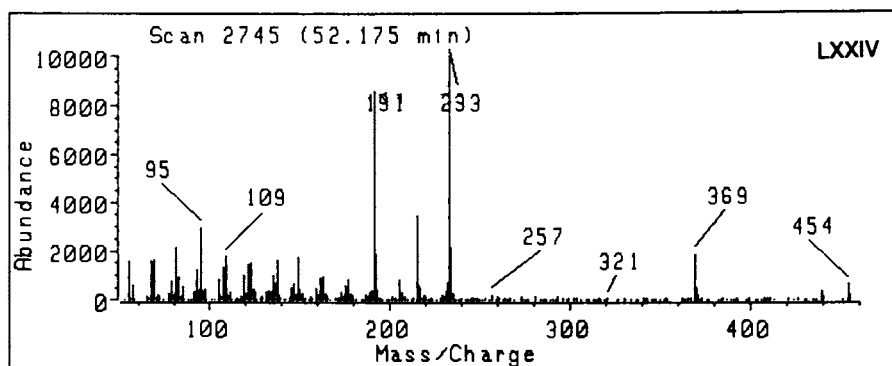


Figura 71. Espectre de masses del 17 β , 21 β (H)-bishomohopanal (LXXIV).

Pel que fa als fragments específics d'alguns hopanals, val la pena d'esmentar els corresponents als hopanals de 30 i 31 àtoms de carboni, que presenten transposicions de McLafferty degudes a l'existència d'un hidrogen en posició γ respecte del carbonil (Budzikiewicz *et al.*, 1963).

HOPANONES

Les hopanones han estat trobades en pissarres bituminoses, sediments marins (Dastillung, 1976; Dastillung *et al.*, 1980b; Simoneit, 1977; ten Haven, 1986) i carbons (Chaffee *et al.*, 1986).

Els homòlegs de 30 a 35 àtoms de carboni són producte de la degradació microbiana dels hopatetrols. En canvi, la norhopanona amb configuració $\beta\beta$ (adiantona) ha estat trobada en falgueres (Berti i Bottari, 1968). La isoadiantona isòmer de l'anterior amb configuració $\beta\alpha$, és un producte de la diagènesi del corresponent compost natural. Finalment la trisnorpanona es considera producte de diagènesi del diplopterol (Albaigés i Albrecht, 1979).

Per a compostos del mateix pes molecular, el temps de retenció disminueix a mesura que el grup carbonil es troba localitzat en posicions més interiors de l'esquelet hopanoide. Això es mostra als fragmentogrames m/z 440 i 454 de la figura 72. El darrer pic correspon a l'hopanal amb el grup carbonil terminal, el pic anterior correspon a la metilhopanilcetona i el tercer, també començant pel final, correspon a l'etilhopanilcetona. Els altres fragmentogrames de la mateixa figura 72 comprenen les hopanones de 29 a 35 àtoms de carboni. En el registre a m/z 191 també s'observen els hopanals ja que aquest fragment és característic de tots els derivats hopanoides.

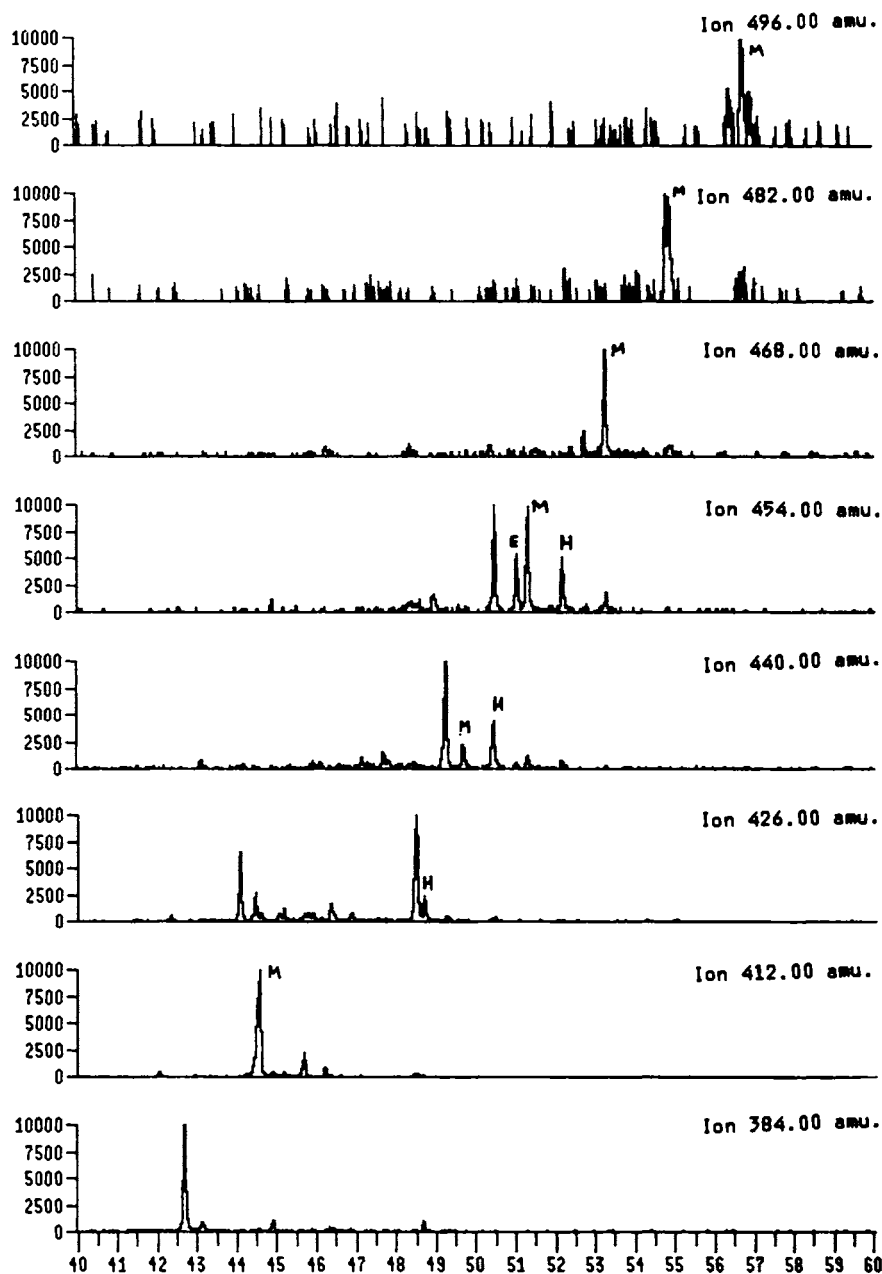


Figura 72. Fragmentogrames de les hopanones (metil (M) i etil (E) hopanilcetones) i hopanals (H).

Els fragments diagnòstics d'aquests compostos es resumeixen a la taula que es presenta a continuació, on M és el pic molecular, R el fragment corresponent a la cadena lateral, McL el pic de transposició McLafferty (la descripció es fa a l'apartat anterior dels hopenals) i nC indica el nombre d'àtoms de carboni del derivat hopenoide.

M	R	McL	nC
384	163		27
412	191		29
426	205		30
440	219	368	31
454	233	396	32
468	247		33
482	261		34
496	275		35

A la figura 73 apareixen els espectres de masses de la 17 β , 21 β (H)-31-bishomohoponona (LXXV) i la 17 β , 21 β (H)-30-bishomohoponona (LXXVI).

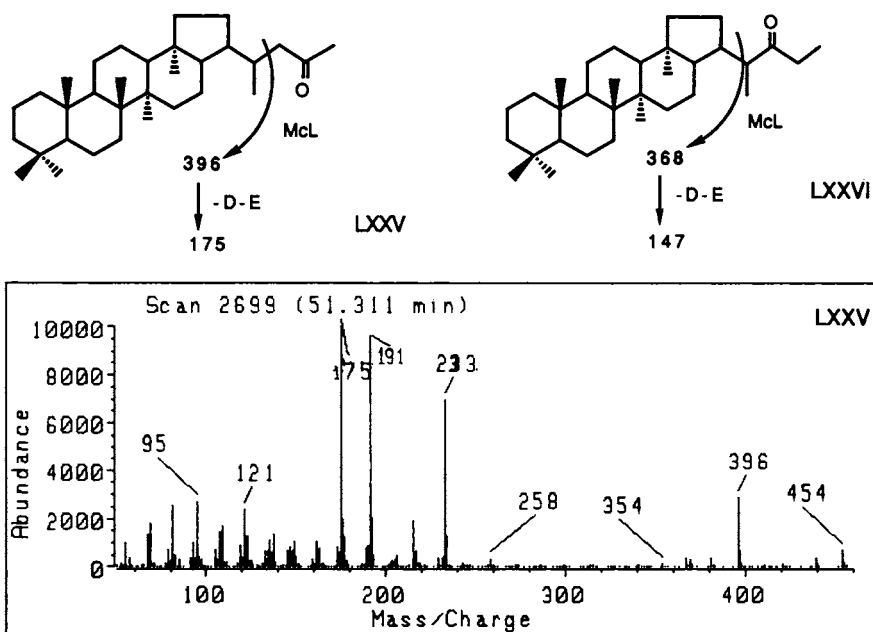


Figura 73. (Continua).

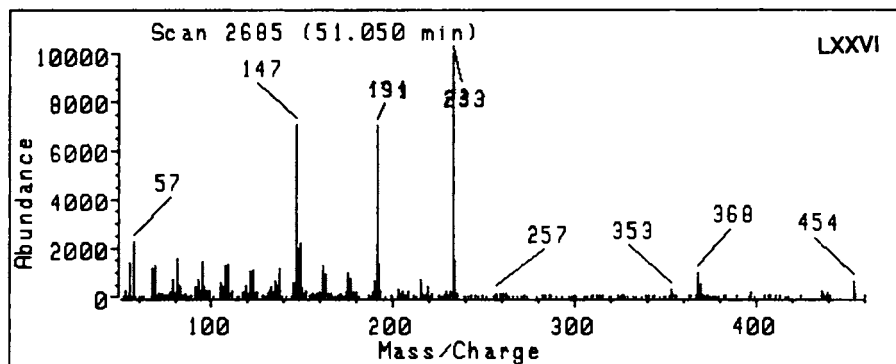


Figura 73. Espectre de masses de la 17 β , 21 β (H)-31-bishomohopanoic (LXXV) i la 17 β , 21 β (H)-30-bishomohopanoic (LXXVI).

ÀCIDS HOPANOICS

Aquests compostos han estat identificats en sediments marins i lacustres així com en materials fòssils com pissarres bituminoses i carbons (van Dorsselaer, 1974; Dastillung, 1976; Boon *et al.*, 1978; Quirk, 1978; Ourisson *et al.*, 1979; Cardoso *et al.*, 1983; Cranwell, 1984a; ten Haven, 1986; Chaffee *et al.*, 1986). També han estat trobats en llocs d'algues diatomees (Boon *et al.*, 1978) i torbes (Quirk *et al.*, 1984).

L'àcid que primer fou sintetitzat fou el 17 β , 21 β (H)-bishomohopanoic (Ensminger, 1974). Posteriorment Taylor *et al.*, (1980) sintetitzaren l'isòmer 17 β , 21 β (H)-22R del compost anterior.

L'espectre de masses dels compostos amb configuració 17 β , 21 β (H) es caracteritza per un pic m/z 148 + R, d'abundància superior al m/z 191, on R és la cadena lateral que conté el grup carboxil i m/z 191 és el trencament característic dels anells A i B dels hopanoides. A la sèrie $\alpha\beta$ es troben els mateixos fragments, però llur abundància relativa s'inverteix i m/z 191 $\gg$ 148 + R. Finalment, a la sèrie $\beta\alpha$, m/z 191 és lleugerament més gran que 148 + R. Pel que fa als temps de retenció, els isòmers de la sèrie $\alpha\beta$ són els que elueixen primer, després vénen els $\beta\alpha$ i finalment els $\beta\beta$.

D'acord amb això, segons la cadena lateral i el pes molecular tenim els fragments següents: M és la massa de l'ester metílic, M_{sil} la del trimetilsilil derivat, R i R_{sil} idèntica simbologia per als fragments de cadena lateral i McL la massa del fragment de transposició de McLafferty. nC es refereix al nombre de carbonis de l'àcid hopanoic.

Aquest esquema de fragmentació s'il·lustra a la figura 74, on es mostra l'espectre de masses de l'àcid 17 β , 21 β (H)-bishomohopanoic. Es presenta com a metil ester (LXXVII) i com a trimetilsilil ester (LXXVIII).

M	M _{sil}	R	R _{sil}	McL	nC
428	486	207	265		28
456	514	235	293	368	30
470	528	249	307	396	31
484	542	263	321		32
498	556	277	335		33

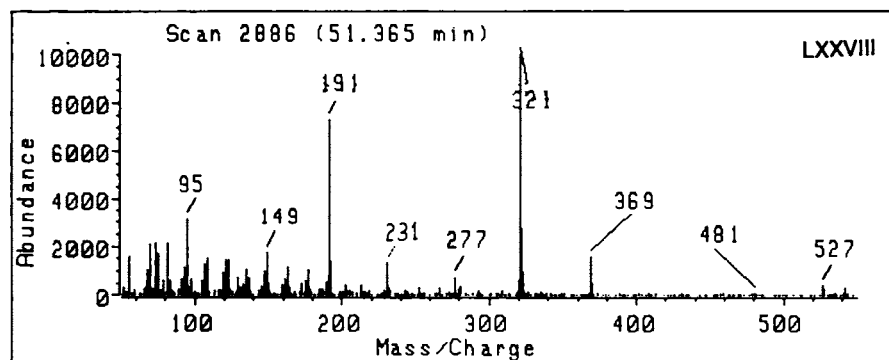
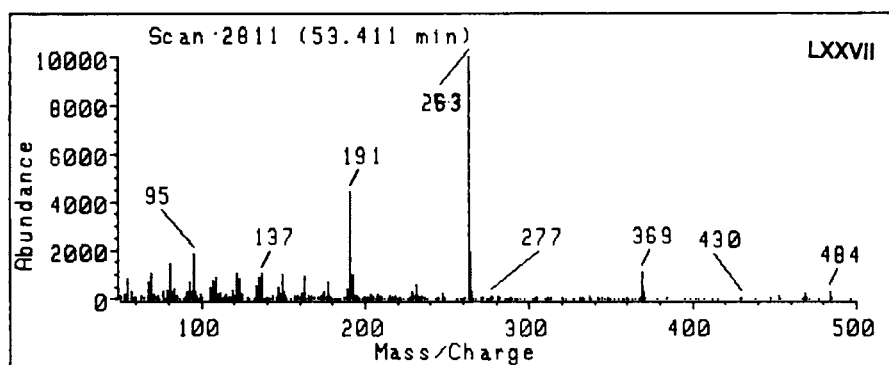
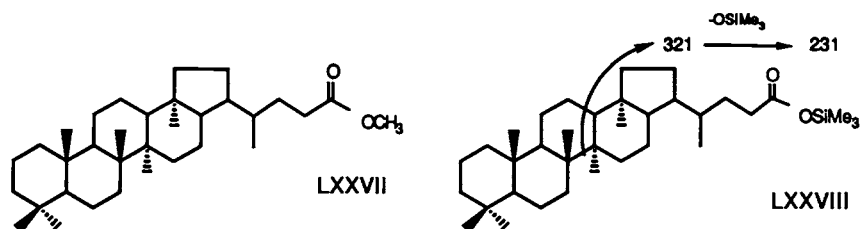


Figura 74. Espectre de masses del 17 β , 21 β (H)-bishomohopanoat de metil (LXXVII) i trimetilsilil (LXXVIII).

Finalment, a la figura 75 es mostra una sèrie de fragmentogrames corresponents als ions R descrits anteriorment. Aquests es representen amb el fragmentograma m/z 191 que és propi dels àcids hopanoics.

Aquests compostos provenen de la degradació oxidativa microbiana de l'hopatetrol (Rohmer, 1975), si bé no cal descartar l'oxidació abiòtica (Förster *et al.*, 1973; Ensminger, 1974; van Dorsselaer, 1974; Rohmer i Ourisson, 1976; Ourisson *et al.*, 1979; Rohmer *et al.*, 1980). Han estat tro-

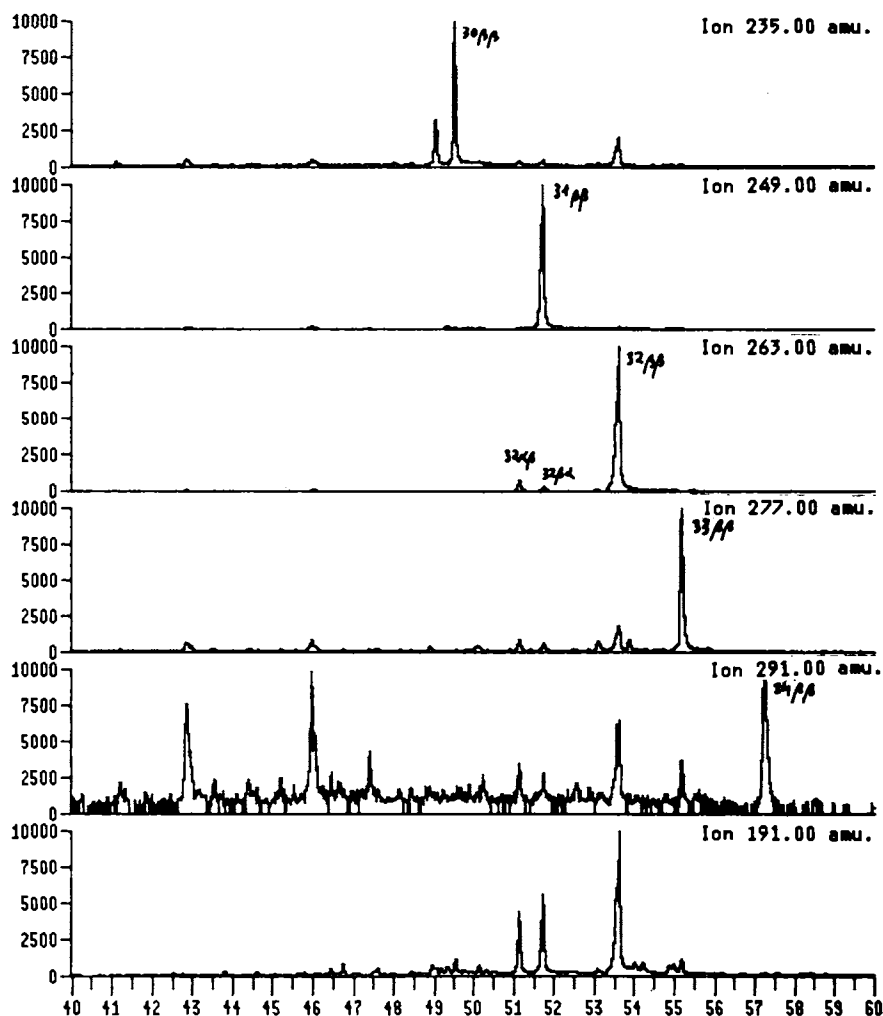


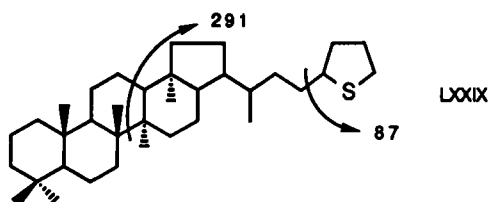
Figura 75. Fragmentograma dels àcids hopanoics, metil ester derivats.

bats en mostres de molses degradades (*Sphagnum cuspidatum*), en alguns bacteris i líquens (*Cladonia arbucula*) (Quirk *et al.*, 1984) i en algues també degradades (*Microcystis aeruginosa*) (Cardoso *et al.*, 1983). Organismes procariotes no fotosintètics són probablement els responsables de l'aparició d'aquests productes de degradació (ten Haven, 1986).

HOPANOIDES SOFRATS

HOPATIOLANS

Alguns compostos amb l'anell de tiolà condensat a l'anell ciclopentànic han estat descrits per Cyr *et al.*, (1986). Al present recull s'identifiquen per primera vegada els derivats amb l'anell de tiolà terminal (monosubstituïts) o bé interior (disubstituïts) amb configuracions diferents. El primer que es mostra és el 30-(2-metiltiolanil)-17 β , 21 β -hopà (LXXIX) i té l'estructura següent:



El seu especte de masses (figura 76A) es caracteritza pel pic molecular m/z 512, el pic propi dels derivats hopanoides m/z 191 (pic base), el pic

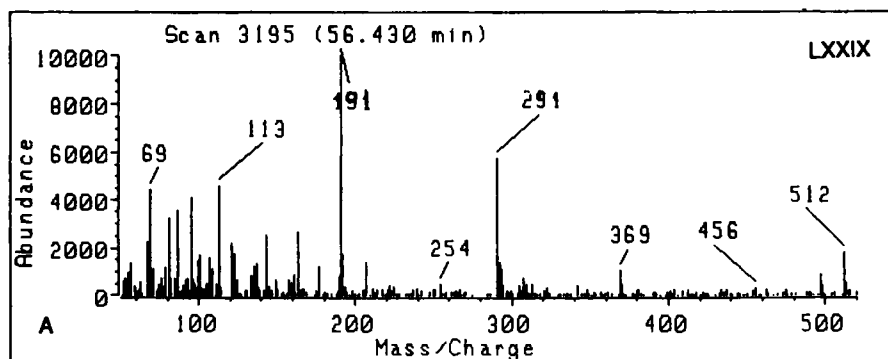


Figura 76A. (Continua).

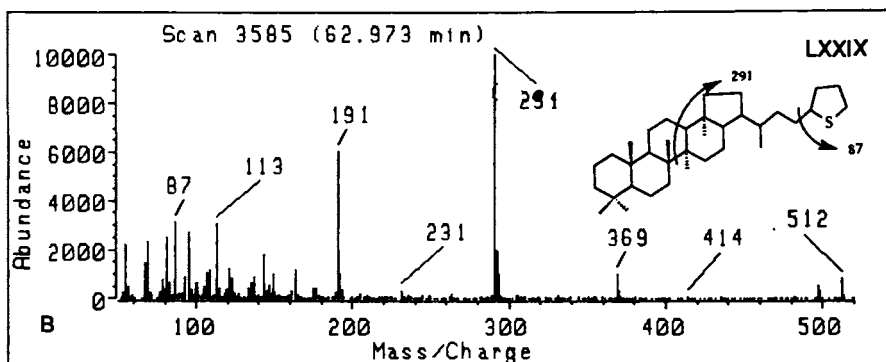


Figura 76B. Espectres de masses dels isòmers 17 β , 21 β (A) i 17 β , 21 β (B) del 30-(2-metilen-tiolanil)-17 β , 21 β -hopà (LXXIX).

corresponent a la cadena lateral m/z 291 i el m/z 369. La relació d'intensitats entre el fragment m/z 191 i el m/z 291, fa pensar que es tracta de l'isòmer 17 α , 21 β .

També ha estat identificat l'isòmer de configuració 17 β , 21 β (figura 76B), que té els mateixos fragments indicats anteriorment, i també el m/z 87 propi dels alquiltiolans. La diferència fonamental entre ambdós epímers rau en la relació d'intensitats dels fragments m/z 191 i 291.

Finalment, a la figura 77 es mostra l'espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 β , 21 β -hopà (LXXX) també identificat per primera vegada com tots els hopatolans anteriorment esmentats. Els ions de l'espectre de masses tan sols difereixen en l'absència del fragment m/z 87 i l'aparició per contraposició del fragment m/z 101 propi dels metilalquiltiolans.

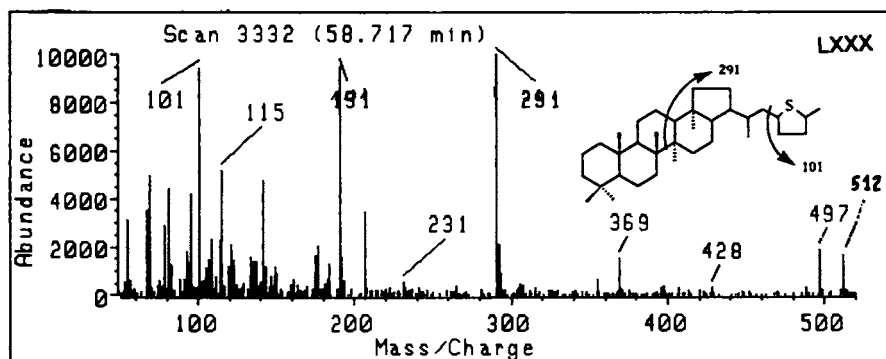
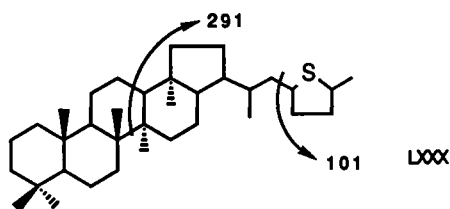


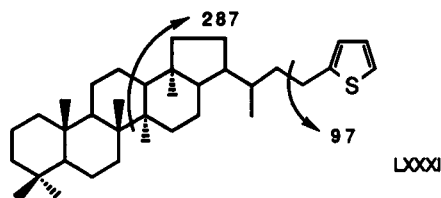
Figura 77. Espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 β , 21 β -hopà (LXXX).



HOPATIOFENS

Aquests compostos han estat trobats en pissarres negres (Valisolalao *et al.*, 1984) i petrolis (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b).

A la figura 78 es mostra l'estructura, amb els fragments més significatius, de l'espectre de masses del 30-(2'-metilientienil)-17 β , 21 β (H)-hopà (LXXXI). Hi destaquen el pic molecular m/z 508, el pic m/z 191 i el pic base m/z 287 que correspon al trencament de la cadena lateral. La relació m/z 191/287 és < 1 , tal com és propi dels homòlegs de configuració 17 β , 21 β .



L'altre espectre de masses de la figura 78 correspon al 30-(2'-metilientienil)-17 β , 21 α (H)-hopà, que és descrit per primera vegada. En aquest cas la intensitat del fragment m/z 191 és molt més gran que no pas la del m/z 287 tal com correspon a la configuració 17 β , 21 α .

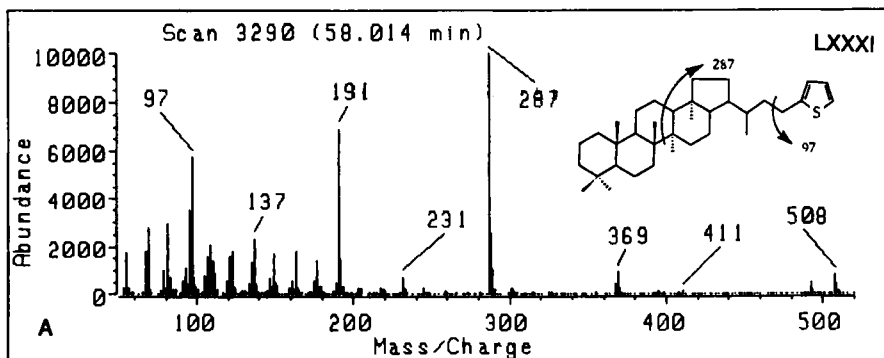


Figura 78A. (Continua).

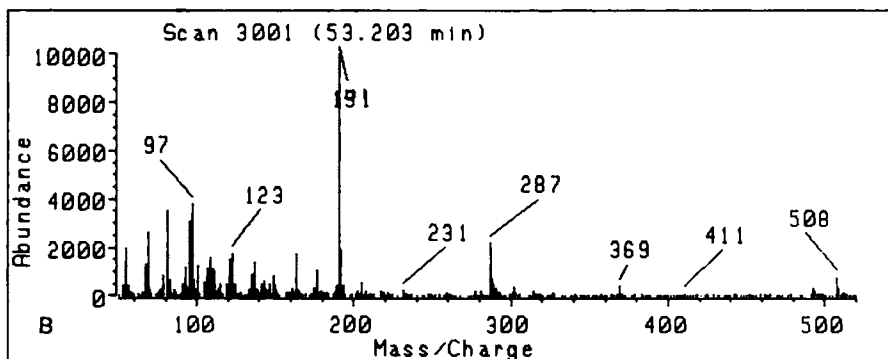


Figura 78B. Espectre de masses del 30-(2'-metilientienil)-17 β , 21 β (H)- (A) i 17 β , 21 α - (B) hopà (LXXXI).

Un altre compost no descrit tampoc prèviament és el 30-[2'-(5'-metiltienil)]-17 β , 21 β -hopà (LXXXII). El seu espectre de masses es mostra a la figura 79, es caracteritza pel mateix pic molecular m/z 508 i un pic base m/z 111 corresponent als metilalquiltiofens. També es troba el fragment de transposició McLafferty degut al doble enllaç del tiofè en posició γ .

Tots aquests compostos semblen originar-se durant el procés de diagènesi de l'hopatetrol en presència d'àcid sulfhídric provinent de l'acció bacteriana (Valisolalao *et al.*, 1984).

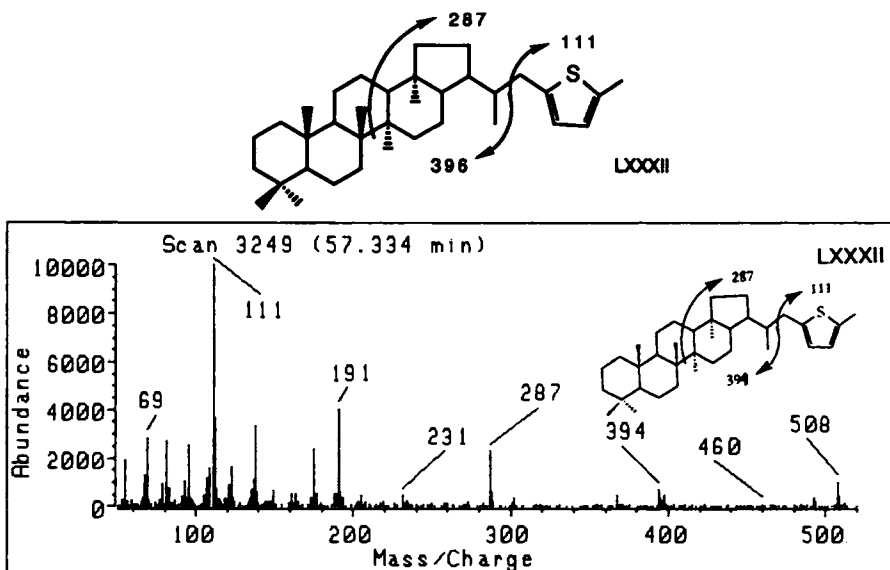


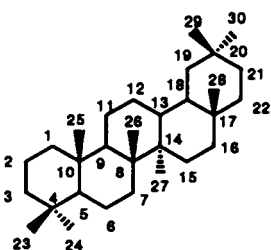
Figura 79. Espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltienil)]-17 β , 21 β -hopà (LXXXII).

OLEANOIDES I URSANOIDES

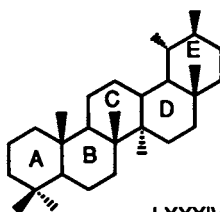
OLEANÀ I URSÀ

L'oleanà fou aïllat i caracteritzat per primera vegada per Smith *et al.*, (1970) basant-se en l'espectre de difracció de raigs X. Ha estat trobat sobretot en carbons (Hollerbach, 1980), però també en petrolis d'origen terrestre (Hills *et al.*, 1970; Ekweazor *et al.*, 1979a), i també en sediments recents (Corbet, 1980); mentre que l'ursà ha estat identificat preferentment en carbons (Hollerbach, 1980).

Les estructures de l'oleanà (LXXXIII) i de l'ursà (LXXXIV) són les següents:



LXXXIII



LXXXIV

Tant l'oleanà com l'ursà es troben a les plantes superiors, sobretot a les angiospermes dicotiledònies, si bé també han estat trobats als briòfits (molses) (Chaffee *et al.*, 1986). Per tant són indicadors característics d'aportacions terrestres.

L'espectre de masses de l'oleanà (Kimble, 1972; Kimble *et al.*, 1974) es caracteritza pel pic molecular, el fragment de pèrdua de metil (M-15), i el fragment m/z 191 propi del trencament d'enllaços 8, 14 i 11, 12 anàleg al del hopans. En canvi el pic m/z 369 hi és absent, ja que l'oleanà té el cicle E ciclohexànic i aquest fragment és propi dels compostos amb l'anell E ciclopentànic.

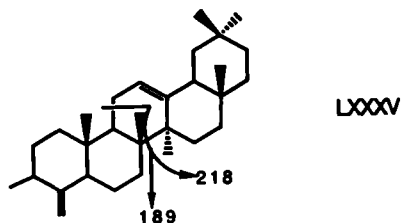
L'espectre de masses de l'ursà és molt semblant al de l'oleanà, llevat del pic m/z 95 que té una abundància inferior i l'absència dels pics m/z 259 i 273 (Kimble, 1972). Pel que respecta a l'ordre d'elució, l'ursà apareix després de l'oleanà (Kimble *et al.*, 1974).

OLEANENS I URSENS

Els compostos oleanoides i ursanoides insaturats trobats a la geosfera comprenen estructures amb el doble enllaç en posició 13 i 18 (Karliner i Djerassi, 1966; Ekweazor *et al.*, 1979b) o bé 12 i 13 (Djerassi *et al.*, 1962; Budzikiewicz *et al.*, 1963). Tots ells es considera que són productes de degradació de la α o β -amirina (descrites més endavant a l'apartat d'alcohols) durant el procés de diagènesi. Han estat aïllats en ceres cuticulars (Croteau i Fagerson, 1971).

En general, els compostos d'estructura oleanoide amb un doble enllaç en posició 13(18) tenen uns espectres de masses que es caracteritzen pel fragment m/z 218, pel fragment de pèrdua del grup metil m/z 203, i a més pel de pèrdua de 70 unitats del pic molecular m/z 410, a causa del trencament de l'anell E (Budzikiewicz *et al.*, 1963); mentre que els insaturats a la posició 12(13) tenen uns espectres que es caracteritzen pel pic m/z 109. Els espectres de masses dels corresponents ursens tan sols difereixen en les relacions d'abundàncies dels fragments m/z 218/203.

A la figura 80 es descriuen els espectres de masses de diferents productes de degradació de la α i β -amirina. El primer compost té l'estructura (LXXXV) amb el metil 23 que està en posició 3 en comptes de 4 i té un doble enllaç entre els carbonis 4 i 24 (Elgamal *et al.*, 1969). L'espectre de masses té, a més del pic m/z 408, el pic de transposició de McLafferty m/z 218 i els fragments respectius de pèrdua del grup metil m/z 393 i 203. El fragment corresponent als cicles A i B és el m/z 189, que és acompanyat del pic de pèrdua del grup metil m/z 175.

*Abeoleanens i abeoursens*

A la mateixa figura 80 es mostra un segon producte de deshidratació (LXXXVI), originat per transposició. El seu espectre de masses, descrit per Elgamal *et al.*, (1969), conté els pics ja descrits m/z 218 i 203, i els 189 i 175. El pic base és el m/z 365 originat per la pèrdua del grup isopropil de l'anell A; a més d'aquest també resulta característic el fragment m/z 271,

per trencament de l'anell B entre el carboni 9, 10 i el 6, 7. Finalment el darrer espectre de la figura 80 correspon a l'abeoursè (LXXXVII), isòmer del compost anteriorment descrit.

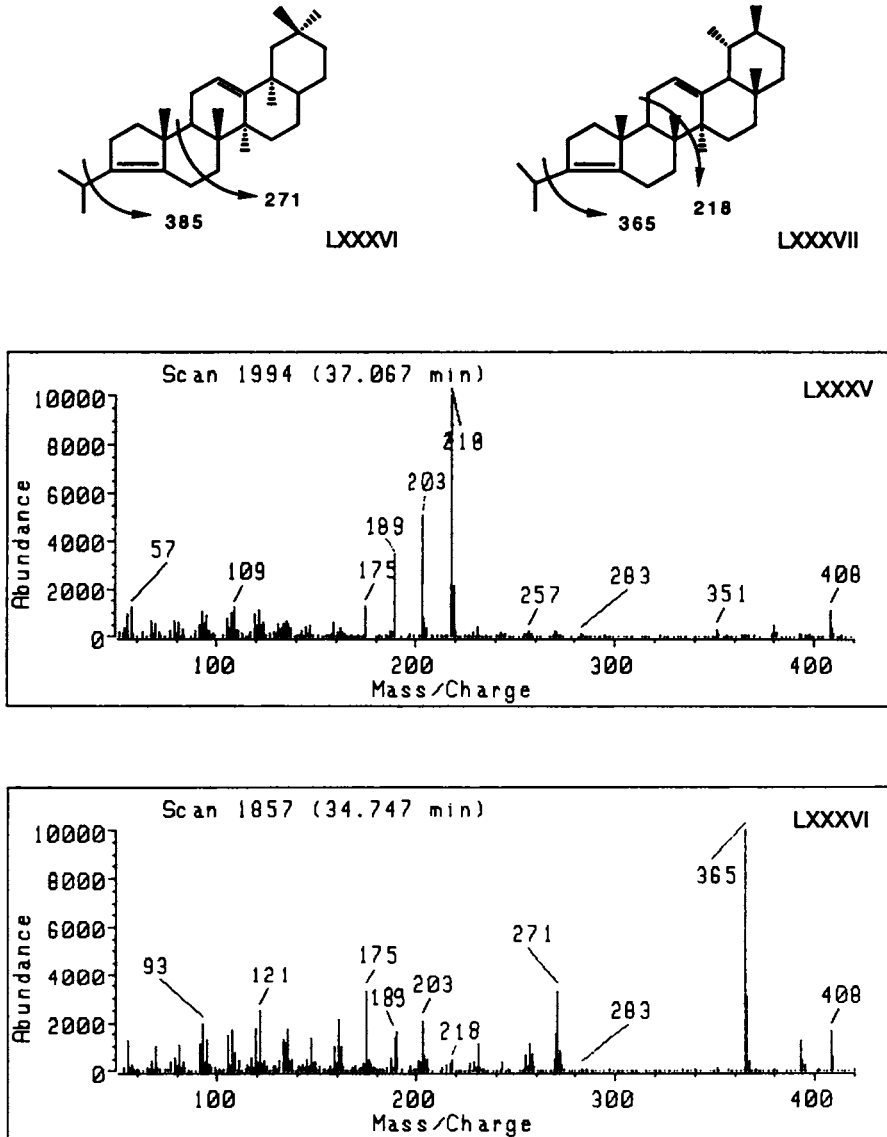


Figura 80. (Continua).

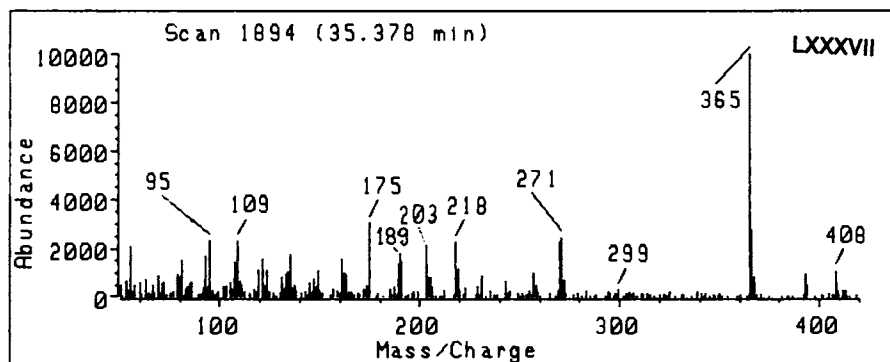


Figura 80. Espectre de masses dels productes de deshidratació de les amirines (LXXXV, LXXXVI i LXXXVII).

Noroleanens i norursens

A la figura 81 es mostra l'espectre de masses d'un compost d'estructura oleànica descrit per primera vegada. Aquest correspon a la degradació parcial per desalquilació de l'anell A, i paral·lelament al descrit per Corbet *et al.*, (1980) en l'estudi de la degradació de l'anell A en la α -amirina, es pot suposar que prové de la diagènesi fotoquímica o fotomimètica de la β -amirina.

L'espectre de masses del noroleanè de 26 àtoms de carboni (LXXXVII, $R = CH_2-CH_3$) té com a pic base el m/z 218 —a més del pic corresponent a la pèrdua d'un grup metil m/z 203—, que, com ja ha estat indicat anteriorment, és característic d'una insaturació a l'anell C en posició 11,

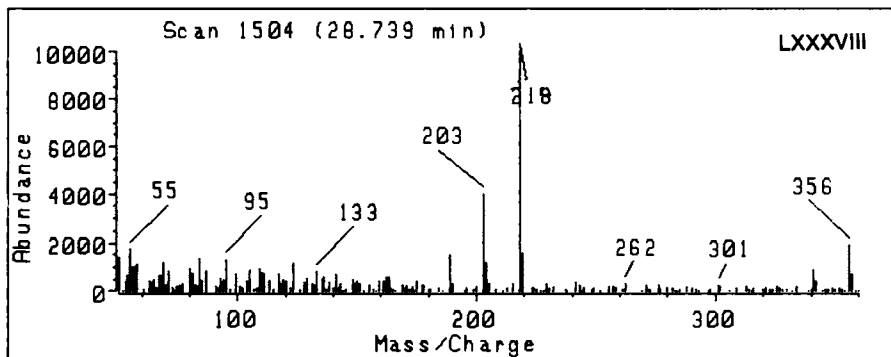
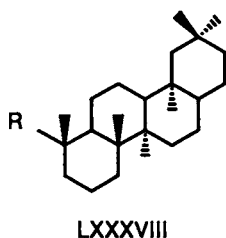


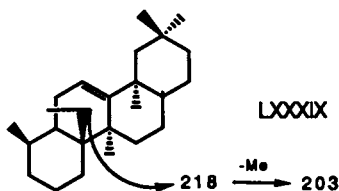
Figura 81. Espectre de masses del noroleanè (LXXXVIII, $R = \text{etil}$).

12. El pic molecular m/z 356 i el M-15 indiquen que el grup R ha d'ésser etil. De forma anàloga ha estat identificat el que té R com a grup metil amb un pic molecular m/z 342 i els mateixos fragments.



Des-A-oleanens i des-A-ursens

En el procés de pèrdua de grups alquil iniciat en la formació dels noramirens té lloc la pèrdua total de l'anell A, que dona lloc als diferents des-A-amirens. Prèviament només havia estat trobat un des-A-ursè (Corbet, 1980). Tot sembla indicar que el compost que ara es descriu per primera vegada també correspon a la seqüència de transformació diagenètica dels oleanens (LXXXIX).



D'acord amb l'ordre d'elució en columnes apolars o semipolars, aquest surt abans de l'ursè. Probablement el seu origen també està relacionat amb la diagènesi fotoquímica o fotomimètica de les oleanones (Corbet *et al.*, 1980).

L'espectre de masses de la figura 82A té el pic molecular m/z 328 i el fragment de pèrdua de metil (M-15). El pic base és m/z 218 i es troba un trencament que correspon a la pèrdua d'un grup metil respecte de l'anterior. L'elevada intensitat d'aquest fragment contrasta amb la ja descrita de l'ursè (el seu isòmer), que és més baixa.

A la figura 82B hi ha un altre des-A-derivat que també s'identifica per primera vegada, com és el des-A-oleanè (XC), de pic molecular m/z 326, amb un doble enllaç addicional localitzat en el cicle A (si fos en un altre cicle no apareixeria el pic base m/z 218).

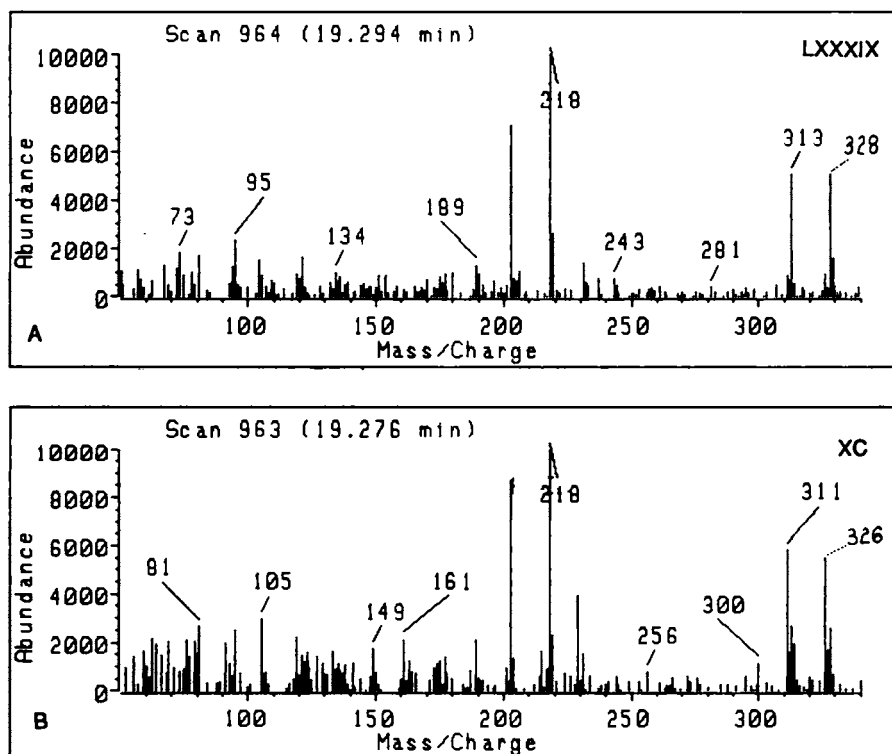
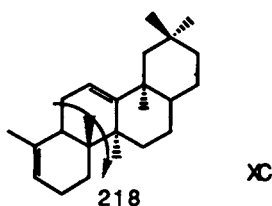


Figura 82A i B. Espectre de masses del des-A-oleanè (LXXXIX) (A) i el des-A-oleanè amb una insaturació addicional (XC) (B).

DERIVATS AROMATITZATS

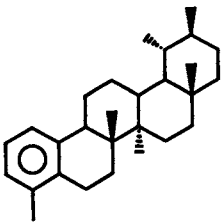
Els oleanans i ursans amb anells aromàtic han estat trobats fonamentalment en sediments recents que reben importants aportacions terrestres (Laflamme i Hites, 1979) i també en carbons (Chaffee i Johns, 1983; Hazai *et al.*, 1986).

Aquests compostos, a diferència dels hopans, comencen a aromatitzar-se per l'anell A (Wolff *et al.*, 1987), on es troba la funció oxigenada. Posteriorment l'aromatització avança progressivament fins a l'anell E. El procés comprèn la pèrdua de metils angulars i formació de dobles enllaços. A continuació es descriuen alguns d'aquests compostos corresponents a diversos estadis de l'evolució diagenètica. Només es comenten els espectres de masses dels més representatius, ordenats en funció del progressiu grau d'aromatització.

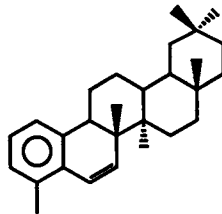
Amb l'anell A aromatitzat

Els oleanans i ursans aromatitzats únicament a l'anell A han estat descrits per Hazai *et al.*, (1986) i també han estat trobats a les mostres analitzades. Així a la figura 83 es representa l'espectre de masses corresponent al 1, 2, 4a, 6a, 6b, 9-hexametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 6b, 7, 8, 12b, 13, 14, 14a, 14b-hexadecahidropicè (ursà amb l'anell A aromàtic, XCI); aquest es caracteritza pel pic molecular m/z 378 i tres pics (m/z 45, 157 i 172) que corresponen a l'agrupació tetralina amb cap, un o dos grups metil respectivament.

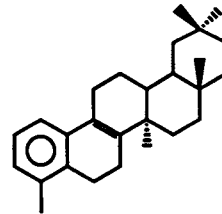
També han estat identificats compostos similars a l'anteriorment descrit com són el 2, 2, 4a, 6a, 6b, 9-hexametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 6b, 12b, 13, 14, 14a, 14b-tetradecahidropicè, que té una insaturació addicional en posició 6(7) (XCII), i el compost 2, 2, 4a, 6a, 9-pentametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 7, 8, 13, 14, 14a, 14b-tetradecahidropicè sense el grup metil situat en posició 26 i una insaturació addicional en posició 8(9) (XCIII). Llurs espectres de masses també es representen a la figura 83. Llur pics moleculars son respectivament m/z 376 i 362, i en ambdós casos s'observen, els pics corresponents a l'agrupació tetralina. Tots aquests compostos han estat descrits per Hazai *et al.*, (1986) per analogia amb espectres de masses ja descrits.



XCI



XCII



XCIII

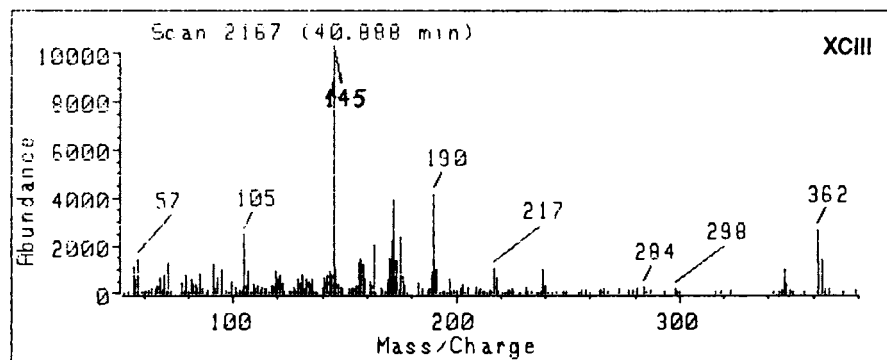
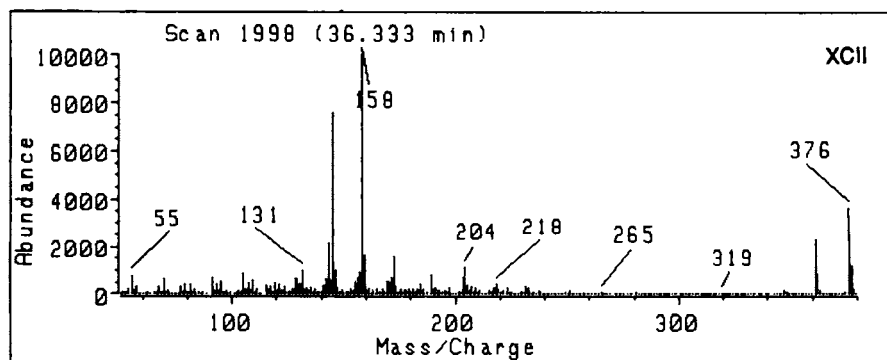
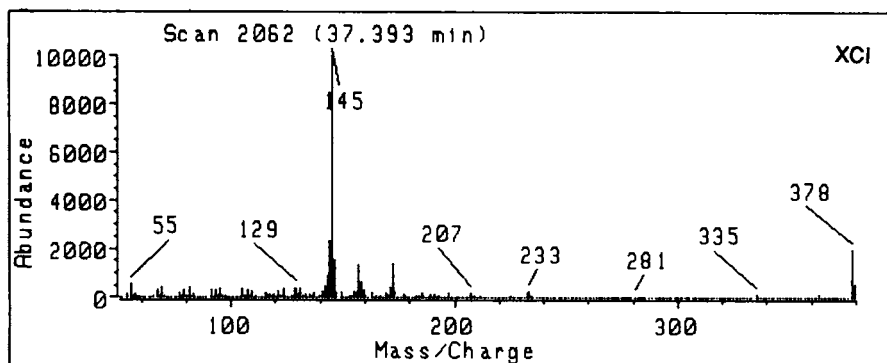


Figura 83. Espectre de masses dels oleanans amb l'anell A aromàtic XCI, XCII i XCIII.

Amb els cicles A i B aromatitzats

Aquests compostos encara no havien estat mai trobats en mostres geològiques; a la figura 84 es mostra l'espectre de masses d'un compost amb un pes molecular m/z 360 que temptativament es pot assignar a un triterpenoide amb els anells A i B aromatitzats. A més d'aquest, també ha estat trobat un homòleg amb un metil addicional molt probablement a l'anell A (pic molecular m/z 374).

Un altre compost que també ha estat identificat és el 2, 2, 4a, 6a, 9, 10-hexametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 14a, 14b-decahidropicè (XCIV), que té els cicles A i B aromatitzats amb una insaturació addicional al cicle C. Aquest té un pic molecular m/z 344 i el pic de pèrdua del grup metil M-15 (figura 84) i fou descrit per Chaffee i Johns (1983).

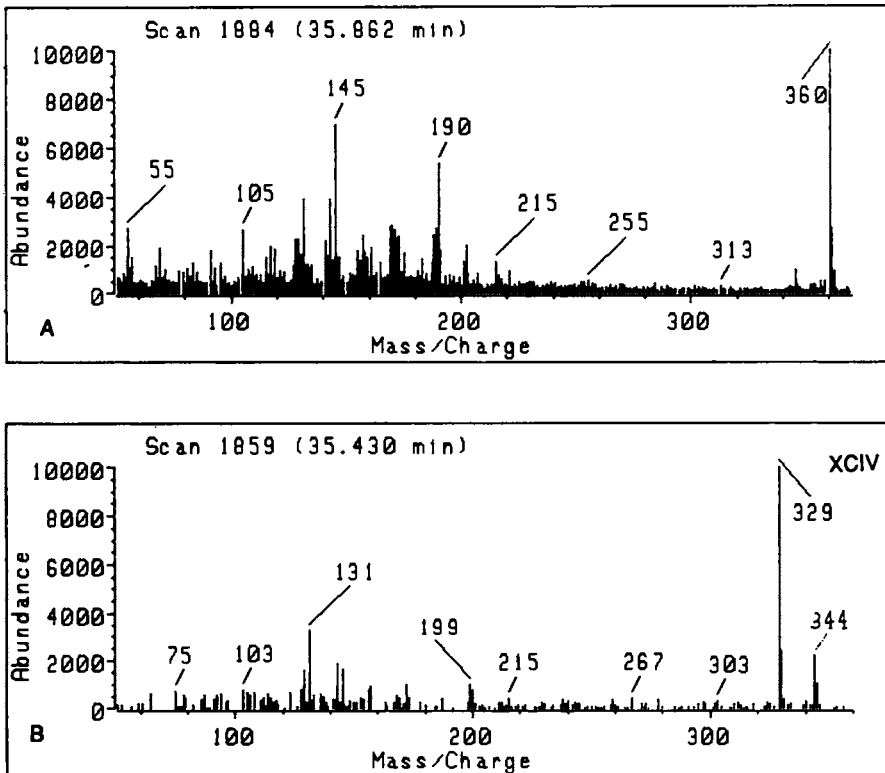
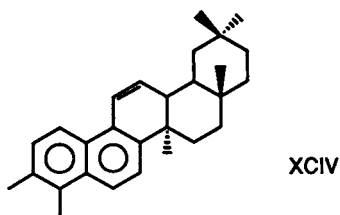


Figura 84A i B. Espectre de masses d'un amirà amb els anells A i B aromàtics (A) i del compost d'estructura XCIV (B).



Amb els cicles A, B i C aromatitzats

D'aquest grup de compostos ha estat trobat el 2, 2, 4a, 9-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 14b-octahidropicè (XCV). El seu espectre de masses es caracteritza perquè el pic base és el pic molecular (m/z 342); la resta de pics té una intensitat molt baixa (figura 85).

El seu isòmer 1, 2, 4a, 9-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 14b-octahidropicè d'estructura ursenoide (XCVI) ha estat descrit per Wakeham *et al.*, (1980) i Chaffee i Fookes (1988), en el seu espectre de masses (vegeu figura 85) destaca, a més del pic molecular m/z 342, el pic base de pèrdua del grup metil m/z 327.

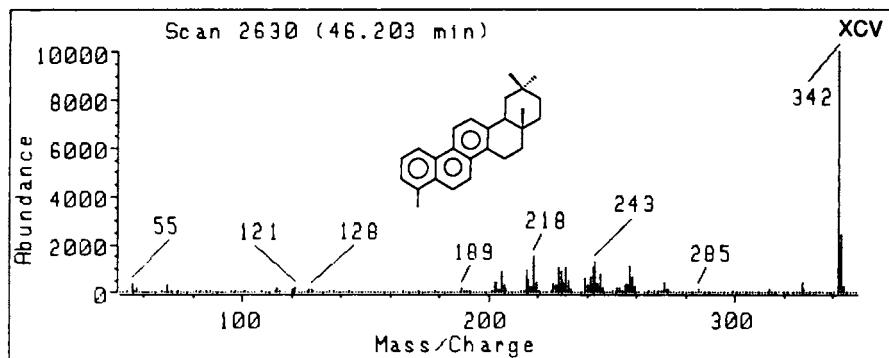
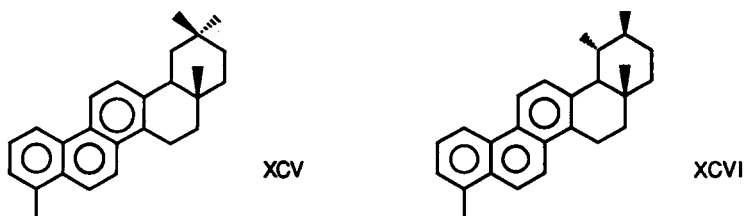


Figura 85. (Continua).

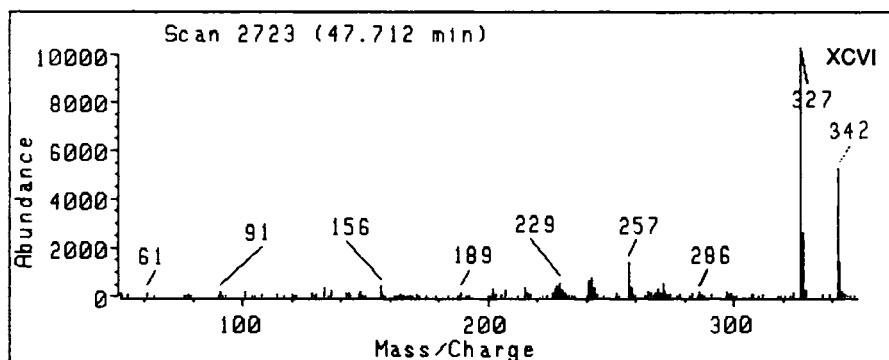


Figura 85. Espectre de masses de l'oleanà amb els anells A, B i C aromàtics (XCV), i del seu isòmer ursà (XCVI).

També ha estat trobat el 2, 2, 4a, 9-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 14b-hexahidropicè (XCVII) de pic molecular m/z 340, que ja ha estat descrit (Chaffee i Johns, 1984; Hazai *et al.*, 1986) i que correspon al derivat amb una insaturació addicional a l'anell D en posició 15(16). L'espectre de masses es mostra a la figura 86. Junt amb aquest ha estat identificat per primera vegada el 2, 2, 9-trimetil-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexahidropicè de pic molecular m/z 326 que correspon a la pèrdua del metil angular en posició 28 formació d'insaturació entre el carboni 17 i 18 (XCVIII). El seu espectre de masses comporta un fragment característic de pèrdua del grup isobutè (retro Diels-Alder), característica d'aquests compostos (Spyckerelle *et al.*, 1977) (fig. 86).

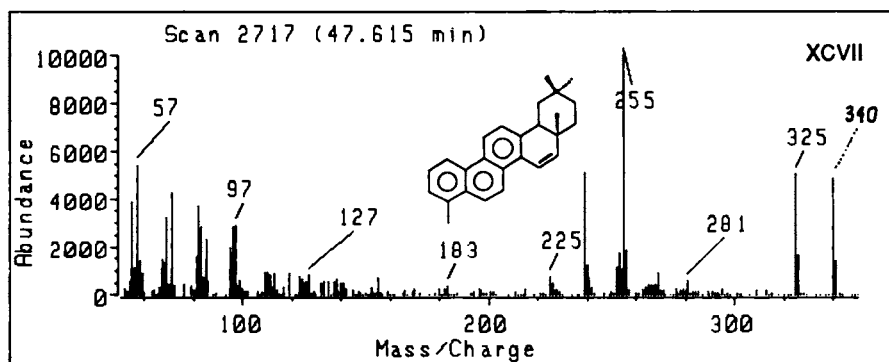


Figura 86. (Continua).

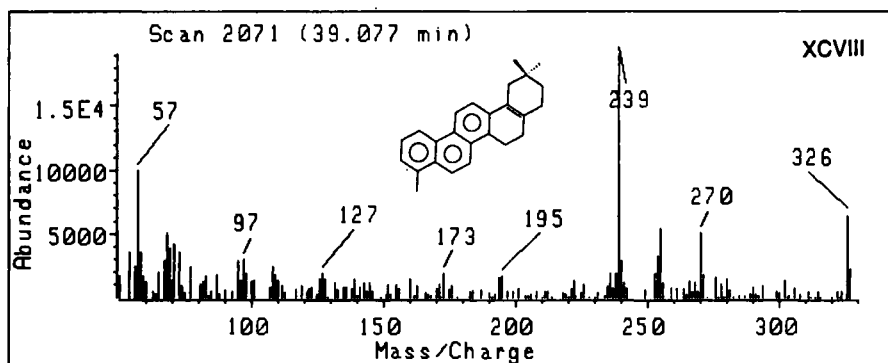
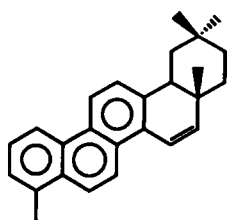
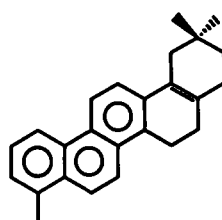


Figura 86. Espectre de masses dels oleanoides aromatitzats (XCVII i XCVIII).



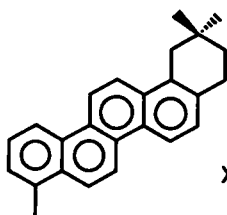
XCVII



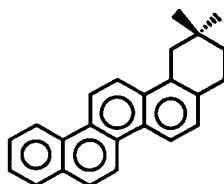
XCVIII

Amb els cicles A, B, C i D aromatitzats

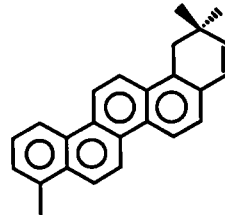
D'entre aquest compostos ha estat identificat (Chaffee i Johns, 1983) el 2, 2, 9-trimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidropicè d'estructura oleanoide (XCIX). El seu espectre de masses (figura 87A) es caracteritza pel pic molecular m/z 324 i el pic m/z 268, que correspon a la pèrdua del grup isobutè (m/z 56) de l'anell E. Juntament amb aquest ha estat identificat l'homòleg sense el grup metil de la posició 9 (2,2-dimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidropicè, C), amb un pic molecular base m/z 310. El tercer espectre de masses de la figura 87A correspon al 2, 2, 9-trimetil-1,2-dihidropicè (CI), els fragments a destacar són el pic molecular m/z 322, el pic base m/z 307 ($M-15$) i el fragment m/z 292.



XCIX



C



CI

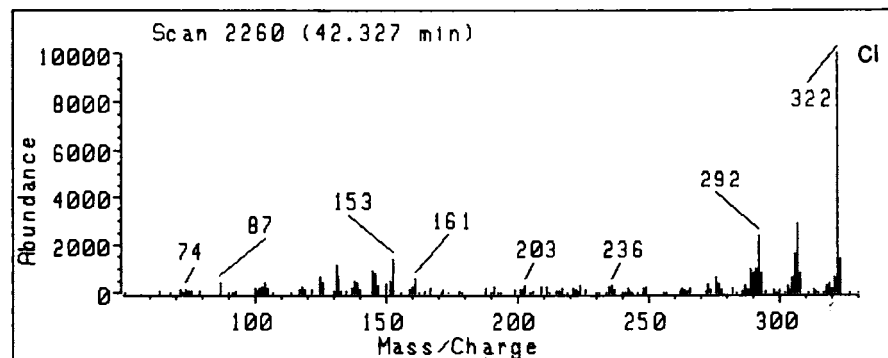
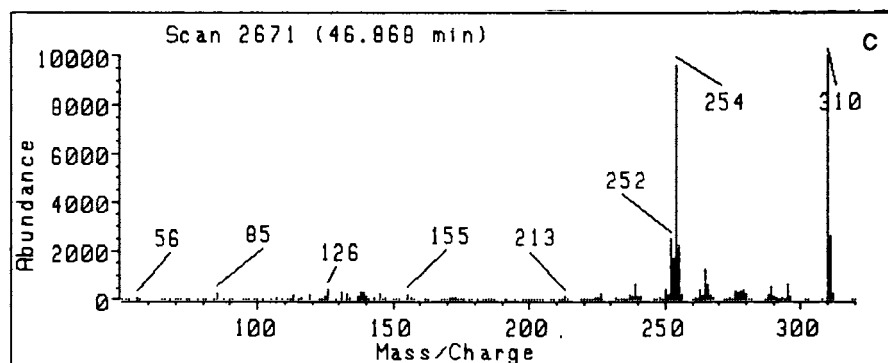
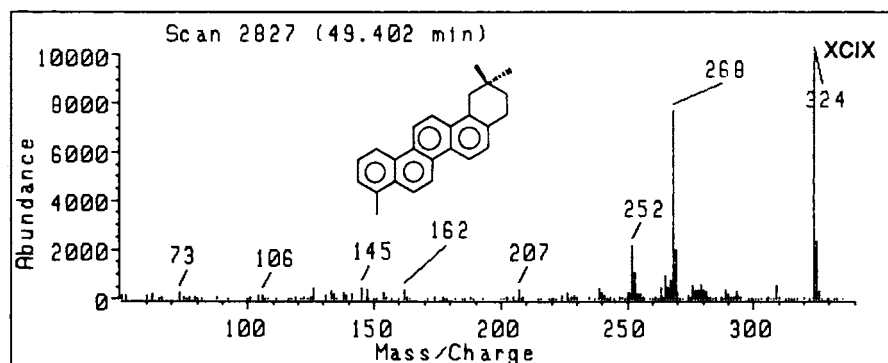
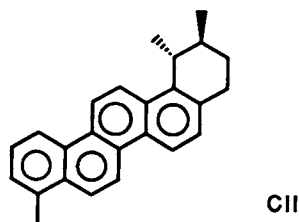
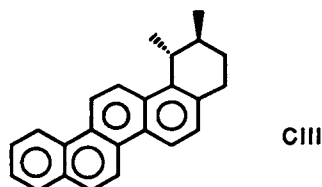


Figura 87A. Espectre de masses dels oleanoides aromatitzats (XCIX, C i CI).

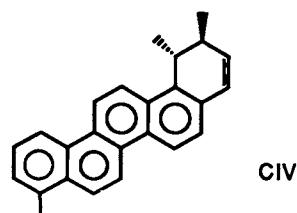
L'espectre de masses de l'ursà amb quatre anell aromatitzats (1,2,9-trimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidropicè, CII) (Wakeham *et al.*, 1980) es caracteritza pel pic molecular m/z 324, que és el pic base, i el pic m/z 309 de pèrdua del grup metil (vegeu figura 87B).



També ha estat identificat l'homòleg sense el grup metil de la posició 9, el (1,2-dimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidropicè, CIII) que té l'espectre de masses molt similar a l'anterior diferint en el desplaçament dels pics en 14 unitats de massa menys (Wakeham *et al.*, 1980).



Finalment el darrer espectre de masses de la figura 87B correspon a l'ursà quasi del tot aromatitzat (1, 2, 9-trimetil-1,2-dihidropicè, CIV) idèntic al CIII però amb una insaturació addicional a l'anell E. El seu espectre de masses es caracteritza pel pic molecular, que també és pic base (m/z 322), el fragment de pèrdua del grup metil i el fragment m/z 292. Aquest compost s'ha identificat aquí per primera vegada en una mostra geològica.



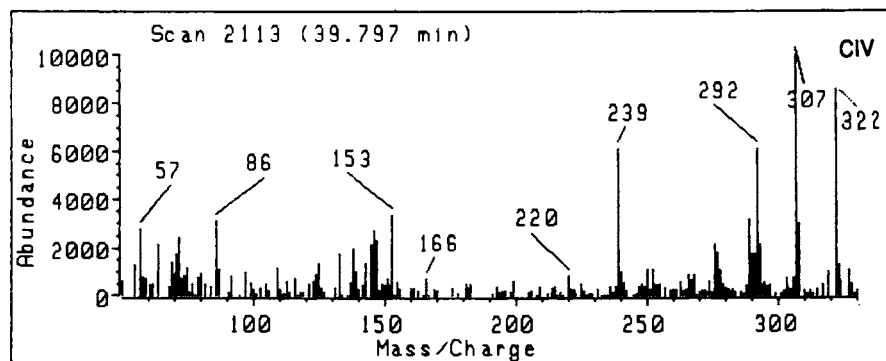
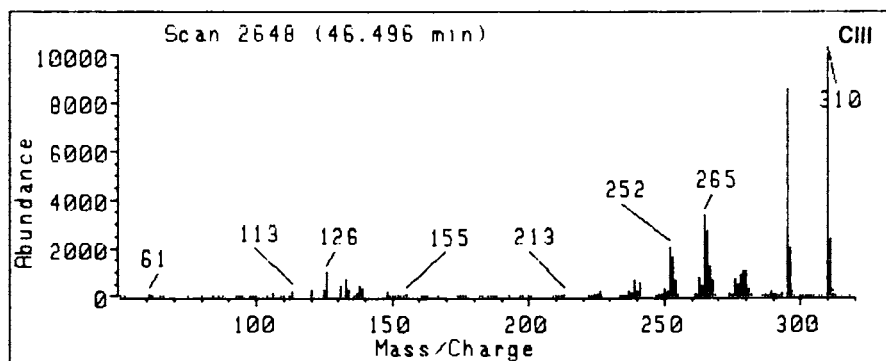
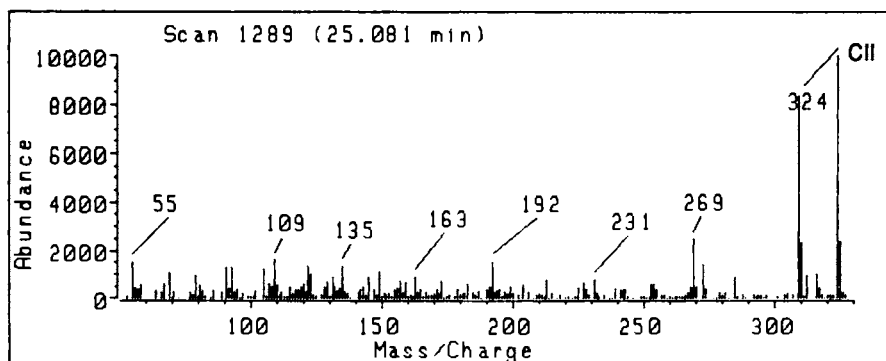


Figura 87B. Espectres de masses dels compostos (CII, CIII i CIV).

Amb anells A, B, C, D i E aromatitzats

Finalment en el darrer estadi de diagènesi es troben els picens, derivats totalment aromatitzats. L'espectre de masses del 1, 2, 9-trimetilpicè (CV) té un pic molecular m/z 320 (figura 88); els seus homòlegs amb dos metils, amb un i sense cap metil tenen respectivament els pics moleculars m/z 306, 292 i 278. En tots aquests casos el pic base és el pic molecular.

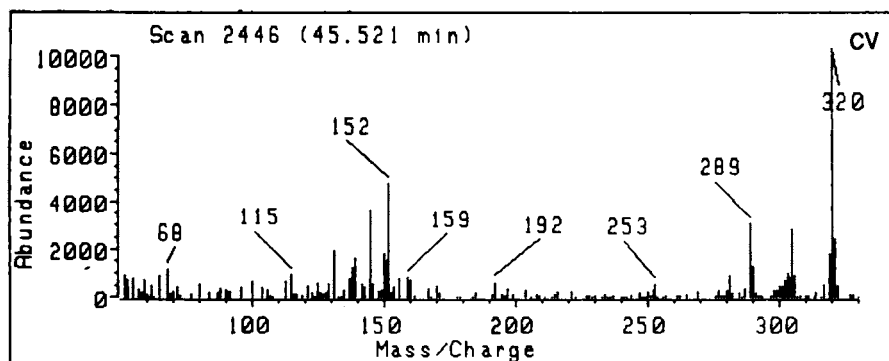
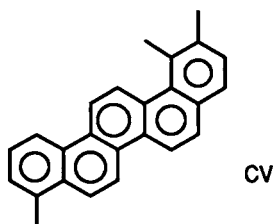


Figura 88. Espectre de masses del 1, 2, 9-trimetilpicè (CV).

Els compostos aromàtics anteriorment descrits són considerats producte de la diagènesi de la α o β -amirina (Laflamme i Hites, 1979; Chaffee i Johns, 1983, Hayatsu *et al.*, 1987) i per tant provinents de plantes superiors. El grau d'oxidació (aromatització) augmenta a mesura que la mostra és més madura. En el cas de fusts fòssils i carbons, aquesta aromatització és paral·lela a l'augment del grau de carbonització.

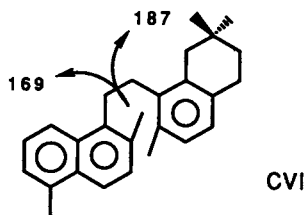
Seco-C-oleanans i seco-C-ursans

Els compostos aromàtics d'estructura oleanoide o ursanoide amb el cicle C obert es considera que provenen de processos de degradació micro-

blanca fotomimètica que indueixen l'obertura de l'anell C i la progressiva aromatització de la molècula (Chaffee *et al.*, 1984; Püttman i Villar, 1987).

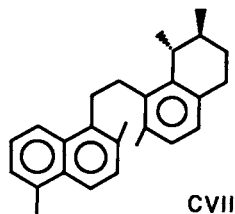
A continuació es descriuen els seco-C-oleanans i ursans. Han estat identificats els seco derivats que tenen dos cicles (A i D) aromatitzats (Hayatsu *et al.*, 1987) que segons el nombre de metil substituents tenen de pic molecular m/z 300, 314, 328, 342 i 346. A més del pic molecular, l'espectre de masses d'aquests seco derivats es caracteritza pels dos fragments corresponents al trencament de la molècula pel cicle obert. Aquests fragments són el pic m/z 145 corresponent a l'agrupació tetralina o els seus homòlegs metilats m/z 159, 173 i 187. Finalment, també es troba un fragment corresponent a l'agrupació naftalè, m/z 169 o 183, segons quin sigui el nombre de metils (Chaffee *et al.*, 1984).

A més dels anteriors, també han estat trobats els seco-C-oleanans amb tres anells, aromatitzats A, B i D. L'1-(2,5-dimetil-1-naftil)-2-[2,7,7-trimetil-1-(5, 6, 7, 8-tetrahidronaftil)]età (CVI) té un espectre de masses amb un pic molecular m/z 356, i els fragments corresponents al grup naftil (m/z 169) i tetralina (m/z 187). El seu espectre de masses es mostra a la figura 89.



També han estat trobats hidrocarburs d'estructura ursanoide amb tres anells aromatitzats com l'1-(2,5-dimetil-1-naftil)-2-[2,7,8-trimetil-1-(5, 6, 7, 8-tetrahidronaftil)]età (CVII). Aquest es caracteritza pel pic molecular m/z 356 i els fragments m/z 169 i 187 provinents del trencament del cicle obert C i la presència del fragment M-15 (m/z 341).

Tal com passava amb la resta de derivats de l'ursà, també elueix després del seu isòmer l'oleanà. Els espectres de masses d'aquests compostos amb tres anells aromàtics foren inicialment descrits per Chaffee *et al.*, (1984).



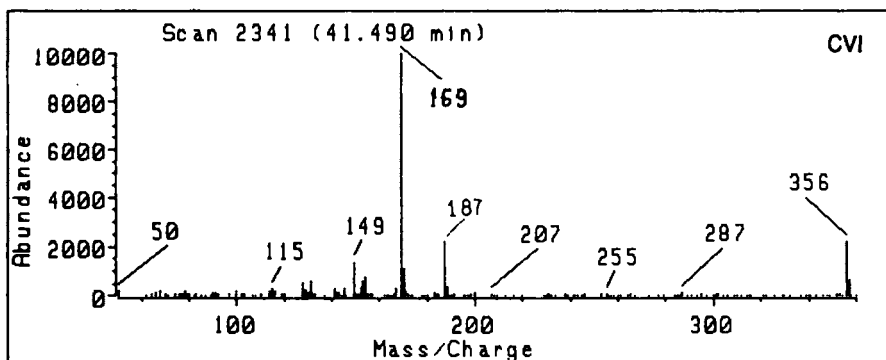


Figura 89. Espectre de masses del seco-C-oleanà (CVI).

Han estat identificats per primera vegada alguns seco-C-amirans totalment aromatitzats. D'entre ells cal destacar l'1-(2,5-dimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CVIII) de pic molecular m/z 352 i fragments característics a m/z 183 i 169 (vegeu figura 90). També ha estat trobat l'1-(2,5,6-trimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CIX) amb un pic molecular m/z 366 i pic base m/z 183. En aquest cas només hi ha un frag-

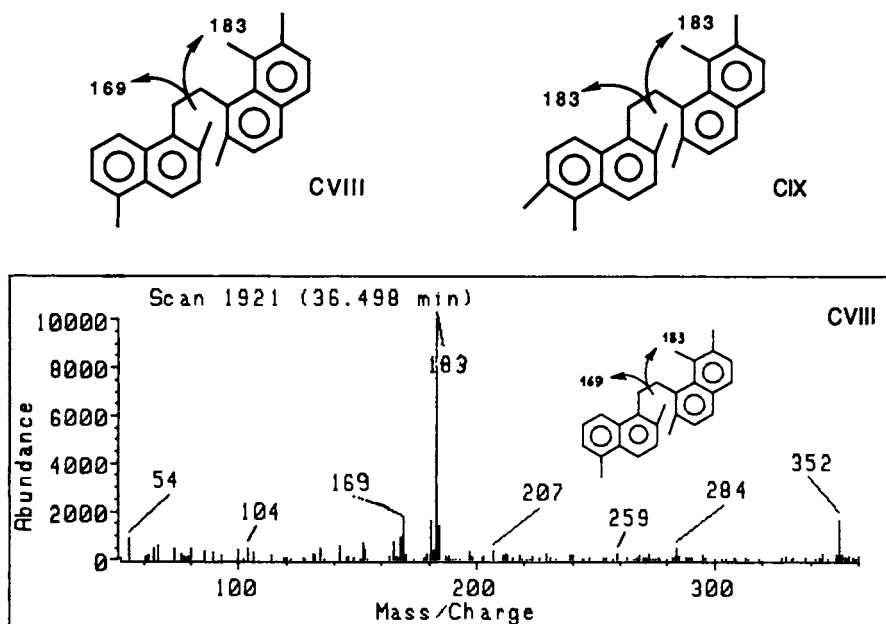


Figura 90. (Continua).

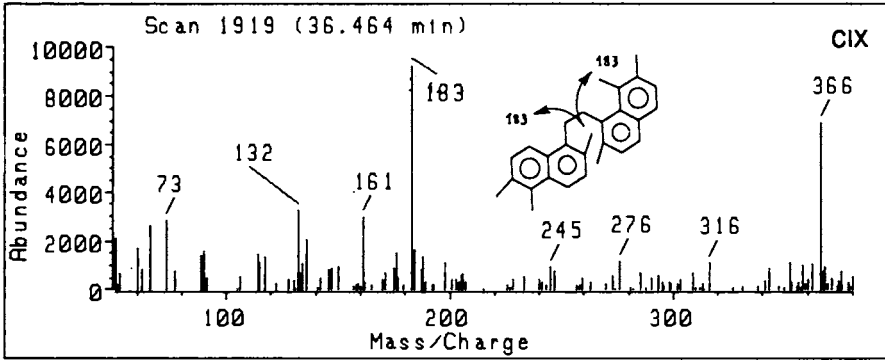


Figura 90. Espectre de masses dels seco-C-amirans (CVIII i CIX).

ment característic a causa de la simetria de la molècula. Finalment també ha estat identificat l'homòleg amb un metil addicional. La identificació d'aquests compostos ha estat feta basant-nos en els espectres de masses descrits per Chang *et al.*, (1988).

Des-A-oleanans i des-A-ursans

A la figura 91 es mostra l'espectre de masses del 3, 3, 7, 10b, 12a-pentametil-1, 2, 3, 4, 4a, 4b, 5, 6, 10b, 11, 12, 12a-dodecahidrocisè (CX), que té tan sols el cicle B aromatitzat. El seu espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 310 i els fragments m/z 131 i 157 corresponents a l'agrupació tetralina (Spyckerelle, 1975; Hayatsu *et al.*, 1987).

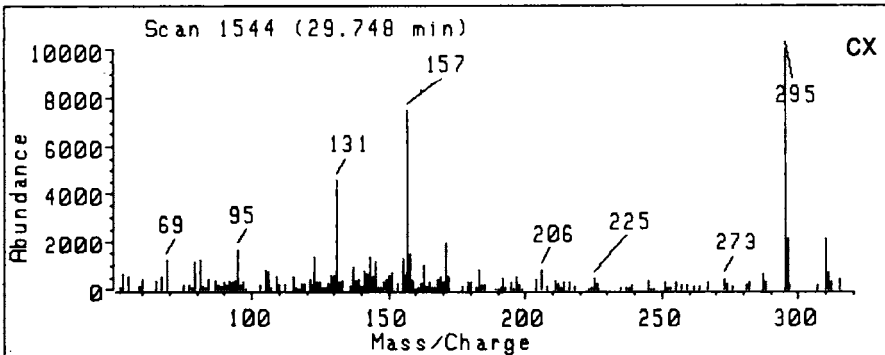
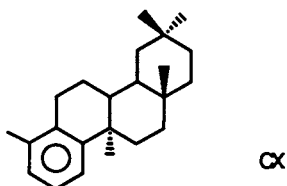


Figura 91. Espectre de masses del des-A-oleanà (CX).



El compost amb dos anells (B i C) aromatitzats més característic és el 3, 3, 7, 12a-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 11, 12, 12a-octahidrocrisè (CXI). L'espectre de masses (figura 92) té un pic molecular m/z 292. El pic base és el pic molecular, mentre que la resta de fragments són molt poc abundants.

Amb els cicles B i C aromatitzats també ha estat trobat el des-A-ursà: 3, 4, 7, 12a-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 11, 12, 12a-octahidrocrisè (CXII) descrit per Spyckerelle (1975), que té el pic molecular com a pic base (m/z 292).

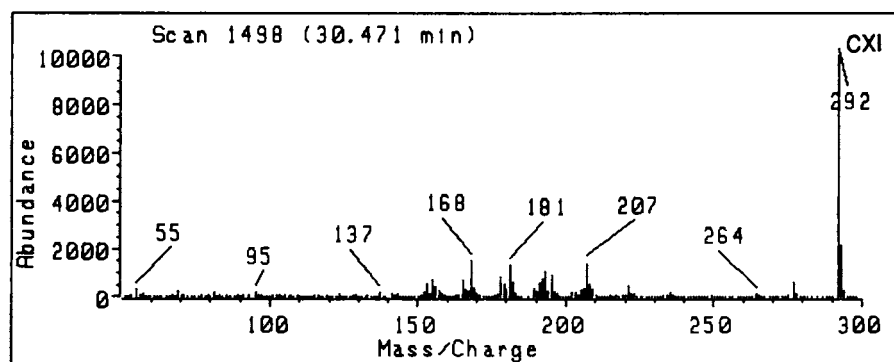
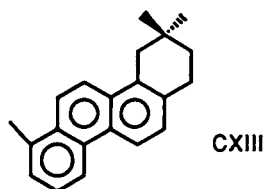


Figura 92. Espectre de masses del des-A-oleanà (CXI).

El compost amb els tres anells aromàtics (B, C i D) més significatiu és el 3, 3, 7-trimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidrocrisè (CXIII). El seu espectre de masses es mostra a la figura 93. Té el pic molecular m/z 274, el fragment M-15 i el pic de pèrdua de 56 unitats que correspon a la pèrdua del grup isobutè propi de l'anell E de l'oleanà (Spyckerelle *et al.*, 1977a, b).



A la mateixa figura 93 també es mostra el derivat amb els cicles B, C i D aromatitzats (3, 4, 7-trimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidrocrisè, CXIV). L'espectre de masses té el pic molecular a m/z 274 i el pic base a m/z 259, a causa de la pèrdua del grup metil.

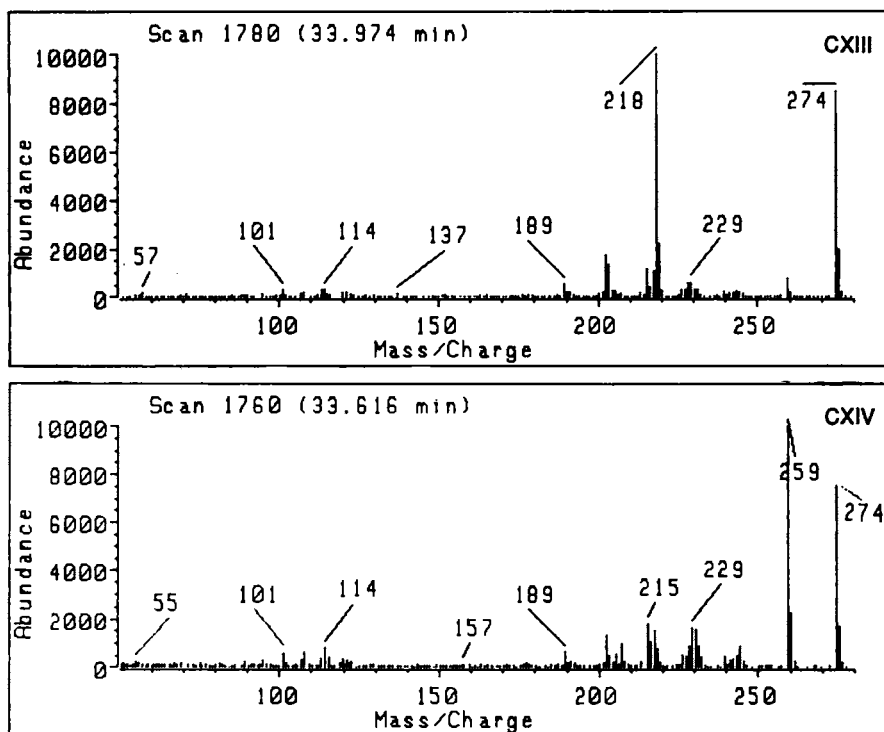
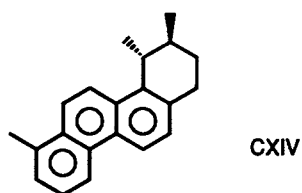


Figura 93. Espectre de masses del des-A-oleanà (CXIII) i del des-A-ursà (CXIV).

En relació amb aquest grup de compostos, han estat identificats temptativament per primera vegada dos isòmers, un d'ells molt probablement el 3,7-dimetil-1,2-dihidrocrisè (CXV), que, a més dels tres anells aromàtics, tenen una insaturació addicional a l'anell E probablement deguda a la pèrdua d'un grup metil de l'estructura amirànica original. Aquests compostos tenen idèntic espectre de masses (figura 94) i es distingeixen pel diferent temps de retenció. Probablement corresponen a isòmers amb diferents posicions del doble enllaç, si bé no es pot descartar que corresponguin a les diferents posicions del grup metil a C-3 o C-4.

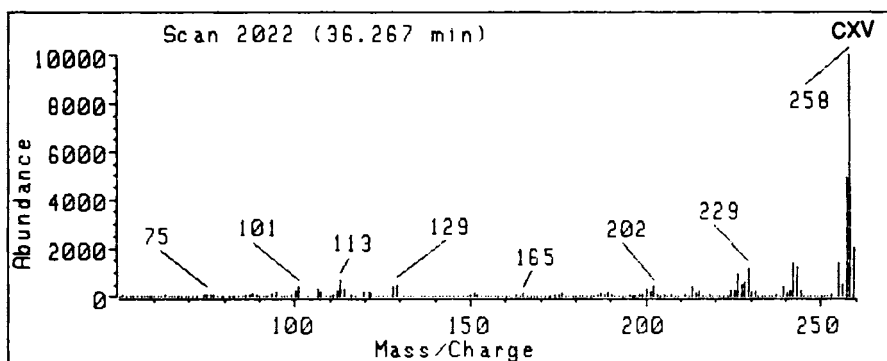
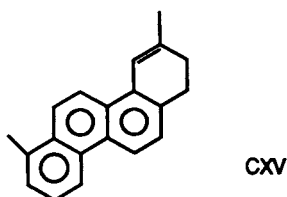
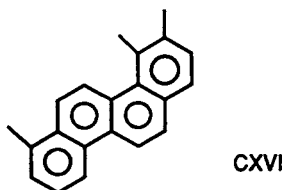


Figura 94. Espectre de masses del des-A-amirà (CXV).

Els compostos totalment aromatitzats de la sèrie de diagènesi dels des-A-oleanans i dels des-A-ursans són el crisè i els seus homòlegs amb un, dos i tres metils (pics moleculars m/z 228, 242, 256 i 270) descrits per White i Lee (1980). A la figura 95 es mostra l'espectre de masses de l'1, 9, 10-trimetilcrisè (CXVI) i també el d'un dimetilcrisè.



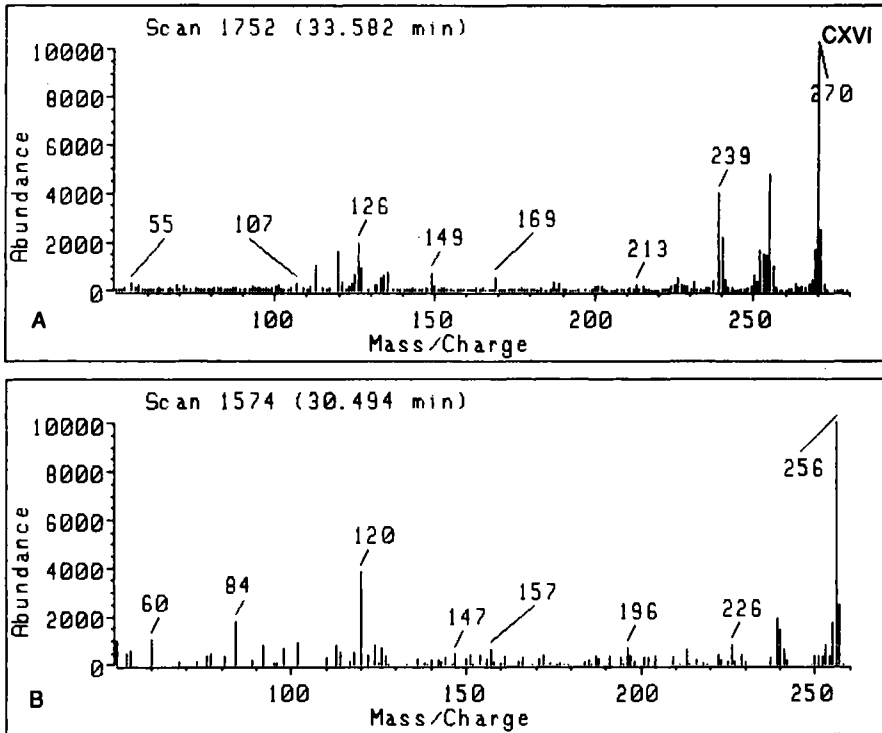
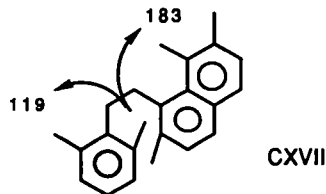


Figura 95A i B. Espectre de masses del trimetilcrisè (CXVI) (A) i un dimetilcrisè (B).

Seco-C-des-A-oleanans

Aquests compostos han estat trobats en mostres geològiques en forma totalment aromatitzada (anells B, D i E), per primera vegada en el present recull.



L'espectre de masses del compost majoritari 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2, 7, 8-trimetil-1-naftil)età (CXVII) es caracteritza pel seu pic molecular (m/z 302) (vegeu figura 96). Com en tots els seco-C-triterpenoides, hi té lloc un trencament per l'anell C, del qual surten dos fragments, el m/z

183 (anells D i E) propi dels naftalens tetrasubstituïts i el fragment m/z 119 (anell D) propi dels benzens trisubstituïts.

D'una manera semblant s'ha trobat un homòleg amb un grup metil menys 1-(2-dimetil-1-benzil)-2-(2,7-dimetil-1-naftil)età (CXVIII). El pic base és m/z 169, i també apareixen el pic m/z 119 i el pic molecular (m/z 288) (figura 96). També hi ha estat identificat l'antecedent diagenètic 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2, 7, 7-trimetil-1-(7,8-dihidronaftil)età (CXIX) amb els fragments m/z 119, el pic base m/z 185 i el pic molecular m/z 304, i també el seco-C-derivat 1-(2-dimetil-1-benzil)-2-[2, 7, 7-trimetil-1-(5, 6, 7, 8-tetrehidronaftil)]età (CXX) de pic molecular m/z 306 que correspon a l'antecedent diagenètic del darrer compost descrit.

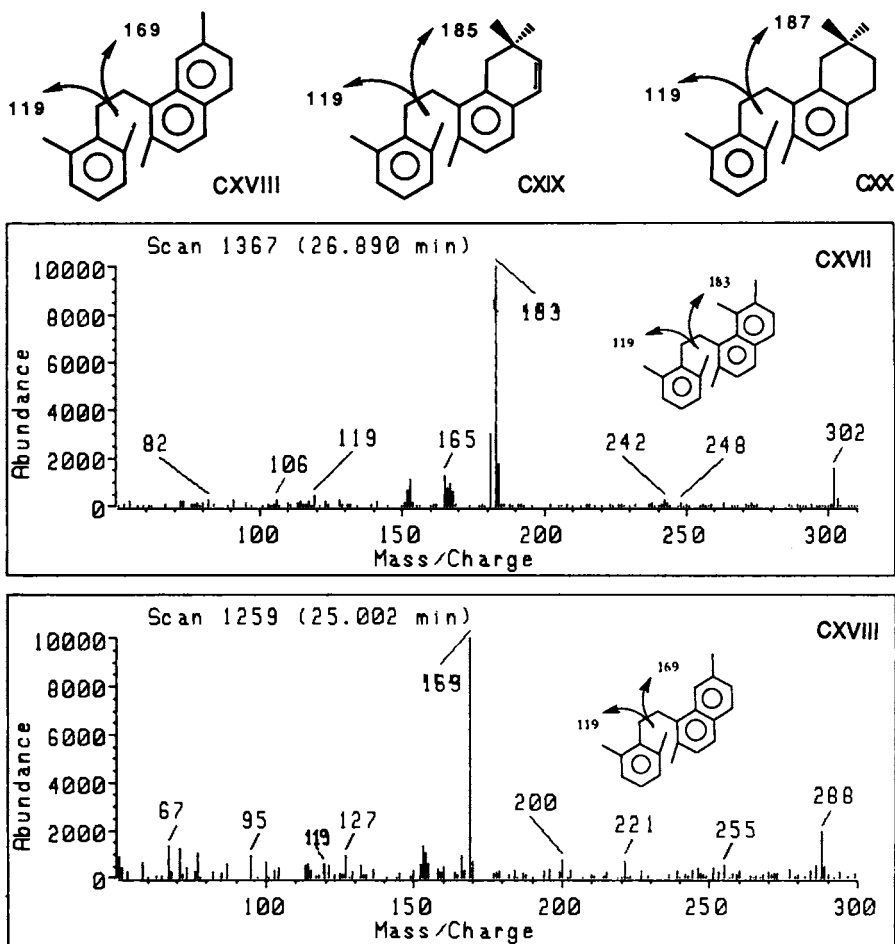
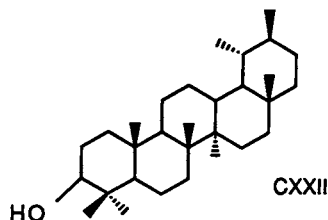
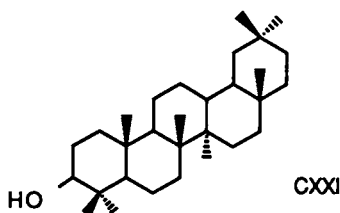


Figura 96. Espectre de masses dels seco-C-des-A-oleanans (CXVII, CXVIII).

TRITERPENOIDES OXIGENATS

ALCOHOLS (AMIRINES)

La β -amirina (CXXI) ha estat trobada als grans d'oleaginoses i cereals, també al làtex (Boiteau *et al.*, 1964). Corbet (1980) ha fet un treball de revisió de les plantes on es constata que està molt estesa. Així es troba fonamentalment en angiospermes dicotiledònies i briòfits (Devon i Scott, 1972). En mostres geològiques ha estat identificada fonamentalment en carbons i sediments recents de llacs (Chaffee *et al.*, 1986).

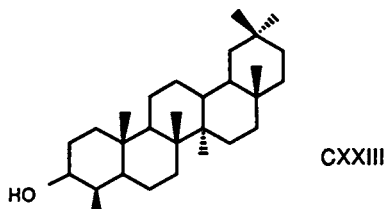


La α -amirina (CXXII) ha estat identificada en diferents mostres geològiques: torba, carbó, sediments recents, aerosols (Simoneit, 1986) i en conques marines (Dastillung, 1976).

Es troba també a les plantes superiors, als grans d'oleaginoses i en el làtex (Corbet, 1980 i cites d'allí). Sembla que també pugui provenir de la β -amirina en un estadi evolutiu més avançat.

L'espectre de masses de les amirines es caracteritza pel pic base m/z 218 i el de pèrdua de 15 (m/z 203) i 29 (m/z 189) unitats de massa addicionals. Els espectres de la α i β -amirina es distingeixen per la relació d'intensitats dels fragments m/z 203/189, superior per la β -amirina. A més s'elueix després de la α -amirina en columnes apolars i semipolars (Dastillung, 1976).

L'espectre de masses descrit a la figura 97 és el de la nor- β -amirina (CXXIII). El pic molecular és m/z 412; també té els trencaments M-15, i els pics m/z 218 i 203, propis de la insaturació en posició 13 (18).



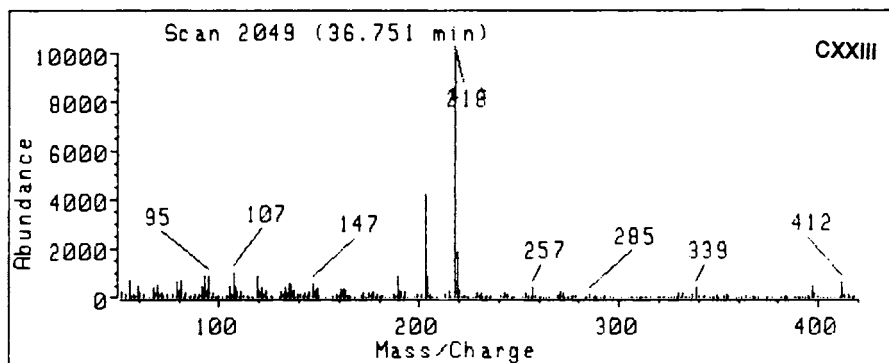


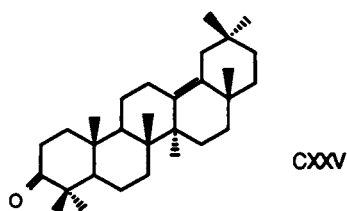
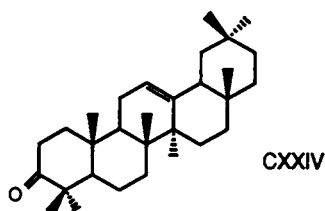
Figura 97. Espectre de masses de la nor- β -amirina (CXXIII).

CETONES

Amirenones

Les β -amirenones han estat descrites com a productes d'oxidació dels oleanols en mostres de petroli (Schmitter, 1978) i sediments recents (Wardroper, 1979; Brassell, 1980).

La 12-oleen-3-ona (CXXIV), té un espectre de masses (fig. 98) que es caracteritza pel pic molecular m/z 424, pel pic base m/z 218 i el pic de pèrdua de metil del fragment anterior m/z 203. Respecte a les seves característiques cromatogràfiques, elueix abans que la ursenona (Djerassi *et al.*, 1962; Budzikiewicz *et al.*, 1963).



L'espectre de masses de la 13 (18)-oleen-3-ona (CXXV) descrita per Corbet (1980) en mostra a la figura 99. Hi són característics el pic molecular m/z 424 i el de pèrdua del grup metil m/z 409, juntament amb el pic base corresponent als anells A i B (m/z 205) i el fragment de pèrdua del grup metil (m/z 189) (Budzikiewicz *et al.*, 1963).

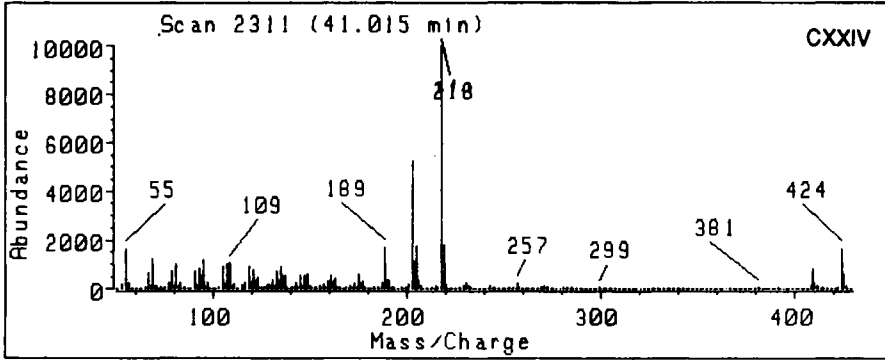


Figura 98. Espectre de masses de la 12-oleen-3-ona (CXXIV).

Finalment també ha estat identificat un homòleg desmetilat de la 13(18)-oleen-3-ona (CXXVI), amb un pic molecular m/z 410. D'acord amb l'observat entre els compostos cadinoides i abietanoides, el primer metil que es perd durant la diagènesi és el 23 o 24. Aquesta transformació també és probable que tingui lloc a les oleanones abans descrites, ja que el pic base és m/z 218 i correspon a una estructura amb els cicles C, D i E de l'oleanona amb una insaturació en posició 13 (18), i també hi apareix el fragment de pèrdua del grup metil m/z 203.

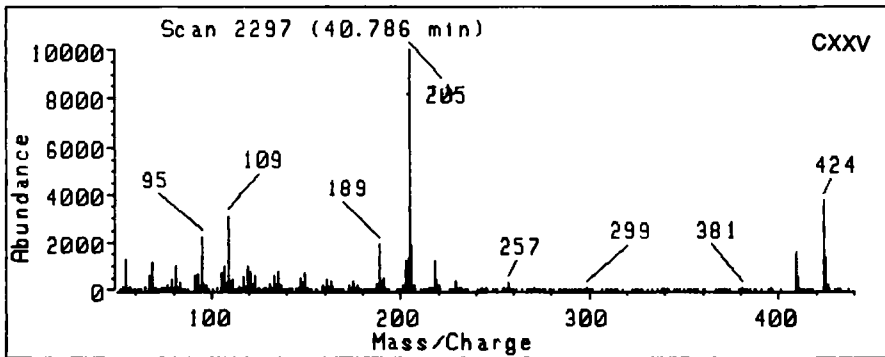
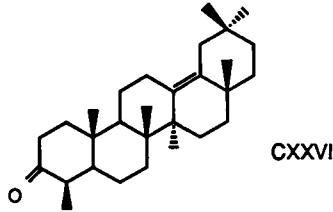


Figura 99. Espectre de masses de la 13(18)-oleen-3-ona (CXXV).

La 12-ursen-3-ona (CXXVII) ha estat identificada en sediments marins i torbes (Wardroper, 1979; Brassell, 1980; Corbet, 1980). Té un pic base a m/z 218, i el fragment de pèrdua del grup metil, m/z 203, és menys intens que el corresponent a l'espectre de masses de l'oleanà (Djerassi *et al.*, 1962; Budzikiewicz *et al.*, 1963, Wardroper, 1979). L'espectre de masses es mostra a la figura 100.

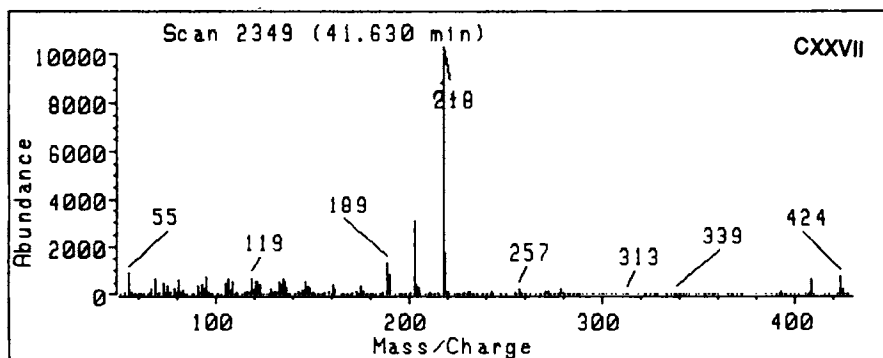
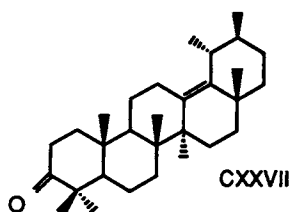


Figura 100. Espectre de masses de la ursenona (CXXVII).

Noramirenones

A més de les amirenones anteriors, també han estat identificades per primera vegada en una mostra geològica dues noramirenones, de 23 i 24 àtoms de carboni. A la figura 101 es mostren llurs espectres de masses. Aquesta assignació temptativa es recolza en el paral·lisme dels espectres de masses de les noramirenones amb les nortriterpanones sintetitzades per Aquino Neto *et al.*, (1986). D'acord amb aquest estudi, les nortriterpanones tenen el pic molecular m/z 344 i el fragment m/z 191 corresponent als cicles D i E. La norhopanona (CXXVIIIa) es caracteritza pel pic base m/z 81, mentre que la norlupanona (CXXVIIIb) té de pic base m/z 123. Les nortriterpanones (CXXVIIIc) trobades en canvi tenen com a

pic base m/z 191 i els pics 138 i 124 corresponents a l'anell que conté el grup carbonil (vegeu figura 101).

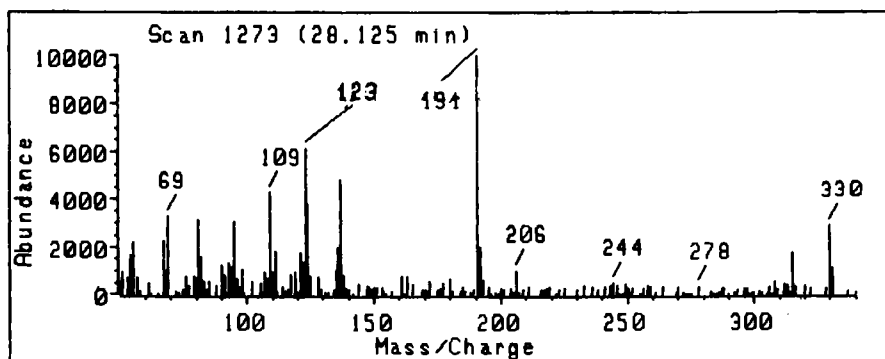
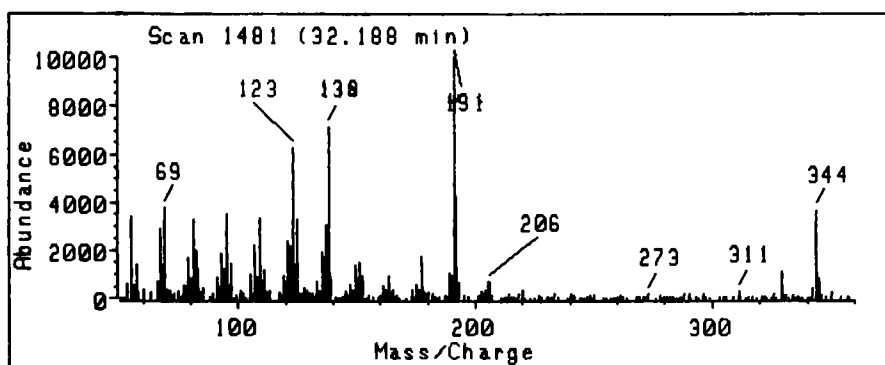
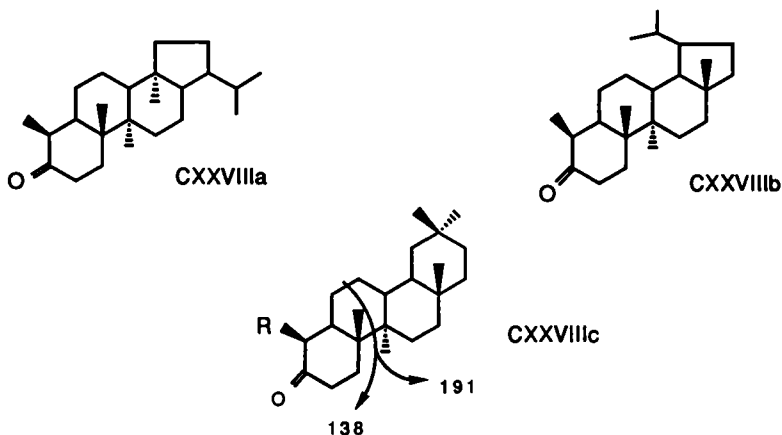
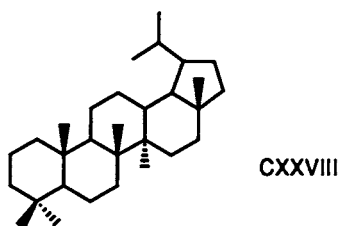


Figura 101. Espectre de masses de les norriterpanones (CXXVIIIc, R = CH₃, H).

LUPANOIDES

LUPA

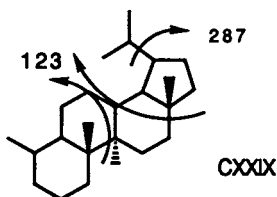
La presència de lupà (CXXVIII) en mostres geològiques s'associa a aportacions de plantes superiors terrestres (Ekweazor *et al.*, 1979a, b), ja que aquest compost es troba a les angiospermes dicotiledònies, de les quals és un biomarcador específic (Simoneit, 1986).



L'espectre de masses del lupà ha estat descrit per Henderson *et al.* (1969). Es caracteritza pels fragments següents: el pic molecular m/z 412, el de pèrdua d'un metil i un isopropil; el pic base m/z 191, degut al trencament del cicle A i B, i finalment, el m/z 259 que conté els cicles A, B i C.

Des-A-10 β (H)-lupà

Aquest compost (CXXIX) ha estat identificat en sediments marins i deltaics, i en llacs recents i antics (Corbet, 1980; Simoneit, 1986). L'estructura i les fragmentacions més importants són descrites a l'esquema següent:



L'espectre de masses del compost es mostra a la figura 102. Cal destacar que els pics predominants són el pic molecular (pic base m/z 330) i el pic de pèrdua del grup isopropil m/z 287. Juntament amb aquests frag-

ments hi ha el m/z 123 corresponent als cicles B o E, tal com s'indica a l'esquema anterior.

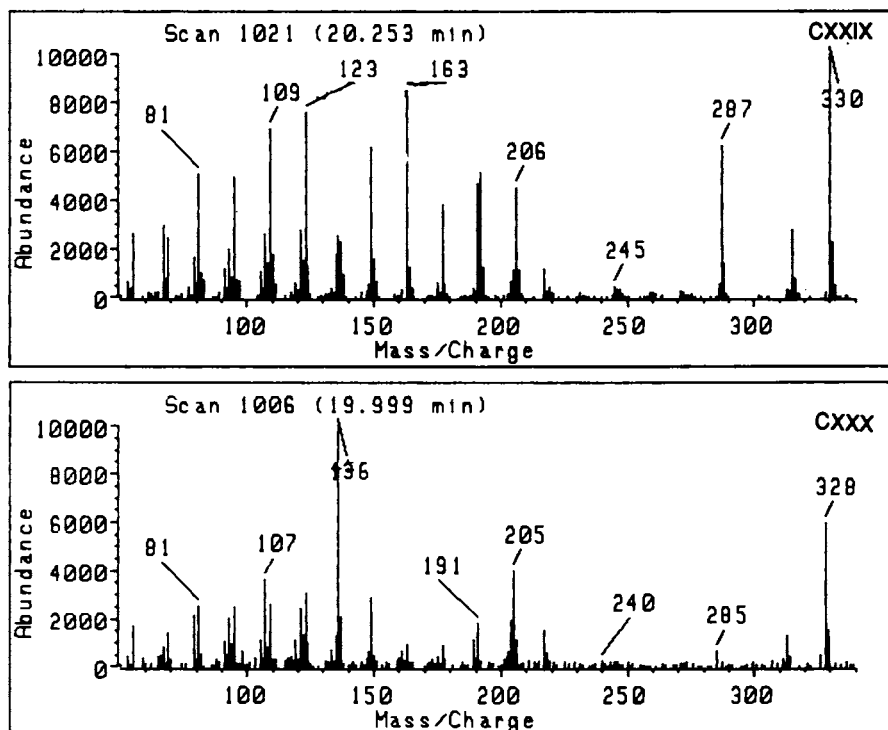


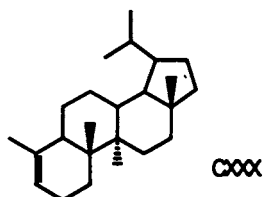
Figura 102. Espectres de masses del des-A-10 β (H) lupà (CXXIX) i del des-A-lupè (CXXX).

LUPENS

Des-A-lupens

Fins al present recull no havia estat identificat mai en cap mostra geològica un des-A-lupè (CXXX). Aquests compostos tenen la mateixa estructura que els lupans que han estat presentats a l'apartat anterior. El doble enllaç pot estar en posició 5 (10), 10 (11) o 10 (12). Per similitud amb altres des-A-triterpens descrits (Corbet, 1980), es pot suposar que la insaturació és a la posició 5 (10). Els fragments principals de l'espectre de masses són el pic molecular m/z 328, el pic de pèrdua del grup isopropil m/z 285 i el pic m/z 136 de trencament de l'anell B, tal com es pot observar a la figura 102.

El seu origen és probablement associat a la degradació fotomimètica de la lupanona (Corbet *et al.*, 1980).



5(4 → 3)-Abeolup-3(5)-è

Aquest compost, sintetitzat inicialment per Aquino Neto *et al.*, (1986), fou obtingut per una reacció de retro-Michael en fase vapor. Al present estudi ha estat identificat per primera vegada en una mostra geològica. L'espectre de masses (figura 103) es caracteritza pel fragment m/z 410, el pic base a 367 degut a la pèrdua del grup isopropil i els fragments m/z 136 i 121.

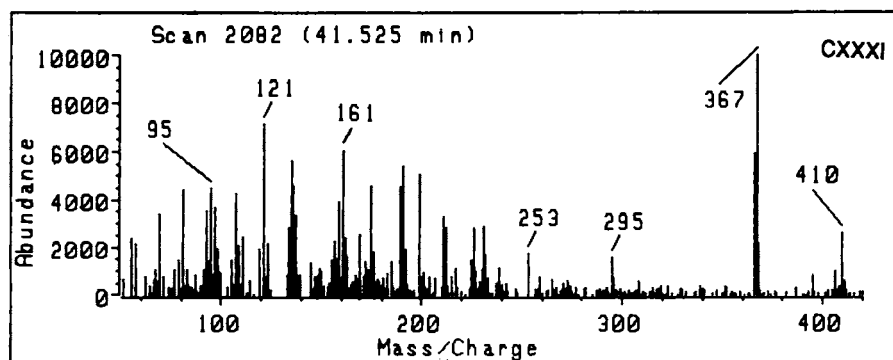
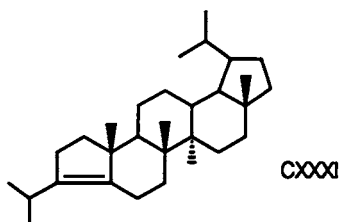


Figura 103. Espectre de masses de l'abeolupè (CXXXI).

LUPANOIDES AROMATITZATS

Amb el cicle A aromatitzat

L'existència de compostos lupanoides amb el cicle A aromàtic és coneguda (Wolff *et al.*, 1987). Aquests es considera que provenen de la diagènesi de la 3-lupanona per aromatització iniciada al cicle A. Així en una de les mostres estudiades ha estat identificat per primera vegada el lupà amb el cicle A aromatitzat i una insaturació a l'anell B, 1, 2-(1'-isopropilpropano)-2, 4a, 4b, 7-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 10b, 11, 12, 12a, 12b-decahidrocrisè (CXXXII). Aquest compost es caracteritza pel pic molecular m/z 362, i el pic base m/z 319 de pèrdua del grup isopropil. Juntament amb aquests dos pics es troben els trencaments m/z 145, 158 i 172 característics de l'agrupació tetralina, que ja apareixien en el derivat anàleg dels oleanoides (figura 104).

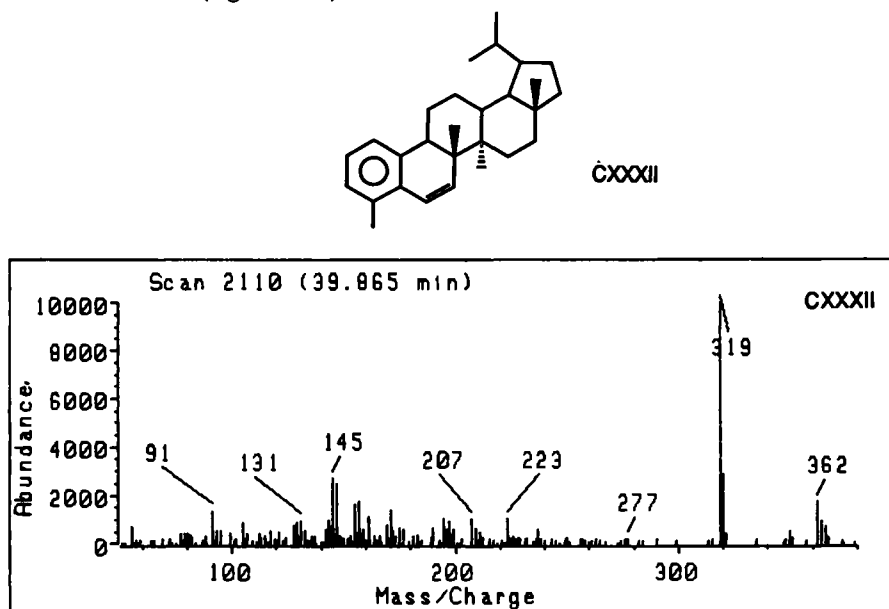


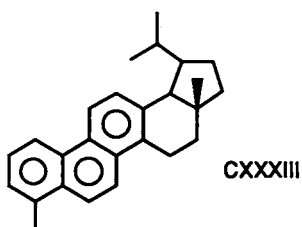
Figura 104. Espectre del lupà parcialment aromatitzat (CXXXII).

Amb els cicles A i B aromatitzats

Amb dos anells aromatitzats, encara no ha estat identificat mai cap compost.

Amb els cicles A, B i C aromatitzats

El compost amb els cicles A, B i C aromatitzats 1,2-(1'-isopropilpropano)-2,7-dimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidrocrisè (CXXXIII) ha estat identificat per Laflamme i Hites (1979) en un sediment recent.



El seu espectre es mostra a la figura 105. Es caracteritza pel pic molecular m/z 342, el pic de pèrdua del grup isopropil de la cadena lateral (m/z 299) i el pic m/z 257 que conté els tres anells aromatitzats A, B i C.

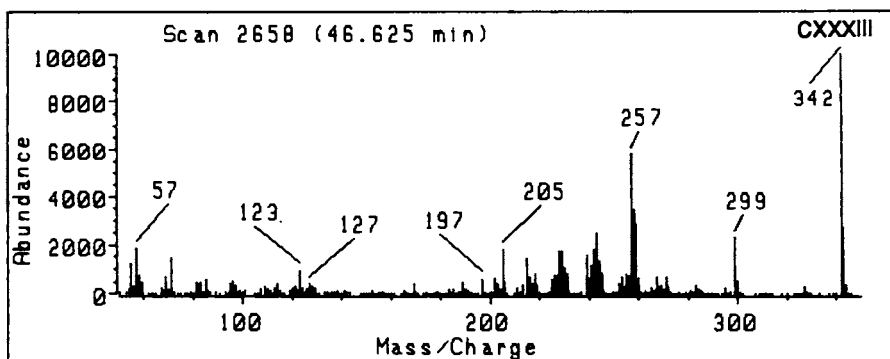
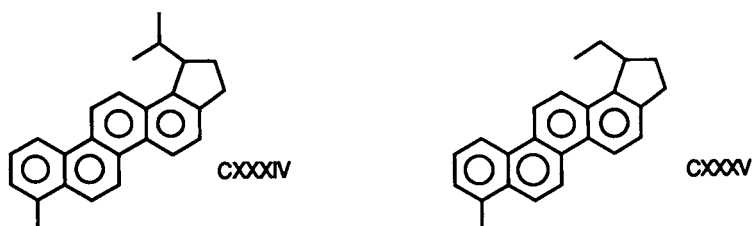


Figura 105. Espectre de masses del lupà aromàtic (CXXXIII).

Amb els cicles A, B, C i D aromatitzats

Amb els quatre cicles aromatitzats ha estat descrit l'1,2-(1'-isopropilpropano)-7-metilcrisè (CXXXIV) de pic molecular m/z 324 amb un pic de pèrdua del grup isopropil, que dona lloc al pic base m/z 281 (Chaffee i Johns, 1983). També ha estat descrit l'1,2-(1'-etilpropano)-7-metilcrisè (CXXXV) de pic molecular m/z 310 i pic base 281 corresponent a la pèrdua del grup etil (Laflamme i Hites, 1978).



Des-A-lupans

El des-A-lupà que té tan sols el cicle B aromatitzat no ha estat trobat encara en cap mostra geològica; mentre que el derivat que té els cicles B i C aromatitzats, 1,2-(1'-isopropilpropano)-2,8-dimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidrofenantrè (CXXXVI) descrit anteriorment per Laflamme i Hites (1978) també ha estat trobat en les mostres estudiades.

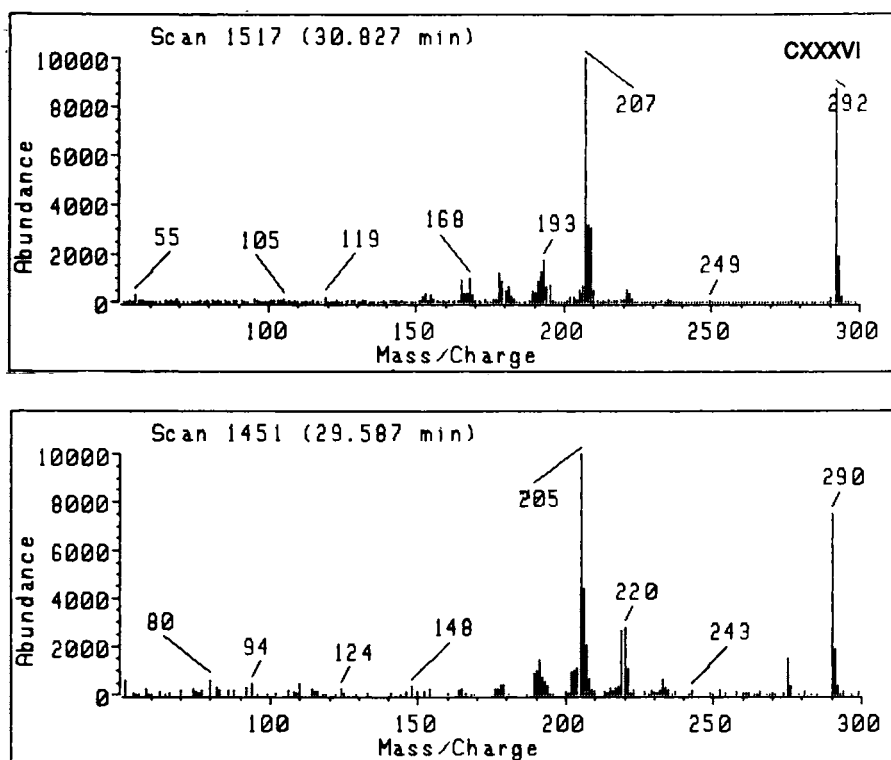
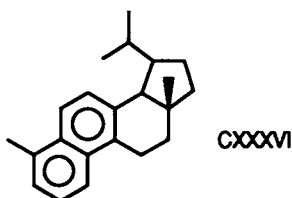


Figura 106. Espectres de masses dels des-A-lupans (CXXXVI i el seu homòleg insaturat).



El seu espectre de masses té el pic molecular a m/z 292 i el pic base de pèrdua de l'anell E (m/z 207), tal com s'indica a la figura 106.

Al present estudi ha estat identificat per primera vegada l'1,2-(1'-isopropilpropano)-2,8-dimetil-1,2-dihidrofenantrè amb una insaturació addicional al des-A-lupà de dos anells aromàtics. L'espectre de masses es mostra a la mateixa figura 106. Es caracteritza pel fragment m/z 205 que és el pic base, a més del pic molecular m/z 290 i el pic de pèrdua del grup metil (M-15).

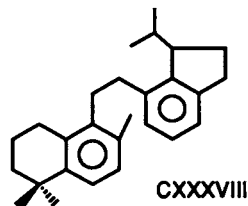
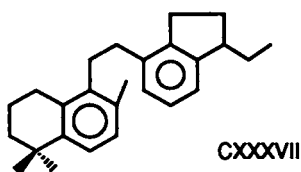
Finalment també ha estat trobat un compost amb els tres anells aromàtics B, C i D. Aquest té el pic molecular m/z 274 i el pic base 231 corresponent a la pèrdua del grup isopropil.

Tots aquests compostos aromàtics de la sèrie diagenètica dels lupanoides són marcadors específics de plantes superiors, en concret d'angiospermes dicotiledònies (Simoneit, 1986).

Seco-C-lupans

Hussler *et al.* (1984) trobaren un seco-C-hopà amb l'anell D aromatitzat 1-(3-etil-2, 3-dihidro-7-indil)-2-(2, 5, 5-trimetil-5, 6, 7, 8-tetrahidro-1-naftil)età (CXXXVII). Al present recull ha estat identificat per primera vegada (si bé de forma temptativa) un seco-C-lupà isòmer de l'anterior aromatitzat als cicles B i D, l'1-(1-isopropil-2, 3-dihidro-7-indil)-2-(2, 5, 5-trimetil-5, 6, 7, 8-tetrahidro-1-naftil)età (CXXXVIII). L'espectre de masses té el pic molecular (m/z 318) i dos pics sobresortints: el m/z 187 corresponent al fragment que conté els cicles A i B, i el fragment m/z 131 (cicles D i E) característic dels trimetils substituïts.

El seco-C-lupà amb els anells, A, B i D aromatitzats és conegut (Chaffee *et al.*, 1984). L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecu-



lar m/z 356 i els pics corresponents als fragments m/z 169 (cicles A i B) i m/z 187 (cicles D i E). També es troben els pics corresponents a la pèrdua de grups isopropil, respecte dels anteriors m/z 312 i m/z 145. Aquests compostos també són considerats productes de la diagènesi del lupà.

Seco-C-des-A-lupans

Per primera vegada ha estat identificat l'1-(1-isopropil-2, 3-dihidro-7-indil)-2-(2, 6-dimetil-1-benzil)età (CXXXIX). El seu espectre de masses

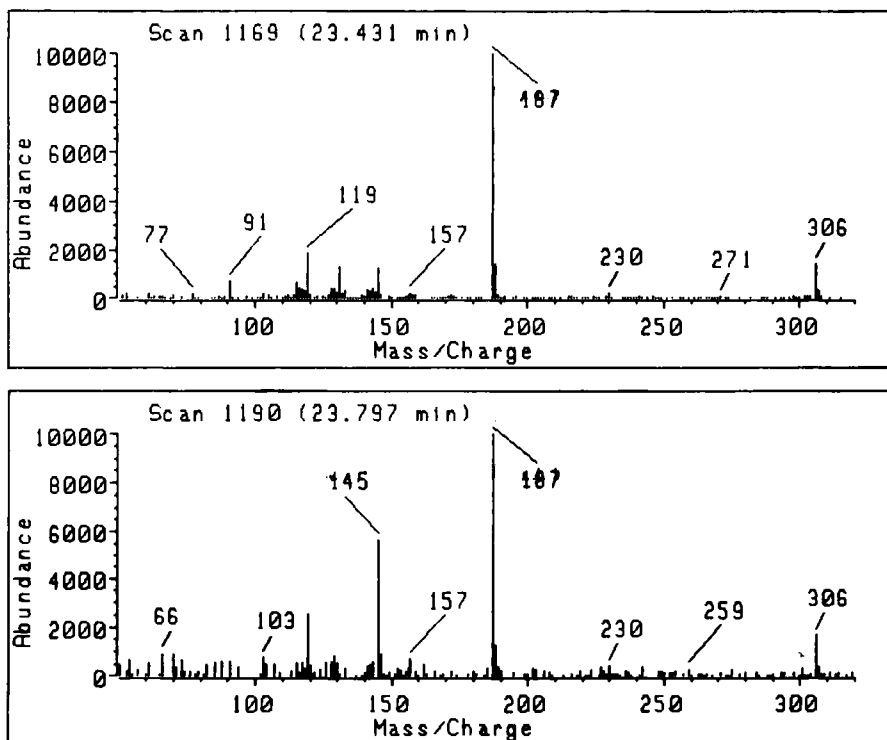
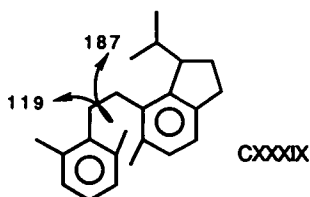


Figura 107. Espectres de masses dels isòmers del seco-C-des-A-lupà (CXXXIX).

es mostra a la figura 107. Té el pic molecular m/z 306, el pic corresponent al cicle D i E m/z 187, el de pèrdua del grup isopropil m/z 145. Finalment es troba el pic m/z 119 degut a l'anell B aromàtic disubstituit. A la mateixa figura es mostra l'espectre de masses d'un isòmer desconegut.

II

ESTUDI GEOQUÍMIC DE CONQUES LACUSTRES Terciàries

Plantejament de l'estudi

En aquest capítol s'estudien diferents conques lacustres fòssils, ubicades entre la Serralada Ibèrica i els Pirineus, totes elles pertanyents al Terciari. En concret, han estat seleccionades la conca de Campins (Oligocè superior), la conca de Ribesalbes (Miocè mitjà), la conca de Rubielos de Mora (Miocè mitjà), la conca de Libros (Miocè superior) i la conca de la Cerdanya (Miocè superior).

Totes aquestes conques es caracteritzen pel fet de tenir uns nivells de matèria orgànica que les fa interessants com a roques mare de petroli (algunes d'elles han estat explotades mitjançant tècniques de piròlisi) o com a jaciments de carbó.

A les properes seccions es procedeix a la descripció de cadascuna d'aquestes conques des del punt de vista de la geoquímica orgànica. Primer es fa un breu recull de la situació geològica de la conca, i es localitzen les mostres analitzades a la corresponent columna estratigràfica. També es descriu breument l'anàlisi petrogràfica i la composició elemental de la matèria orgànica, així com algunes característiques obtingudes per tècniques de piròlisi. A continuació s'estudien els biomarcadors descrits al primer capítol: en primer lloc els compostos acíclics, lineals i ramificats, tot començant pels compostos hidrocarbonats, després els oxigenats i finalment els sofrats; en segon lloc els biomarcadors cíclics, començant pels sesquiterpenoides i diterpenoides, se segueix amb els triterpenoides fent menció especial als esteroides i hopanoides, i amb menys detall es descriuen els oleonoides, ursanoides i lupanoides.

Les distribucions d'aquests biomarcadors, permeten d'establir els tipus d'aportacions que reberen les conques estudiades, tot caracteritzant-ne les majoritàries, el tipus d'ambient en el qual s'originaren, amb la qual cosa s'obté una idea de les condicions paleoclimàtiques, i finalment proporciona la història evolutiva d'aquests compostos.

CONCA DE RIBESALBES

SITUACIÓ GEOLÒGICA

La conca de Ribesalbes està situada a l'extrem SE del sector meridional de la zona d'enllaç entre la serralada Costanera i la Ibèrica (figura 1). La successió estudiada tingué l'origen en un llac del Miocè mitjà, en concret del Serraval·lià (12 milions d'anys), que degué tenir una superfície aproximada d'uns 50 Km² i una extensió de l'àrea font de la conca d'uns 150 km² (Anadón *et al.*, 1989).

Els principals ions en dissolució del llac probablement foren l'hidrogenocarbonat i el sulfat, així com els cations calci i magnesi (Anadón *et al.*, 1988a). L'àrea font és dominada per carbonats del Cretaci i del Juràssic, així com petits afloraments de gresos i lutites, carbonats i evaporites (guixos) del Triàsic.

El tipus de vegetació trobada correspon a plantes superiors de clima

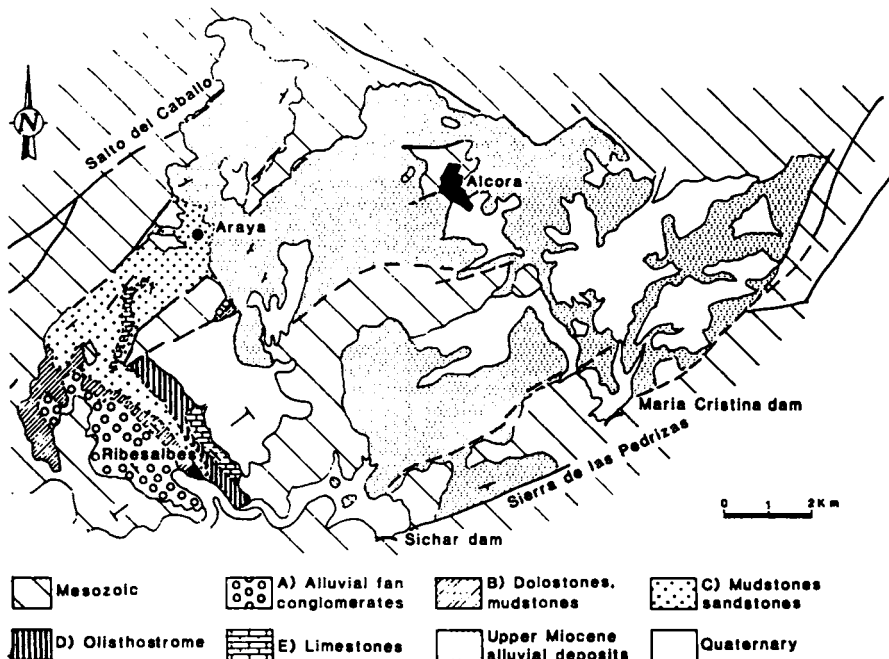


Figura 1. Situació geològica de la conca lacustre de Ribesalbes (extret d'Anadón *et al.*, 1989).

subtropical a tropical, juntament amb algues *Botriococcus braunii* (Hernández i Cincúnegui, 1926).

La seqüència d'ompliment de la conca és formada per les unitats que es mostren a la figura 2 (Anadón *et al.*, 1989). La unitat A comprèn uns 300 m de material detrític consistent en dipòsits de fluxos de masses d'origen col·luvial-al·luvial. La unitat B, d'origen lacustre, és formada fonamentalment per uns 100 m de dolomies pobres en magnesi. L'existència de fulles de plantes, insectes i amfibis, ben preservats en el registre fòssil, així

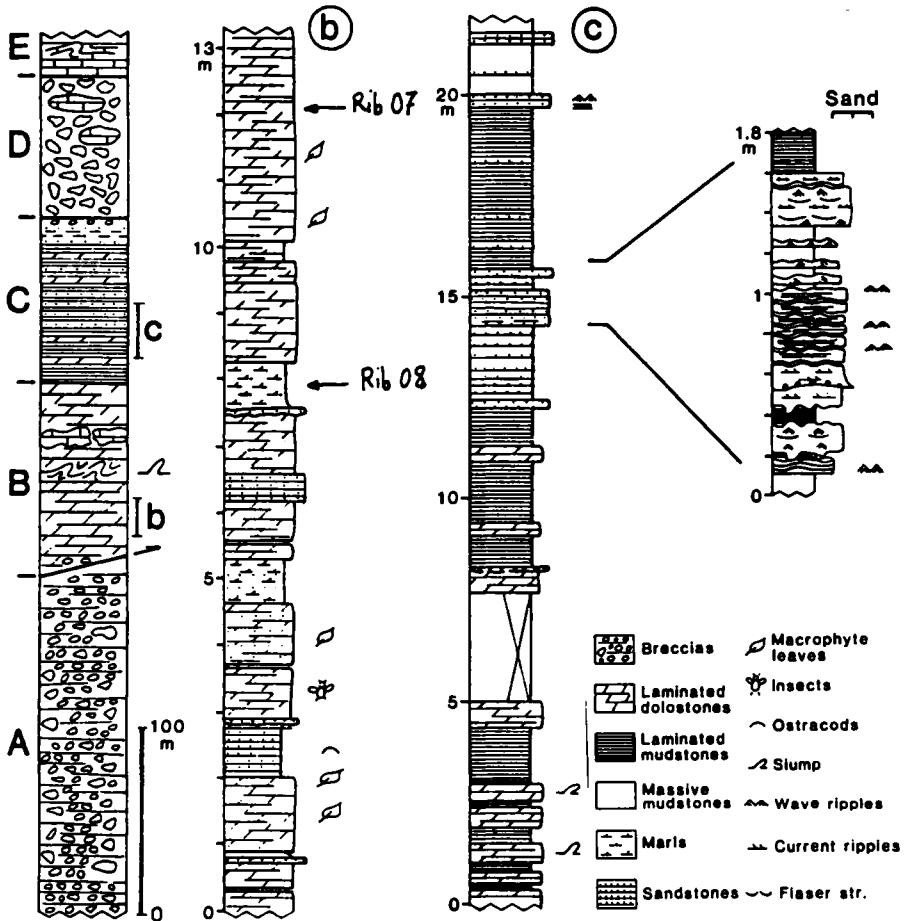


Figura 2. Esquema de la columna estratigràfica de la conca de Ribesalbes, amb el detall sedimentològic (b i c) de les principals unitats lacustres, i també la situació de les mostres estudiades (extret d'Anadón *et al.*, 1989).

com l'existència de laminació i l'absència de fauna bentònica, suggereixen que en aquest període es formà un llac meromíctic amb unes condicions anòxiques. La unitat C conté fonamentalment limolites i gresos i té uns 90 m de gruix. L'existència d'entrades de material detrític es fa més notòria en aquesta unitat, així la presència d'estructures d'onatge (*ripple marks*) apunta a l'existència d'episodis d'agitació en un fons de llac menys profund. La unitat D és formada per un nivell olitostromic de calcàries del Cretaci d'uns 70 m de gruix. Finalment la unitat E, formada per una alternança de calcàries amb intercalacions d'argiles d'uns 25 m de gruix, es degué formar en un ambient lacustre obert d'aigües somes. Les mostres analitzades provenen de la unitat B i la seva situació es mostra a la corresponent columna estratigràfica (figura 2). Les mostres escollides per a l'anàlisi representen dues litologies ben diferenciades, així Rib 07 és una dolomia laminada i Rib 08 és una limolita carbonatada no laminada.

ANÀLISI DE LA MATÈRIA ORGÀNICA

L'anàlisi petrològica ha constatat una gran abundància d'alginita, amb colònies de *Botriococcus braunii* i algues filamentoses abundants (Permanyer i Garcia Vallès, 1987). D'altra banda, també s'ha identificat pirita framboidal, associada a roques amb elevats continguts de matèria orgànica. Finalment, l'anàlisi Rock Eval de les mostres dóna lloc a unes raons H/C i O/C que dins el diagrama de van Krevelen corresponen a querògens del tipus I, d'elevat potencial petrolígen. L'estudi de la reflectància vitrinitica indica un estadi de maduresa intermèdia. Aquestes característiques possibilitaren que les pissarres bituminoses de la conca de Ribesalbes fossin explotades al començament del segle per tal de produir petroli per tècniques de piròlisi (Hernández i Cincuénegui, 1926).

Finalment l'anàlisi elemental de les mostres es presenta a la taula 1. Els resultats indiquen uns continguts molt elevats de matèria orgànica. L'existència de laminació a la mostra Rib 07 implica una millor preservació i per tant un contingut encara més elevat de matèria orgànica, tal com es reflecteix en el %C.

Taula 1.

Mostra	% C	% S	% N
Rib 07	10.3	0.33	0.66
Rib 08	7.3	0.06	0.04

ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ LIPÍDICA

Compostos acíclics

Compostos hidrocarbonats. A la figura 3 es mostren els cromatogrames corresponents a la mostra Rib 07 i Rib 08. En aquests destaquen per

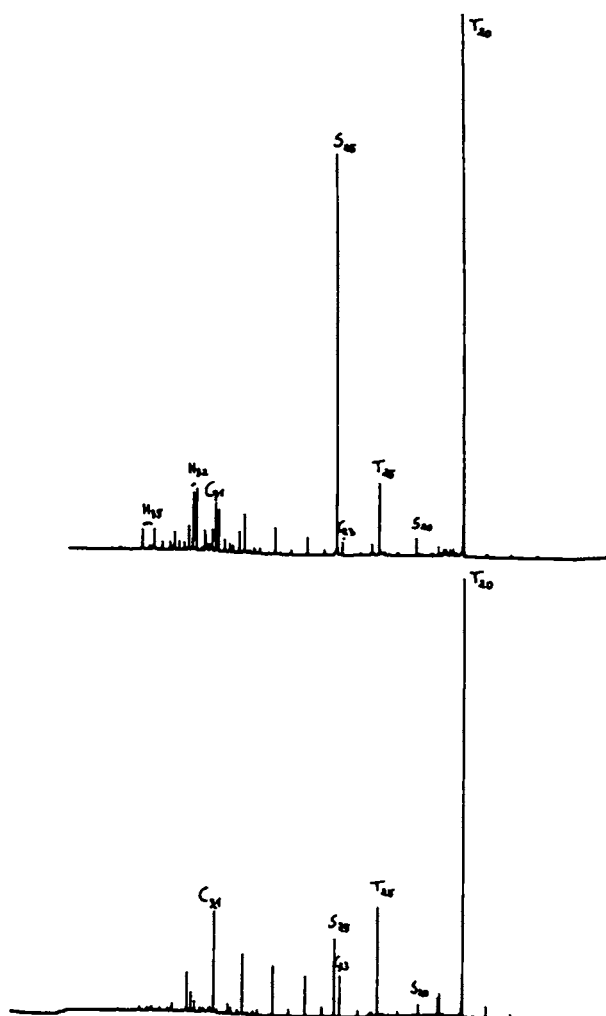


Figura 3. Cromatogrames de la fracció d'hidrocarburs alifàtics de les mostres Rib 07 (superior) i Rib 08 (inferior). C representa els alcans lineals, H els hopens, T els hidrocarburs altament ramificats i S els corresponents derivats tiofènics.

llur abundància uns hidrocarburs isoprenoides altament ramificats (C_{20} , estructura IV i C_{25} , estructura V). També s'hi troben una sèrie d'alquens que, d'acord amb llur espectre de masses, tenen una estructura isoprenoide del mateix tipus (C_{20} i C_{25}). Aquests són menys abundants a la mostra Rib 08. Els hidrocarburs lineals d'aquestes mostres comprenen una distribució d'homòlegs entre 14 i 35 àtoms de carboni, amb predomini dels de longitud de cadena senar i màxim a C_{31} . Així els índexs de preferència de carboni (IPC) són 8.4 a Rib 08 i 6.4 a Rib 07. La concentració total de *n*-alcans, 13 $\mu\text{g/g}$ a Rib 07 i 3 $\mu\text{g/g}$ a Rib 08, és paral·lela a la de matèria orgànica total, que es reflecteix en el percentatge de carboni (taula 1).

Els fragmentogrames de la figura 4 representen els ions m/z 85 i 183 que destaquen respectivament els alcans lineals i isoprenoides; hi sobresurten per llur abundància els isoprenoides altament ramificats. L'estudi del fragmentograma m/z 183 permet destacar l'abundància del fità, que contrasta amb la quasi absència de pristà donant lògicament unes relacions de pristà/fità molt inferiors a la unitat. En el mateix fragmentograma també apareixen alguns isoprenoides regulars (cap-cua) de C_{29} a C_{35} .

A les figures 5 i 6 es mostren els fragmentogrames corresponents als homòlegs C_{20} (m/z 280) i C_{25} (m/z 350) dels hidrocarburs altament ramificats amb una insaturació. Els espectres de masses d'aquests compostos es descriuen a les figures 6 i 7 del primer capítol.

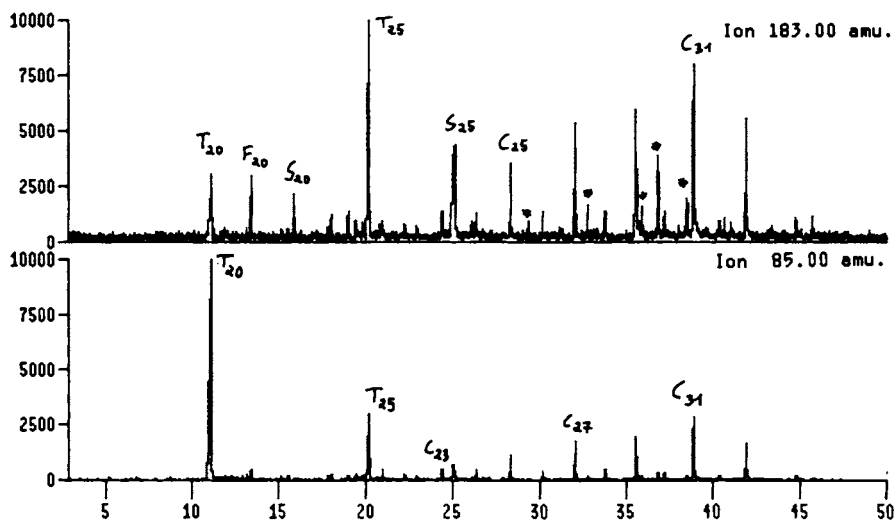
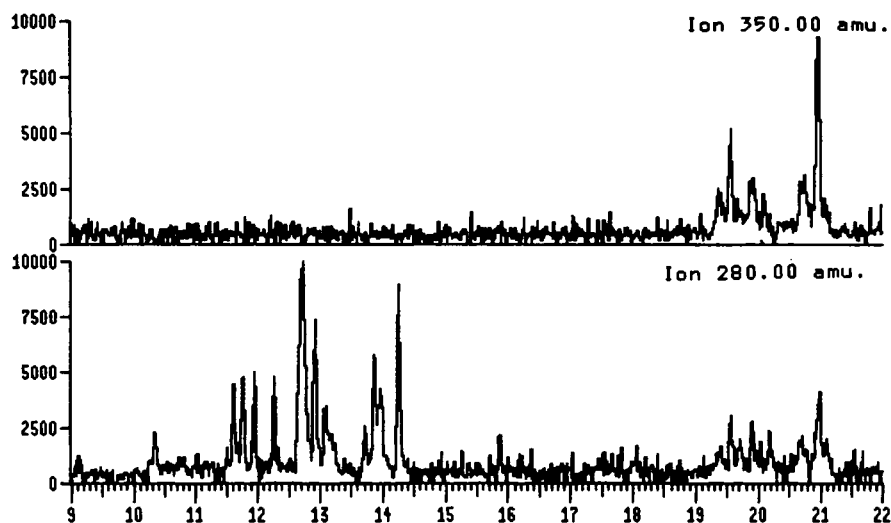


Figura 4. Fragmentogrames m/z 85 i 183, corresponents als hidrocarburs alifàtics lineals (C) i isoprenoides (F, fità; T, altament ramificats; S, llurs derivats tiofènics; * isoprenoides regulars).



Figures 5 i 6. Fragmentogrames dels hidrocarburs altament ramificats de 20 (m/z 280) i 25 (m/z 350) àtoms de carboni.

Compostos oxigenats. A les mostres estudiades de la conca de Ribesalbes no han estat identificats els cromans, en canvi els alcohols primaris s'han trobat, si bé en quantitats molt petites. Contràriament, i amb una abundància important, han estat trobat alcohols secundaris amb estructura ramificada. Una distribució representativa d'aquests alcanols es mostra als fragmentogrames de la figura 7.

Els aldehids presents en aquestes mostres són representats pel fragmentograma m/z 96 de la figura 8, en el qual apareixen homòlegs de C_{20} a C_{30} , amb predomini lleugerament parell i màxim a C_{24} .

Les metilcetones identificades presenten la mateixa distribució a les dues mostres. Aquesta comprèn els homòlegs de C_{15} a C_{35} , sense quasi predomini parell-senar i màxim a C_{28} (figura 8). A més de les metilcetones es troben altres cetones lineals, des de les etil fins a les pentilcetones. En tots els casos les distribucions tenen els mateixos homòlegs que les metilcetones i no hi ha quasi predomini parell-senar (vegeu fragmentogrames m/z 72, 86, 100, 114 de la figura 8). A més d'aquestes, a tots els fragmentogrames de la figura 8 apareixen unes cetones altament ramificades i abundants. Alguns espectres de masses d'aquestes cetones es mostren a la figura 21 del primer capítol.

Els cromatogrames de la figura 9 corresponen als àcids lineals. Les distribucions es caracteritzen pel predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell i màxim a C_{24} . A la mostra Rib 07 també han estat identifi-

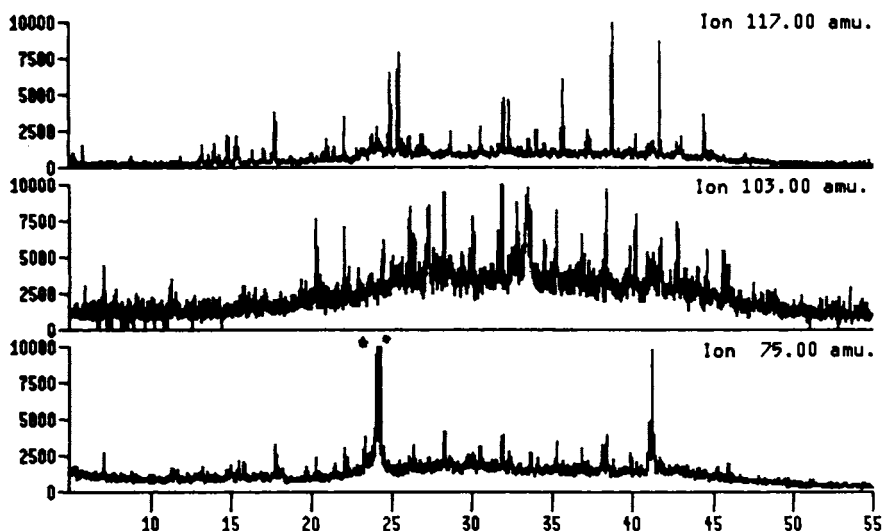


Figura 7. Fragmentograma corresponent als alcohols (m/z 75), 1-alcohols (m/z 103), 2-alcohols (m/z 117); marcats amb * es mostren alguns alcohols altament ramificats.

cats als àcids isoprenoides de 15 (àcid 3,7,11-trimetildodecanoic), 20 (fita-noic, XX) i 35 (XXII) àtoms de carboni. Aquests es mostren a la figura 10 mitjançant els fragmentogrames m/z 74 i 101 que destaquen, respectivament, els àcids lineals i isoprenoides. Finalment, també a la mateixa mostra Rib 07, han estat trobats l'àcid 2-metilhexadecanoic i els iso i anteiso derivats de l'àcid pentadecanoic.

Els hidroxiàcids només han estat identificats a la mostra Rib 07 i corresponen a la sèrie ω -1. La distribució d'homòlegs comprèn del C_{24} al C_{34} amb màxim a C_{26} - C_{28} i predomini de les cadenes amb nombre parell d'àtoms de carboni, tal com es mostra a la figura 11. El fragmentograma m/z 117 d'aquesta representa conjuntament els àcids lineals trimetilsilil derivats i els (ω -1)-hidroxiàcids; en canvi al fragmentograma m/z 204 apareixen destacats els (ω -1)-hidroxiàcids trimetilsilil derivats tant a la funció àcid com a la funció alcohol. No ha estat identificada cap altra sèrie d'hidroxiàcids. El fragmentograma m/z 132 apareix a la mateixa figura com a referència i correspon als àcids carboxílics trimetilsilil derivats.

Compostos sofrats. Ha estat identificat el 2-metil-5-pentadeciltiofè (C_{20} , i també els dos tiofens isoprenoides de cadena altament ramificada: 2-isobutil-4-[5'-(2',8'-dimetil)] tiofè (XXXIXa) i 2-isobutil-4-[6'-(3',9',13'-trimetiltetradecil)]tiofè (XXXIXb), els espectres, de masses dels quals es presenten a la figura 46 del primer capítol juntament amb altres tiofens no identificats.

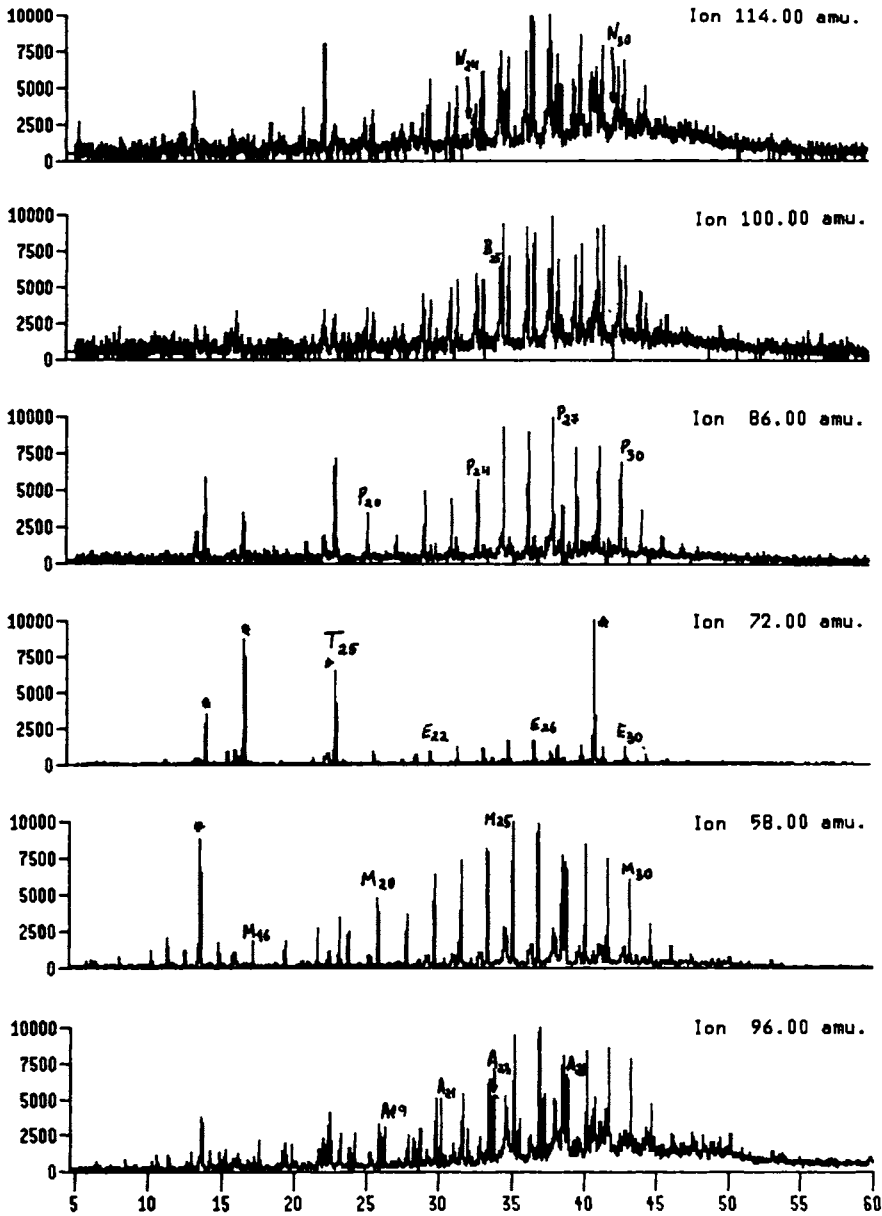


Figura 8. Fragmentogrames corresponent als aldehids (A, m/z 96), metil (M, m/z 58), etil (E, m/z 72), propil (P, m/z 86), butil (B, m/z 100) i pentilcetones (N, m/z 114). Marcades amb * les cetones ramificades, entre elles la isoprenoide altament ramificada (XV) de Rib 07.

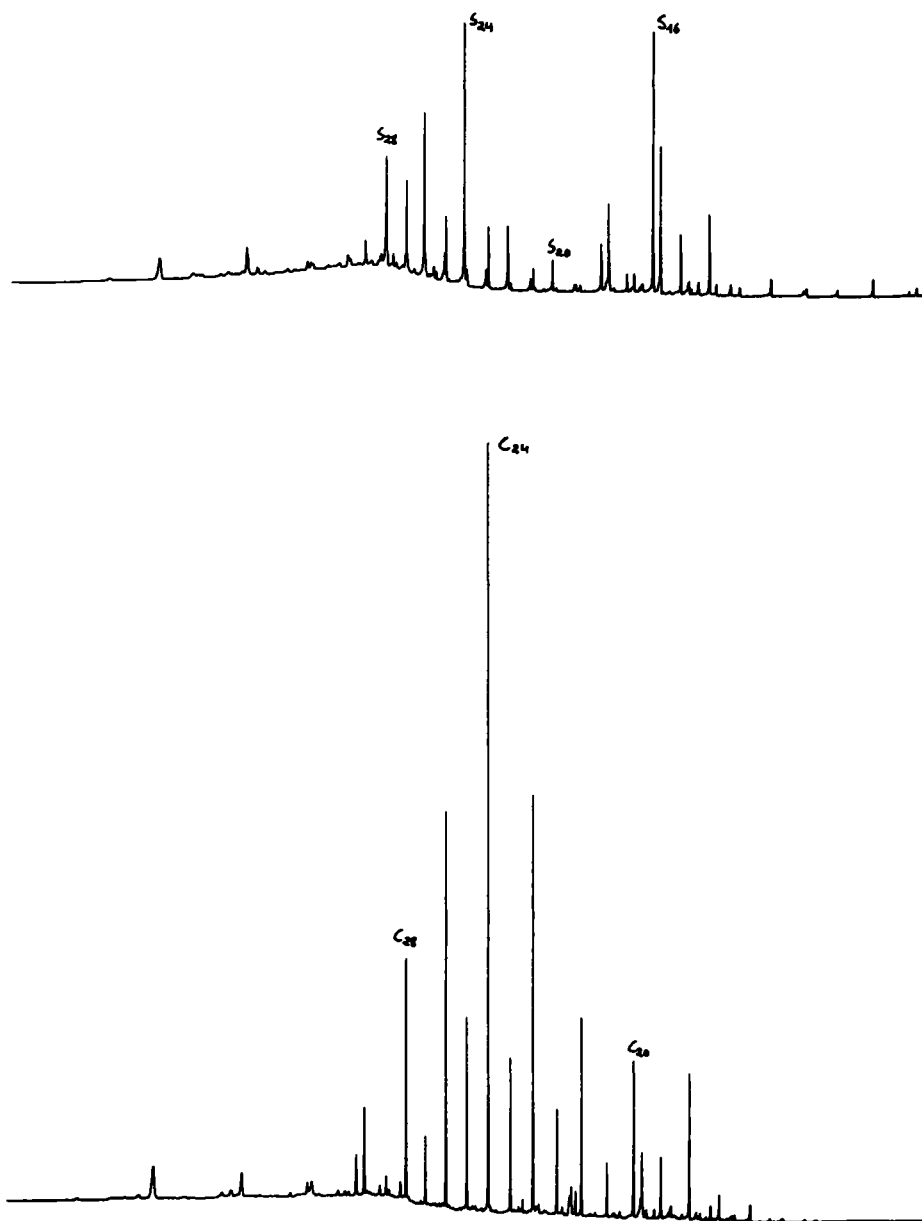


Figura 9. Cromatogrames de la fracció àcida de les mostres Rib 07 (superior) i Rib 08 (inferior).

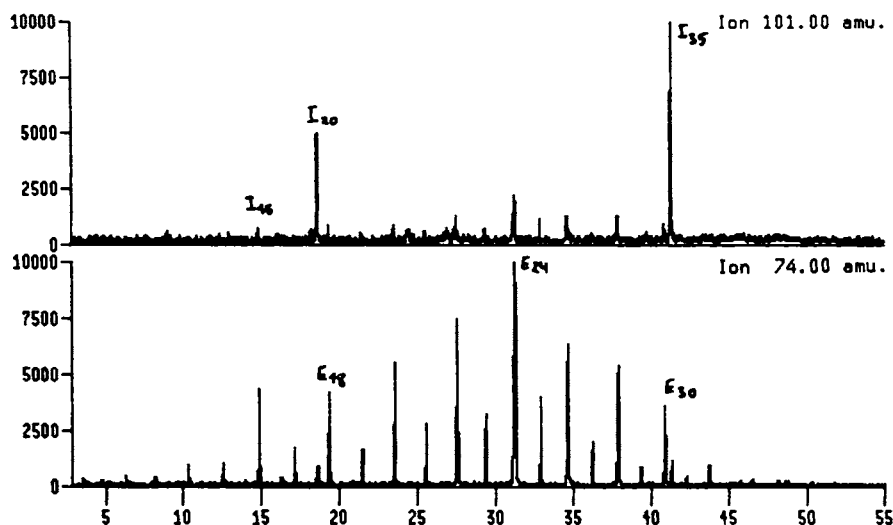


Figura 10. Fragmentogrames corresponent a m/z 74 i 101, on es destaquen respectivament els àcids lineals (E) i isoprenoides (I) de Rib 08.

Compostos cíclics

Esteroides. Els hidrocarburs d'estructura esterànica trobats en aquestes mostres són majoritàriament saturats i presenten distribucions d'homòlegs entre 27 i 29 àtoms de carboni (vegeu fragmentogrames m/z 217 de la figura 12), amb predomini dels estereoisòmers 5 α , 14 α , 17 α . També es troben com a compostos minoritaris els de la sèrie 5 β , 14 α , 17 α . A més d'aquests, els compostos insaturats estan representats pels 2-esterens (m/z 215, fig. 12). Els compostos esteroides amb funció oxigenada, apareixen juntament amb esterols C₂₇ i C₂₉, amb el doble enllaç en posició 5 i els corresponents homòlegs saturats. A la figura 13 es mostren els fragmentogrames corresponents a les estanones (m/z 231) amb abundància similar dels homòlegs C₂₇ i C₂₉, i les 4-metilestanones (m/z 245), amb un clar predomini dels homòlegs C₃₀ (m/z 428).

Hopanoides. Els compostos amb estructura hopànica, de manera similar als esteroides, són separats per cromatografia de columna en diferents grups funcionals. A la primera fracció apareixen els hopans, hopens i seco-E-hopans, a la segona els benzohopans i hopans sofrats, a la tercera els hopans aromàtics, a la quarta els hopanals i hopanones, els hopanols a la sisena i els àcids hopanoics a la setena (vegeu part experimental). D'acord amb aquest esquema, a la primera fracció han estat identificades

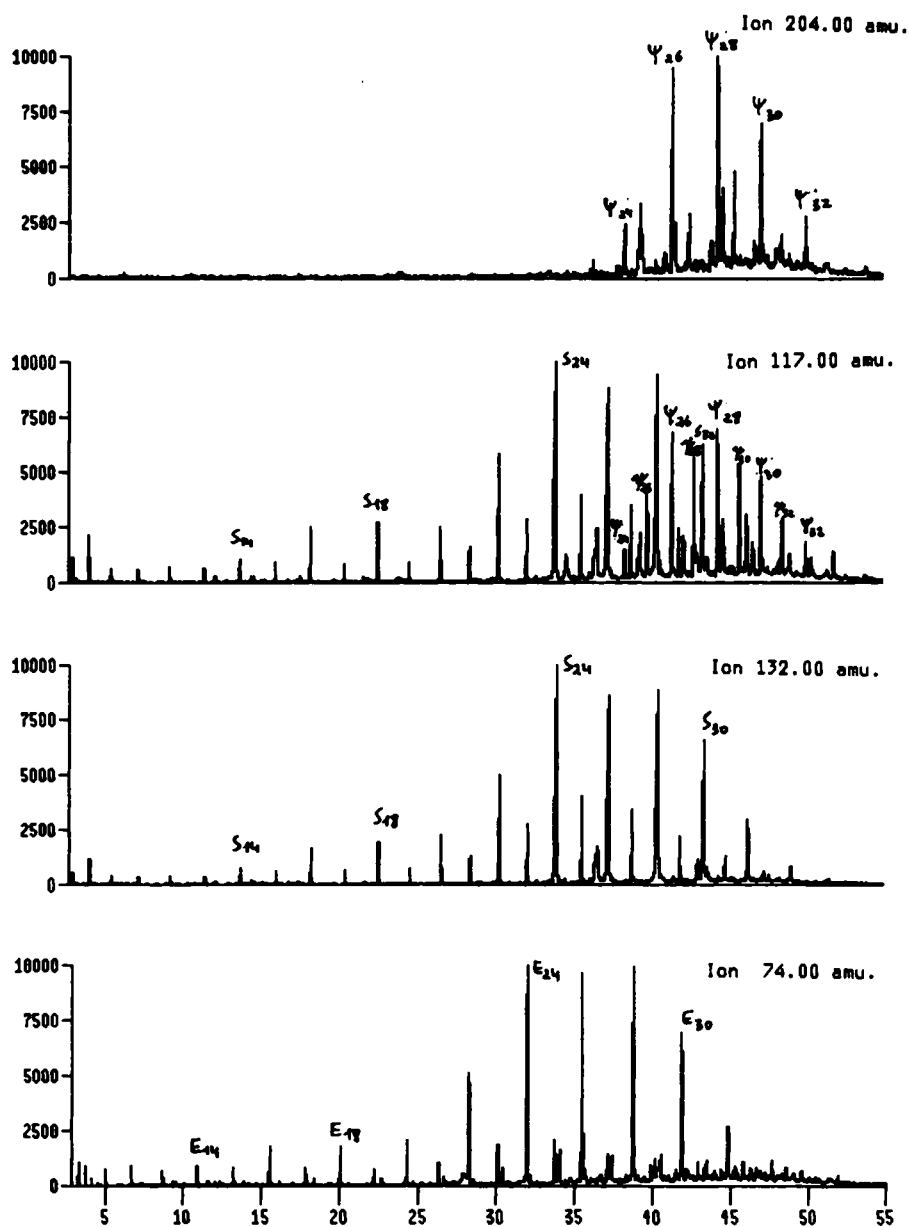


Figura 11. Fragmentogrames (m/z 74 i 132) corresponents als àcids lineals (E, metil i S trimetilsilil ester derivats) i m/z 117 i 204, que corresponen respectivament als (ω -1)-hidroxiàcids parcial (ψ) o totalment (Ψ) silil derivats de Rib 07.

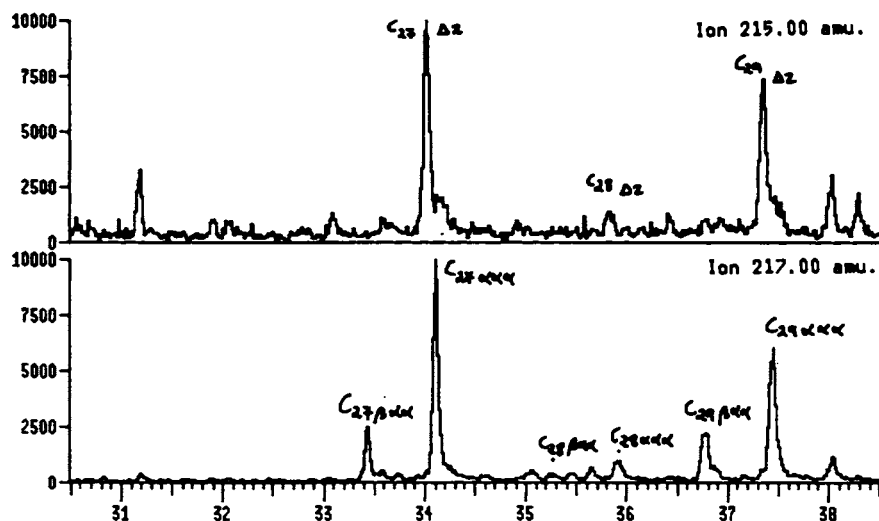


Figura 12. Fragmentogrames corresponents als esterans (m/z 217) i esterens (m/z 215) de Rib 07.

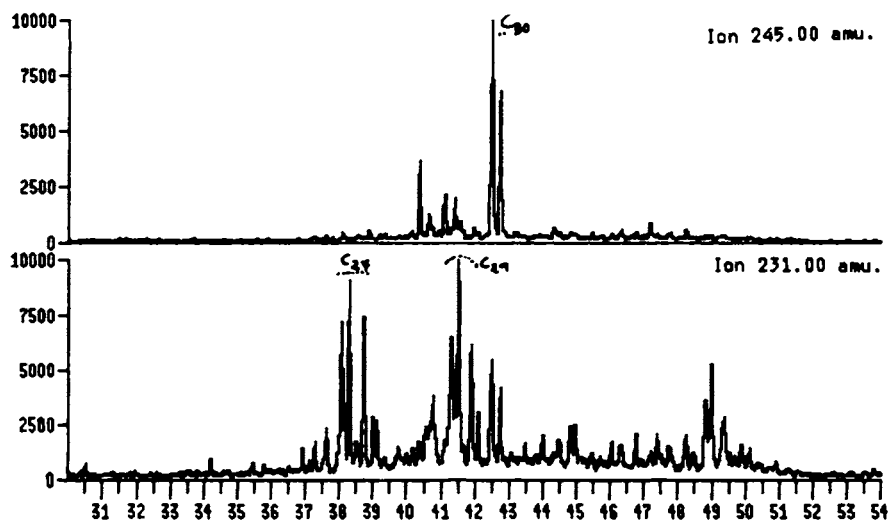


Figura 13. Fragmentogrames m/z 231 i 245 corresponents a estanones i 4-metilestanones de Rib 07.

(taula 2) distribucions de 17 β , 21 β -hopans i 17(21)-hopens (m/z 191). Aquests comprenen homòlegs entre 27 i 35 àtoms de carboni, amb màxims a C₃₂ i C₃₅, tal com es posa de manifest al fragmentograma m/z 231 (17(21)-hopens) de la figura 14. A més d'aquests, també es troben distribucions de 2-metilhopens, amb els mateixos màxims que els derivats desmetilats (m/z 381, figura 14). Finalment, sobre el perfil mostrat al fragmentograma m/z 191 també es poden trobar els seco-E-hopans de 24, 25 i 26 àtoms de carbo-

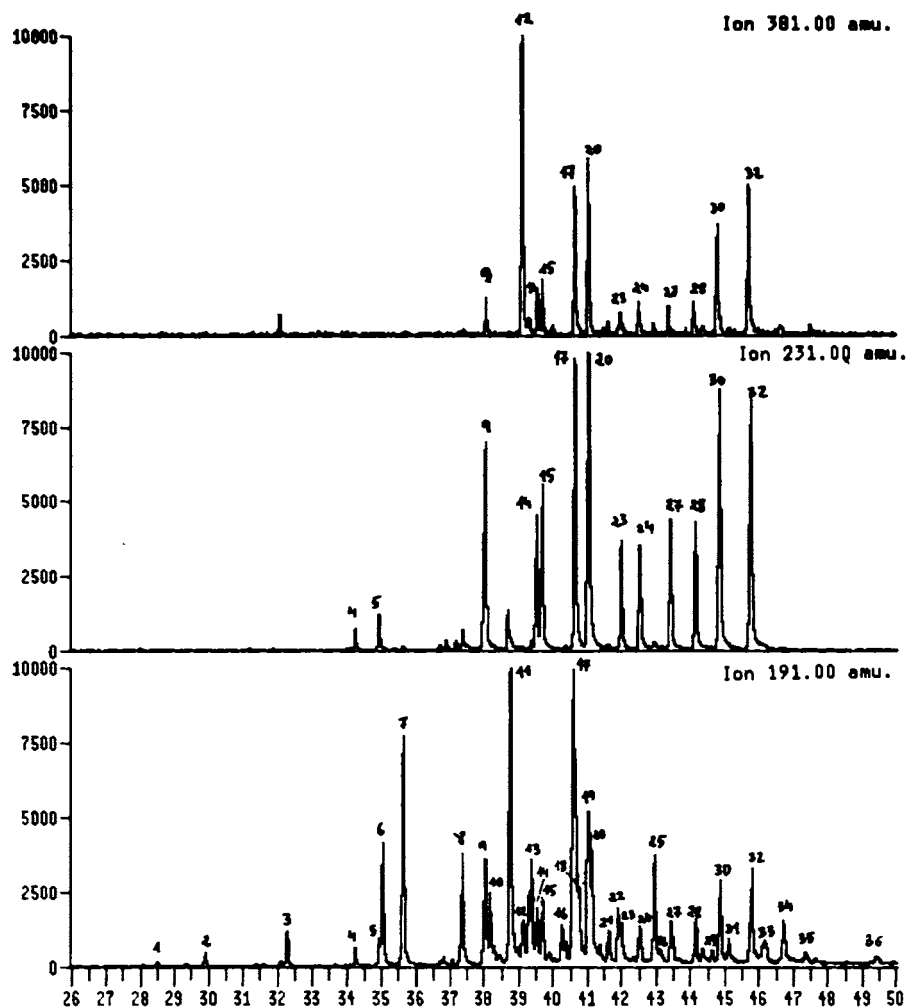


Figura 14. Fragmentogrames m/z 191, 231 i 381 corresponents als hopans, hopens i metilhopens de Rib 07.

Taula 2.

-
- 1) 1,2,3,4,23,24-hexaquisnorhopà
 - 2) 2,3,4,23,24-pentaquisnorhopà
 - 3) 3,4,23,24-tetraquisnorhopà
 - 4) 22,29,30-trisnor-13(18)-neohopè
 - 5) 22,29,30-trisnor-17(21)-hopè
 - 6) 22,29,30-17 α (H)-trisnorhopà
 - 7) 22,29,30-17 β (H)-trisnorhopà
 - 8) 30-17 α (H), 21 β (H)-norhopà
 - 9) 17(21)-hopè + 2-metil-17(21)-hopè
 - 10) 30-17 β (H), 21 α (H)-norhopà
 - 11) 17 α (H), 21 β (H)-hopà
 - 12) metilhopè
 - 13) 30-17 β (H), 21 β (H)-norhopà
 - 14) 17(21)-homohopè + 2-metil-17(21)-homohopè
 - 15) 17(21)-homohopè + 2-metil-17(21)-homohopè
 - 16) 2-gammacerè
 - 17) 17(21)-bishomohopè + 2-metil-17(21)-bishomohopè + 17 α (H), 21 β (H)-homohopà
 - 18) gammacerà
 - 19) 17(21)-bishomohopè + 17 β (H), 21 β (H)-homohopà
 - 20) 2-metil-17(21)-bishomohopè
 - 21) 17 α (H), 21 β (H)-bishomohopà
 - 22) 17 α (H), 21 β (H)-bishomohopà
 - 23) 17(21)-trishomohopè + 2-metil-17(21)-trishomohopè
 - 24) 17(21)-trishomohopè + 2-metil-17(21)-trishomohopè
 - 25) 17 β (H), 21 β (H)-homohopà
 - 26) 17 α (H), 21 β (H)-trishomohopà
 - 27) 17 α (H), 21 β (H)-trishomohopà + 17(21)-tetrahomohopè + 2-metil-17(21)-tetrahomohopè
 - 28) 17(21)-tetrahomohopè + 2-metil-17(21)-tetrahomohopè
 - 29) 17 α (H), 21 β (H)-tetrahomohopà
 - 30) 17(21)-pentahomohopè + 2-metil-17(21)-pentahomohopè
 - 31) 17 α (H), 21 β (H)-tetrahomohopà
 - 32) 17(21)-pentahomohopè + 2-metil-17(21)-pentahomohopè
 - 33) 17 α (H), 21 β (H)-pentahomohopà
 - 34) 17 α (H), 21 β (H)-pentahomohopà
 - 35) 17 β (H), 21 α (H)-pentahomohopà
 - 36) 17 β (H), 21 β (H)-pentahomohopà
-

ni. Paral·lelament, a la segona fracció s'ha trobat una distribució C_{32} – C_{35} benzohopans (m/z 191, figura 17) que presenta un perfil semblant al dels hopens descrits anteriorment.

Entre els compostos hopanoides funcionalitzats han estat identificats els hopanols de 27, 30, 31 i 32 àtoms de carboni. A la quarta fracció han estat identificats l'homohopanal i el bishomohopanal. A més d'aquests, han estat trobades hopanones, concretament C_{31} , C_{32} i C_{33} etil i propilhopanilcetones. També han estat identificades les metilhopanilcetones de C_{27} a C_{35} àtoms de carboni de la sèrie $\beta\beta$, i també de les sèries $\alpha\beta$ i $\beta\alpha$. A la figura 15 es mostren els fragmentogrames corresponents a les diferents hopanones i hopanals (m/z 191). A causa de la complexitat de la mescla, es mostren en aquesta figura els fragmentogrames dels ions corresponents als trencaments de les cadenes laterals. A tall d'exemple, al fragment m/z 261 es destaquen els compostos d'estructura hopanoide de 34 àtoms de carboni; el compost amb el temps de retenció més gran correspon al que té el grup carbonil en posició C-33 (metilhopanilcetona) i pertany a la sèrie $\beta\beta$; a temps de retenció inferiors hi ha les restants sèries: $\beta\alpha$ i $\alpha\beta$. A la figura 16 es mostren els fragmentogrames corresponents als àcids hopanoics que es troben en les tres configuracions $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ amb màxim a C_{32} .

Finalment, també han estat trobats els hopanoides sofrats (figura 17); aquests es representen en el fragmentograma m/z 191 que correspon a una mescla complexa d'hopatofens amb fort predomini dels de 35 àtoms de carboni. Els isòmers de la sèrie $17\alpha,21\beta(H)$ són majoritaris, encara que també s'hi troben compostos de les sèries $17\beta,21\alpha(H)$ i $17\beta,21\beta(H)$. Per a cadascun d'aquests estereoisòmers es troben dos isòmers posicionals, els 2-hopaniltiofens (m/z 97) i els 5-metil-2-hopaniltiofens (m/z 111).

Altres triterpenoides. L'únic que s'ha identificat és el gammacerà i gammacerè, tal com es mostra al fragmentograma m/z 191 de la figura 14. No hi han estat identificats oleanoides, ursanoides ni lupanoides.

APORTACIONS PREDOMINANTS

L'aspecte més significatiu de l'antic llac de Ribesalbes és l'elevadíssima producció algal que es veu reflectida en el predomini dels isoprenoides altament ramificats a la fracció alifàtica. Aquests compostos foren identificats en primer lloc per Rowland *et al.*, (1985) a l'*Enteromorfa prolifera*. No obstant això, l'assignació d'aquests compostos a algues macròfites és fortament qüestionada (Nichols *et al.*, 1988). Així han estat trobats alguns isòmers en algues diatomees provinents d'un llac de l'Antàrtic (Nichols *et al.*, 1988). Malgrat que sembla probable que aquests isoprenoides provin-

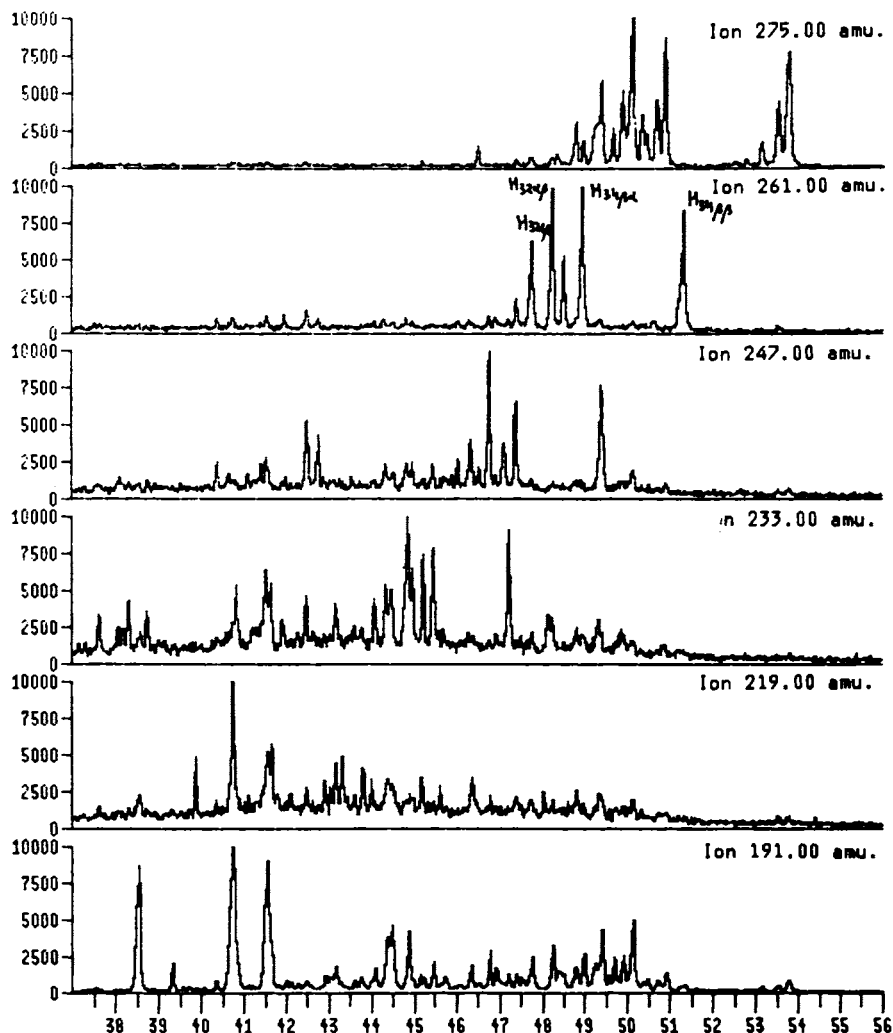


Figura 15. Fragmentogrames m/z 191, 275, 261, 247, 233 i 219 corresponents a les hopanones, C_{35} , C_{34} , C_{33} , C_{32} i C_{31} de Rib 07.

guin d'algues, llur distribució és tan àmpliament difosa (Robson i Rowland, 1986) que tot fa pensar que encara s'és lluny d'haver-se'n precisat l'origen biològic concret.

La gran quantitat d'alginita trobada en aquestes mostres concorda amb la singularitat de la fracció d'hidrocarburs alifàtics. D'altra banda, a la

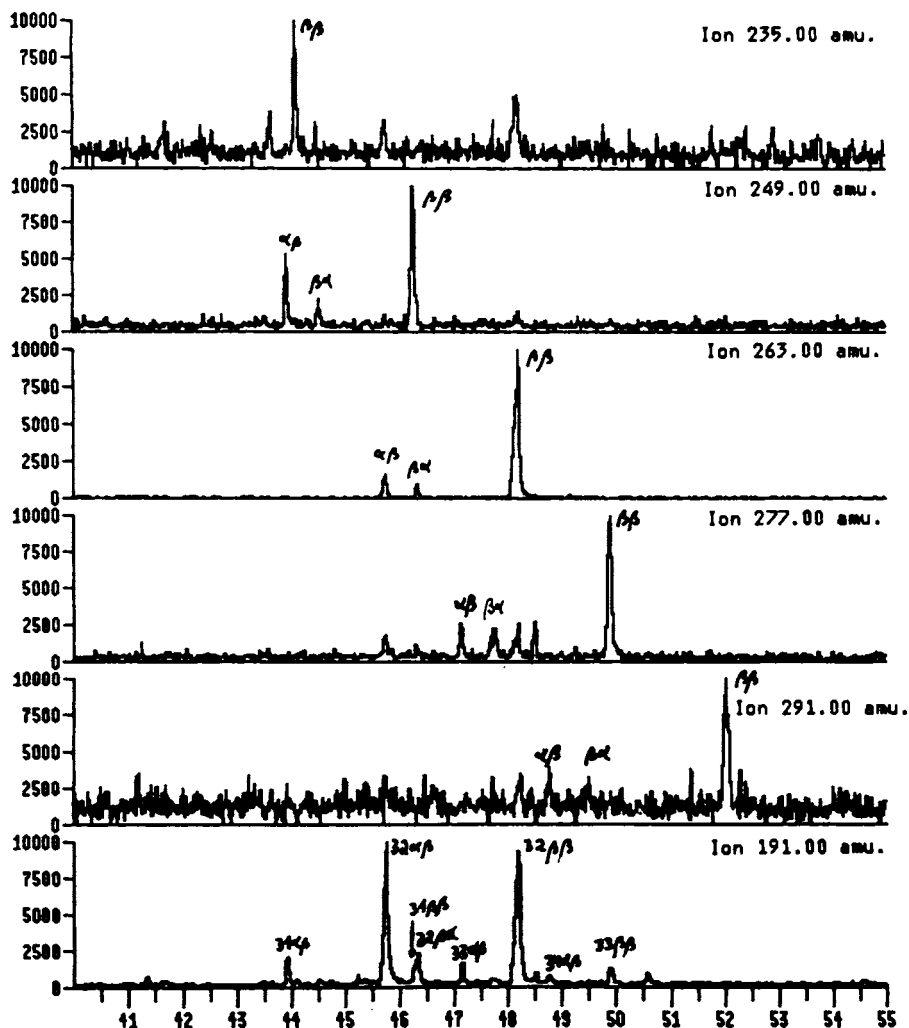


Figura 16. Fragmentogrames m/z 191, 291, 277, 263, 249 i 235 corresponents als àcids hopanoics, C_{34} , C_{33} , C_{32} , C_{31} i C_{30} .

fracció de cetones i a la fracció de compostos sofrats també es troben isoprenoides que semblen tenir un origen comú (vegeu figura 18). La importància de les aportacions algals també es manifesta en la gran quantitat de compostos amb estructura esteroïdal: esterols, estanols, estanones i 4-metilestanones (Volkman, 1986; de Leeuw i Bass, 1986).

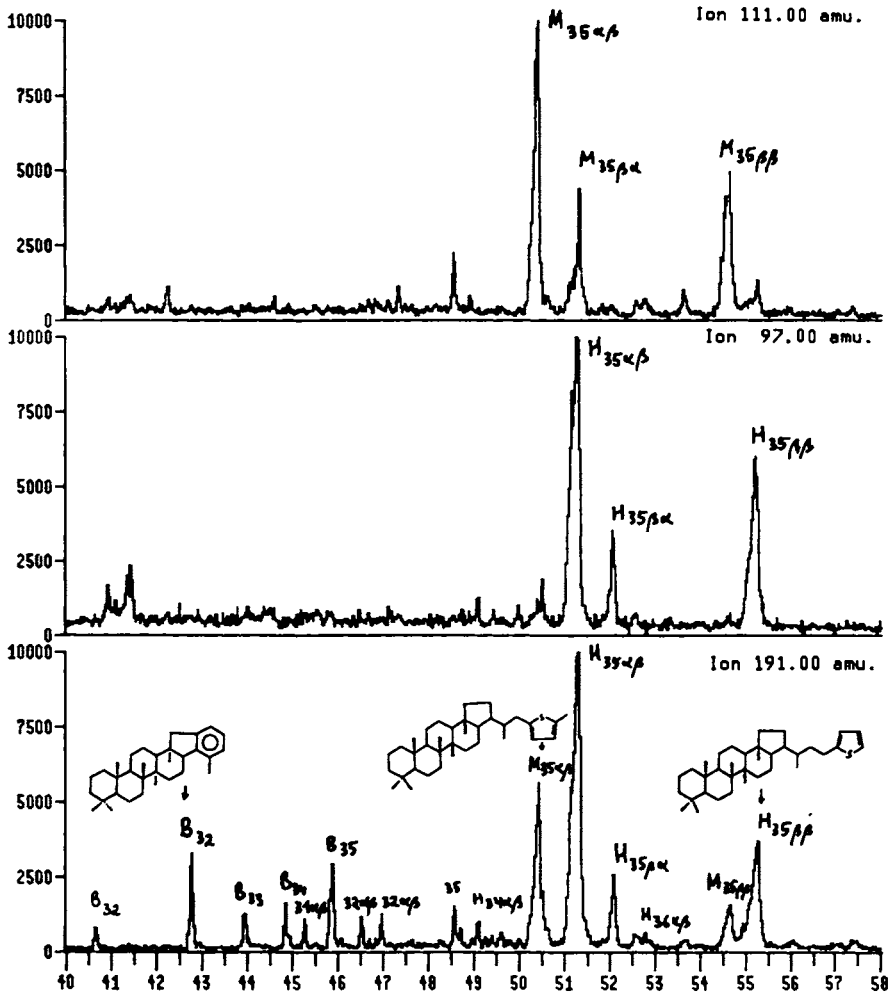


Figura 17. Fragmentograma de benzohopans (B) i hopatofens a m/z 191 i dels 2-hopaniltiofens (H, m/z 97) i 5-metil-2-hopaniltiofens (M, m/z 111) de Rib 07.

Les aportacions bacterianes són tant o més significatives que les al·gals. En aquest sentit, la proporció hopans/esterans és >20 . Tal com ja ha estat descrit al primer capítol, els compostos d'estructura hopànica són produïts fonamentalment per bacteris, mentre que els d'estructura esterànica provenen d'organismes eucariotes (algues o plantes superiors). El gran predomini de compostos hopànics és, per tant, indicatiu de la importància de les aportacions bacterianes.

Una part de les aportacions bacterianes són de tipus òxic, concretament els (ω -1)-hidroxiàcids (Miura i Fulco, 1975; Matsumoto *et al.*, 1988). Aquets s'han pogut originar a la fase òxica de la columna d'aigua del llac, tal com ho prova l'existència de metilhopans que són indicadors de bacteris d'interfase òxic-anòxic (metilòtrofs) (McEvoy i Giger, 1986), o també, la presència de metilcetones sense predomini parell-senar que podrien venir de l'oxidació d'alcans retreballats per bacteris (Grimalt *et al.*, 1989).

Les altres aportacions bacterianes detectades al llac són produïdes en condicions reductores: els hopans, seco-E-hopans i hopens, així com els derivats sofrats identificats. L'existència de 2-metilhopans és específica de cianobacteris (Zundel i Rohmer, 1985 a i b) o dels bacteris metilòtrofs indicats anteriorment (Bisseret *et al.*, 1985; Zundel i Rohmer, 1985 a i b). Aquests darrers podrien ser els responsables d'una part important dels lípids bacterians trobats.

AMBIENT DEPOSICIONAL

Un tret important d'aquests compostos lipídics és la composició dels hopans i hopens de C_{27} a C_{35} , amb màxims a C_{32} i C_{35} . La similitud entre ambdues distribucions suggereix que els hopans provenen de la reducció dels hop-17(21)-ens, però l'origen d'aquestes sèries d'hopens no és clar. McEvoy (1983) suggereix que els precursors estan units per enllaços èter al querogen, que s'alliberen durant la catagènesi, però aquest no és el cas de les mostres estudiades, ja que els correspon una maduració tèrmica molt baixa. Distribucions semblants han estat trobades a sediments de Solar Lake (Boon *et al.*, 1983) i sediments de la conca evaporítica Messiniana dels Apenins (ten Haven, 1986) en els crus de petroli de Rozel Point (Sinninghe Damsté *et al.*, 1986), Amposta (Albaigés *et al.*, 1986), La Felicidad (Connan *et al.*, 1986) i Jiangnan (Fu Jiamo *et al.*, 1986), tots ells amb un reconegut origen carbonato-evaporític. Aquest paral·lisme concorda amb la identificació dels benzohopans que presenten una distribució d'homòlegs paral·lela a la dels hopens, i són generalment atribuïts a ambients o bé molt reductors o altament carbonatats, com és el cas de les mostres analitzades. Finalment, la presència de gammacerà representa una altra característica indicativa de condicions de sedimentació evaporítica (ten Haven, 1986).

En aquest sentit, un altre aspecte que cal destacar és l'existència d'una relació pristà/fità molt inferior a la unitat. Tradicionalment s'ha considerat que la clorofil·la és el precursor d'aquests isoprenoides, però resultats recents han mostrat la possibilitat d'altres hipòtesis (ten Haven, 1986). Kaplan i Baedeker (1970) i Nissenbaum *et al.*, (1972) suggeriren que el fità

podria provenir del fosfatidilglicerofosfat. Aquest fosfolípid és unit per un enllaç èter a les cadenes alquíliques dels bacteris halofílics. El trencament d'aquest enllaç incrementaria la proporció de fità i explicaria els valors tan baixos de la raó pristà/fità en sediments antics d'ambients salins (Albaigés i Torradas, 1974; Hall i Douglas, 1983; Albaigés *et al.*, 1986). Per tant, en aquest cas la raó pristà/fità pot ésser indicativa de sistemes deposicionals hipersalins. A més d'això, a la conca de Ribesalbes, les condicions de sedimentació fortament reductores del llac són clares i es manifesten en un elevat grau de preservació de compostos amb dobles enllaços o grups funcionals de poca estabilitat en medi oxidant: hopens, hopanols, hopanals, hopatiofens majoritàriament de la sèrie $\beta\beta$; esterols i estanols, així com els aldehids i alcohols lineals.

En condicions anòxiques, un dels processos habituals d'obtenció d'energia és la reducció de sulfats, que duen a terme els bacteris sulfatoreductors. En absència de metalls pesants les espècies de sobre reduïdes poden combinar-se amb els compostos lipídics sedimentaris. Així, a la conca de Ribesalbes es troben distribucions d'hopatiofens (LXXXI i LXXXII) que coincideixen amb la distribució dels hopens a partir dels quals poden haver-se originat. A més d'aquests, també es troben tiofens altament ramificats (XXXIX a i b) que molt probablement provenen de compostos d'estructura semblant als hidrocarburs trobats a la primera fracció (IV i V).

PROCESSOS DE DIAGÈNESI

Els compostos identificats a la conca de Ribesalbes, a més de permetre el reconeixement de les aportacions majoritàries i llurs característiques deposicionals, també permeten d'il·lustrar alguns processos de transformació de la matèria orgànica propis dels primers estadis de diagènesi en ambients hipersalins.

En aquest sentit, la gran abundància de compostos isoprenoides altament ramificats, tant hidrocarburs com derivats amb funcions oxigenades i sofrades, fa que sigui particularment interessant el plantejament de llurs transformacions més probables, encara que sigui a títol indicatiu. Així a l'esquema de la figura 18 es mostren les vies diagenètiques d'aquests compostos. Llur precursor és desconegut, si bé probablement es tracti de compostos poliènics o polienols (A) de 25 àtoms de carboni d'estructura isoprenoide altament ramificada. En aquest sentit, tal com ja s'ha indicat anteriorment, a les mostres estudiades de Ribesalbes s'han trobat diversos hidrocarburs isoprenoides insaturats amb aquesta estructura (B).

Així cal plantejar els processos de reducció (1) del precursor o precursors, que a través dels derivats amb una insaturació acaben donant l'alca

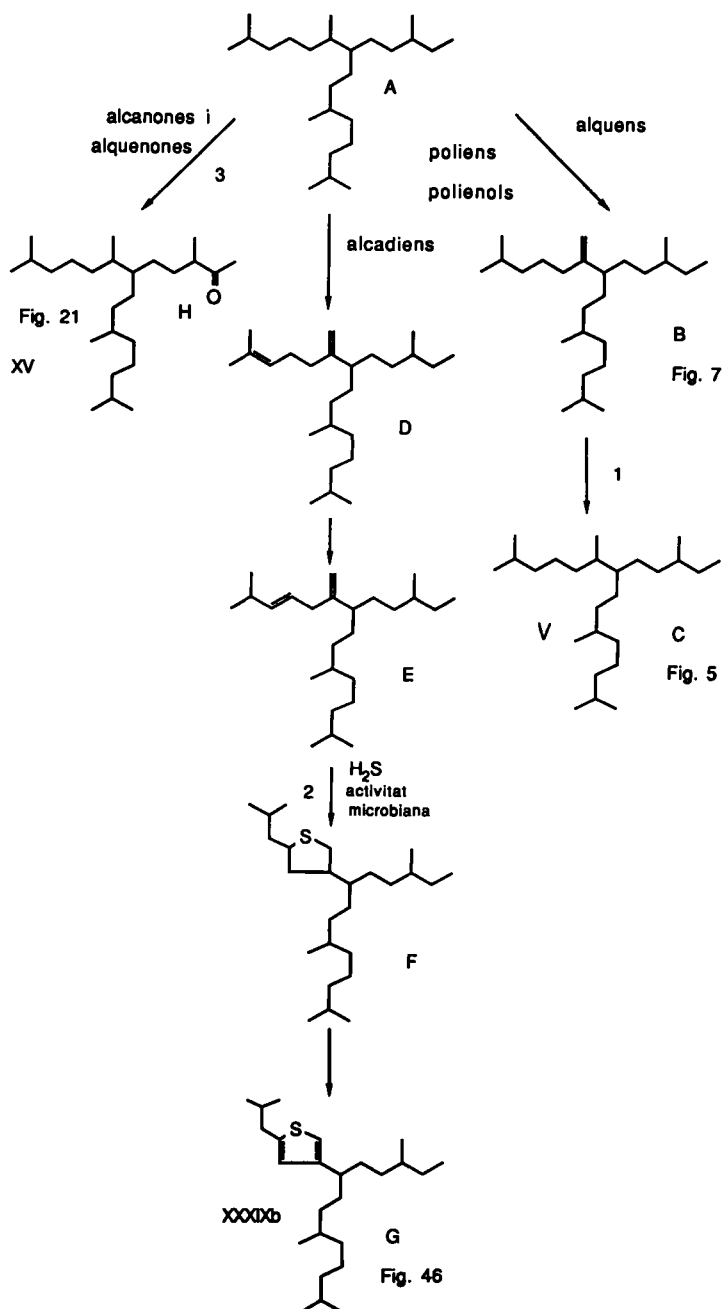


Figura 18. Processos diagenètics dels compostos isoprenoides altament ramificats.

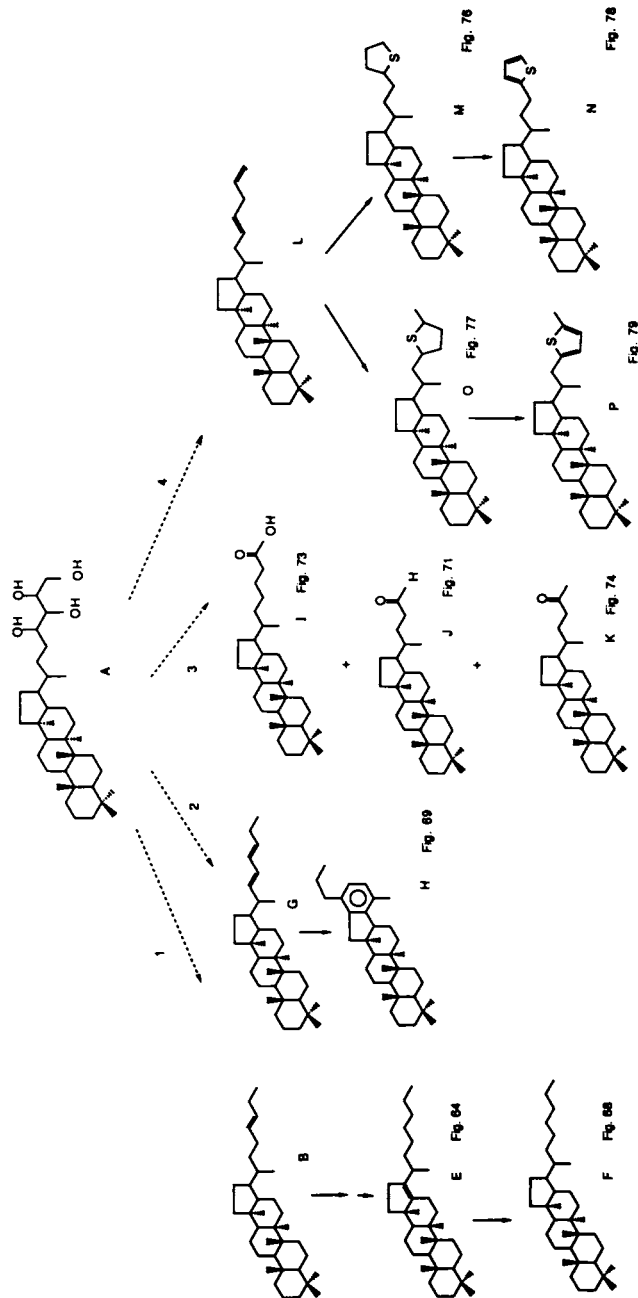


Figura 19. Processos diagenètics dels hopanoides hidrocarbonats, oxigenats i sofretrats.

(C). D'altra banda es troben els processos d'oxidació (3), la major part dels quals mediatitzats per l'acció bacteriana, que donen lloc a cetones (H). Finalment, l'àcid sulfhídric provinent de l'acció bacteriana dels sulfatoreductors, pot addicionar-se als dobles enllaços. Aquest mecanisme condueix en primer lloc a la formació de tiolans (F), que poden actuar de precursors dels tiofens (G) identificats a les mostres estudiades.

Altres processos de diagènesi que es poden estudiar a les mostres de Ribesalbes són els dels compostos hopanoides. Tal com es mostra a la figura 19, a partir de l'hopatetrol o d'altres hopanoides amb un nombre de carbonis igual o superior a 35 es poden produir les transformacions següents: 1) deshidratació i formació d'hopens. La insaturació roman situada en primer lloc a la cadena lateral però posteriorment migra fins a la posició més estable 17(21)(E) (ten Haven, 1986). Si el medi és prou reductor, acaben donant lloc als corresponents hopans (F). 2) Aquests mateixos hopens, per ciclació i aromatització, poden transformar-se en benzohopans (H) (Hussler *et al.*, 1984). 3) Ara bé, en medi òxic es pot produir l'oxidació de l'hopatetrol, tot generant les corresponents hopanones (I) i hopanals (J), o bé trencar-se per a produir àcids hopanoics (K). 4) Finalment, si en el medi hi ha bacteris sulfatoreductors, l'àcid sulfhídric generat pot addicionar-se als hopens i donar lloc als hopanil (M) i metilhopanil (O) tiolans, que poden transformar-se en els corresponents derivats tiofènics (N i P) (Sinninghe Damsté, 1988).

CONCA DE LIBROS

DESCRIPCIÓ GEOLÒGICA

La successió lacustre dels voltants de les mines de sofre de Libros es localitza a la zona meridional de la fossa de Terol (fig. 1). La seqüència de la qual provenen les mostres estudiades correspon al Miocè superior, en concret al Tortonià, i es va originar fa uns 10 milions d'anys. La superfície del llac devia tenir més de 30 Km² i l'extensió de l'àrea font degué arribar als 2500 Km² (Anadón *et al.*, 1989).

Les aigües del llac contenien quantitats importants d'hidrogenocarbonat i sobretot de sulfat, l'únic catió important era el calci, tot donant lloc a unes concentracions de sulfat de calci de fins a 2 g/l (Anadón *et al.*, 1988a).

La conca lacustre és formada per les següents unitats (figura 2): A) unitat detrítica inferior, que consisteix en més de 150 m de conglomerats al·luvials, gresos i limolites, on la part superior fou originada en un am-

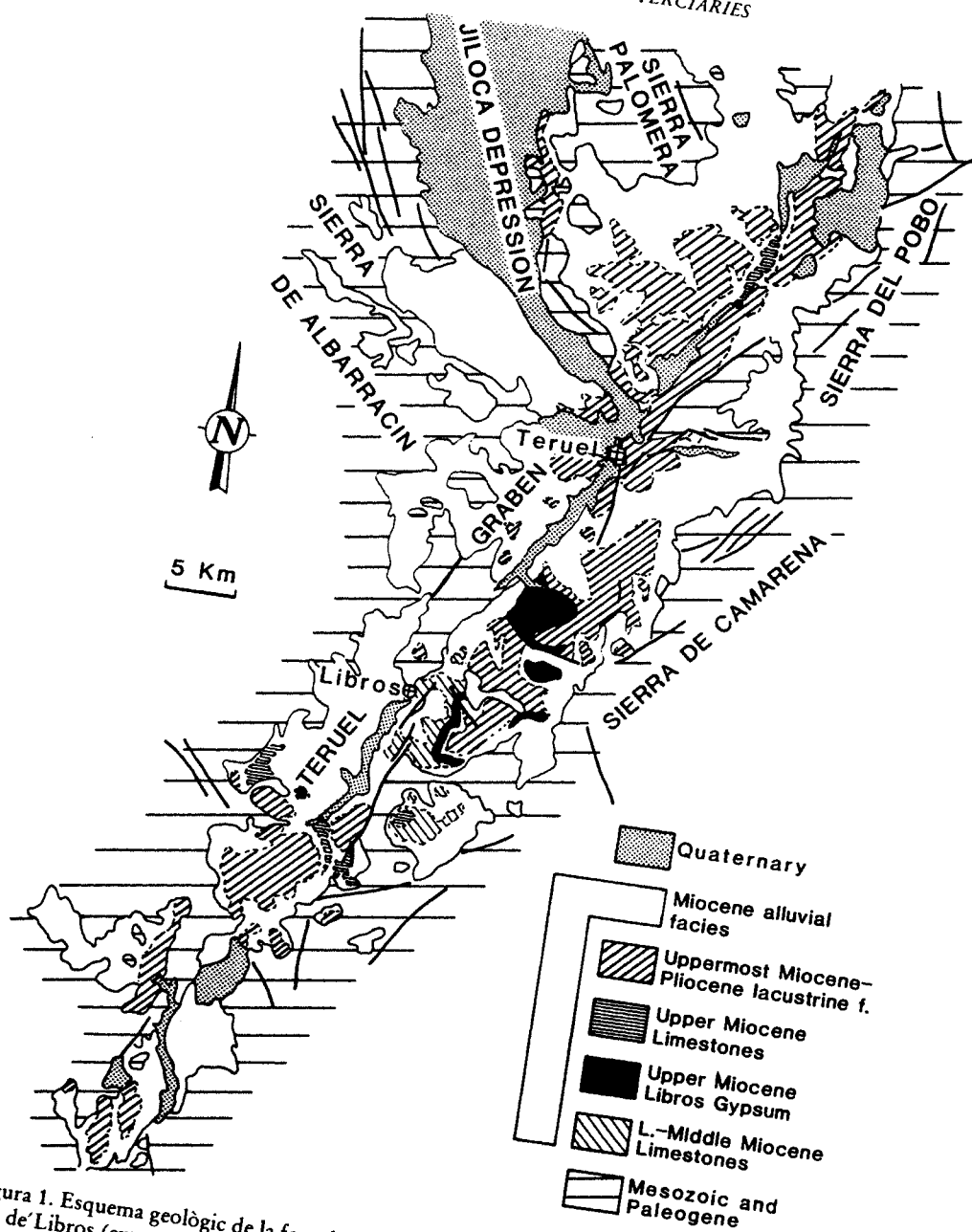


Figura 1. Esquema geològic de la fosa de Terol del Neogen, on es mostra la situació dels guixos de Libros (extret d'Anadón *et al.*, 1989).

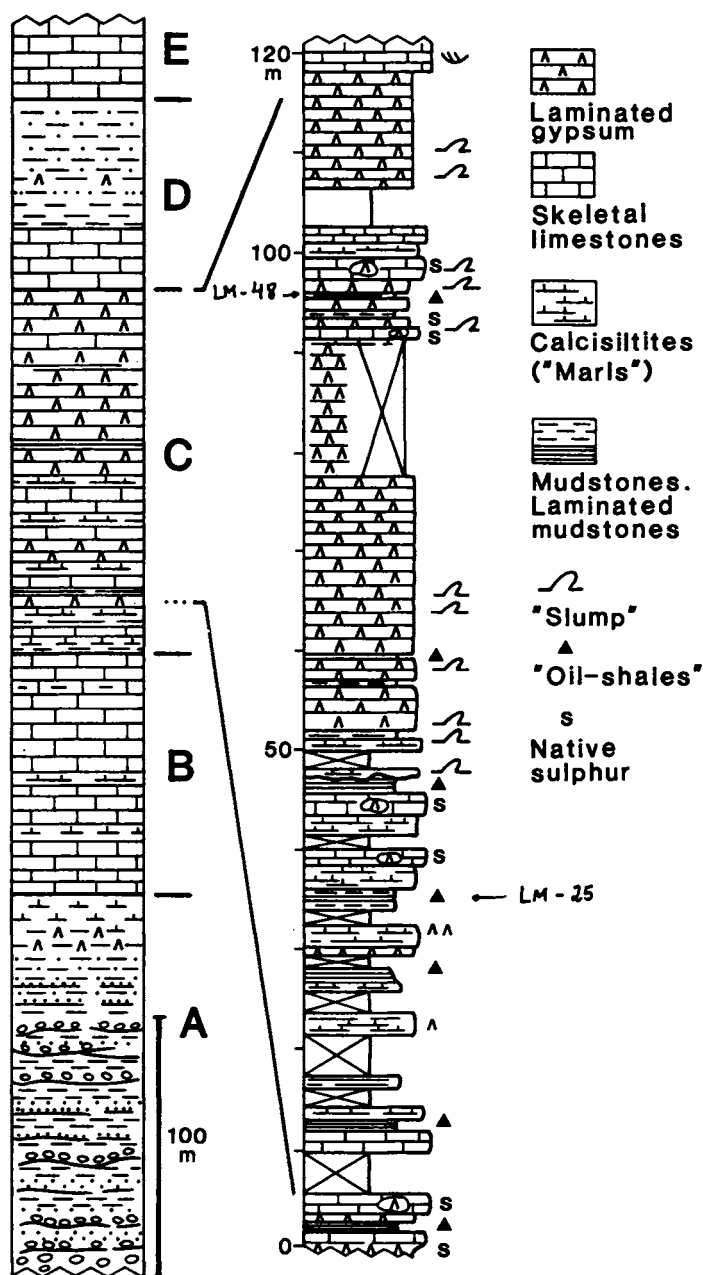


Figura 2. Esquema estratigràfic de la fossa de Terol amb les diferents unitats lacustres de la conca, i també amb la situació de les mostres estudiades (extret d'Anadón *et al.*, 1989).

bient lacustre d'aigües somes. B) Unitat de calcàries alternades amb margues, corresponent a una fàcies lacustre oberta (65 m), que s'omplí amb aigües dolces. C) Unitat de guixos de la mina de Libros; la part inferior (50 m) és formada majoritàriament per calcàries i limolites alternades amb capes de guix, la part superior de la seqüència (70 m) en canvi és constituïda per guixos laminats intercalats amb calcàries i limolites. Les capes de limolites són riques en matèria orgànica i contenen quantitats importants de diatomees i espícules d'esponges, i també restes d'animals i fulles ben preservades, que indiquen aigües alcalines i dolces. L'abundant presència de guix s'originà per la precipitació de sulfat de calci provinent dels guixos del Triàsic (Keuper) de l'àrea font. Intercalats amb aquests sediments apareixen vetes fines o nòduls de sofre natiu. D) Unitat detrítica superior (50 m), formada fonamentalment per calcàries esquelètics, que se suposen originades per una fase lacustre d'aigües somes recoberta per diposits al·luvials. E) La darrera unitat són les calcàries de Santa Bàrbara (50 m), corresponents també a aigües somes.

Les mostres estudiades són de la unitat C formades per la fàcies de llac més profund amb un fons anòxic. La litologia de les mostres LM-25 i LM-48 correspon a uns nivells bituminosos d'argiles laminades lleugerament carbonatades.

ANÀLISI DE LA MATÈRIA ORGÀNICA

L'anàlisi elemental corresponent a les mostres seleccionades es presenta a la taula 1. El contingut de carboni orgànic és dels més baixos de les conques lacustres estudiades, encara que prou important en termes d'acumulació de matèria orgànica. La mostra LM-48, tal com correspon a la seva major quantitat de carboni, conté molta més quantitat de lípids que la LM-25.

Taula 1.

Mostra	% C	% S	% N
LM-25	1,0	0,19	0,10
LM-48	2,1	0,89	0,11

L'estudi petrogràfic de la mostra LM-48 presenta restes de fusta alterades. La importància de les aportacions terrestres també s'ha posat de manifest a partir de l'estudi dels productes de piròlisi del querogen per cromatografia de gasos (Anadón *et al.*, 1988a).

ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ LIPÍDICA

Compostos acíclics

Compostos hidrocarbonats. A la figura 3 es presenten els cromatogrames corresponents a les mostres LM-25 i LM-48. En aquests destaca el

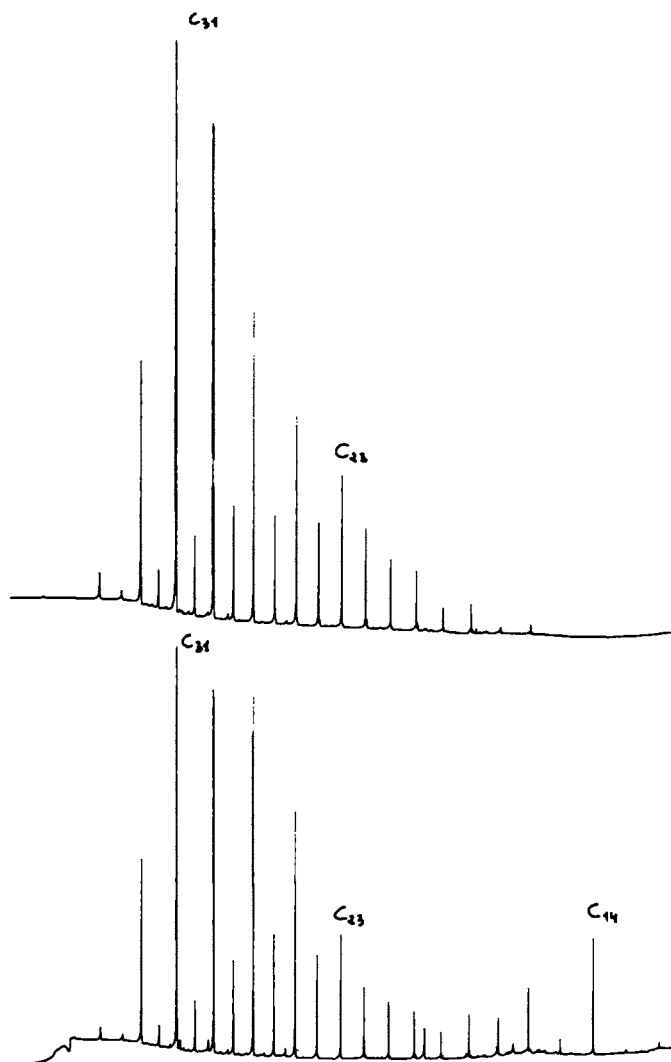


Figura 3. Cromatogrames de la fracció d'hidrocarburs alifàtics de les mostres LM-25 (part superior) i LM-48 (part inferior).

gran predomini dels *n*-alcans de longitud de cadena senar entre C_{14} i C_{35} . A la mostra LM-48 es troba una distribució amb predomini dels alcans de nombre parell d'àtoms de carboni entre C_{14} i C_{20} , amb un màxim a C_{14} (índex de preferència de carboni, IPC 0,7), i amb predomini senar entre els de la resta (màxim a C_{31} ; IPC 5,5). En canvi, a la mostra LM-25 el predomini és sempre senar i el màxim es troba a C_{31} . La quantitat d'alcans per gram de roca és de 6,0 µg/g per a LM-25, i 8,5 µg/g per a LM-48. Totes dues mostres contenen quantitats baixes d'alquens i hidrocarburs isoprenoides.

Compostos oxigenats. A la figura 4 es mostren els cromatogrames, corresponents a la fracció dels alcohols. Els 1-alkanols són majoritaris, i aquests comprenen distribucions d'homòlegs de C_{14} a C_{34} , amb un IPC elevat i predomini dels compostos de longitud de cadena parell. A la mostra LM-25 el màxim és a C_{24} i el C_{22} és bastant abundant; en canvi a LM-48 el màxim és també C_{24} , però l'homòleg C_{26} és el que li segueix en abundància.

A la figura 5 es mostra la distribució dels 1,15-alcandiols mitjançant el fragmentograma (m/z 73), propi dels silil derivats. Tal com s'aprecia, són majoritaris els homòlegs de longitud de cadena parell C_{28} – C_{34} , que són més abundants a la mostra LM-48. La distribució dels cetoalcohols (m/z 130) és paral·lela a la dels 1,15-alcandiols esmentats anteriorment, si bé les abundàncies són molt inferiors.

A la figura 6 es mostren els cromatogrames representatius de la quarta fracció. En ambdós casos són majoritaris els esters metílics, després les metilcetones i finalment els menys abundants són els aldehids.

Els aldehids comprenen distribucions d'homòlegs entre el C_{18} i el C_{24} sense predomini, mentre que els homòlegs superiors tenen un predomini clarament parell a totes dues mostres, molt més acusat a la mostra LM-48. Cal esmentar, tanmateix, que aquests compostos es troben en forma d'acetals. Això es posa de manifest a la figura 7, on es mostra el fragmentograma corresponent a l'ió m/z 75. Com a referència també s'hi inclou el fragmentograma m/z 74 on es destaquen els esters metílics.

Les metilcetones de les mostres estudiades comprenen distribucions d'homòlegs entre C_{12} i C_{33} amb un lleuger predomini senar i màxim relatiu a C_{27} . Aquestes es representen a la figura 8 mitjançant el fragmentograma m/z 58. Un tret diferencial és l'abundància dels homòlegs C_{22} i C_{24} a la mostra LM-25 i la dels C_{12} i C_{14} a la mostra LM-48 (vegeu figura 6).

Les etilcetones tan sols apareixen d'una forma significativa a la mostra LM-25 tal com s'adverteix als fragmentogrames de l'ió m/z 72 de la mateixa figura 8. Allí predominen els homòlegs de longitud de cadena parell i màxim a C_{22} , i a partir de l'homòleg C_{25} no s'observa predomini parell-senar.

A la figura 9 es mostren els cromatogrames de la fracció àcida. Als dos

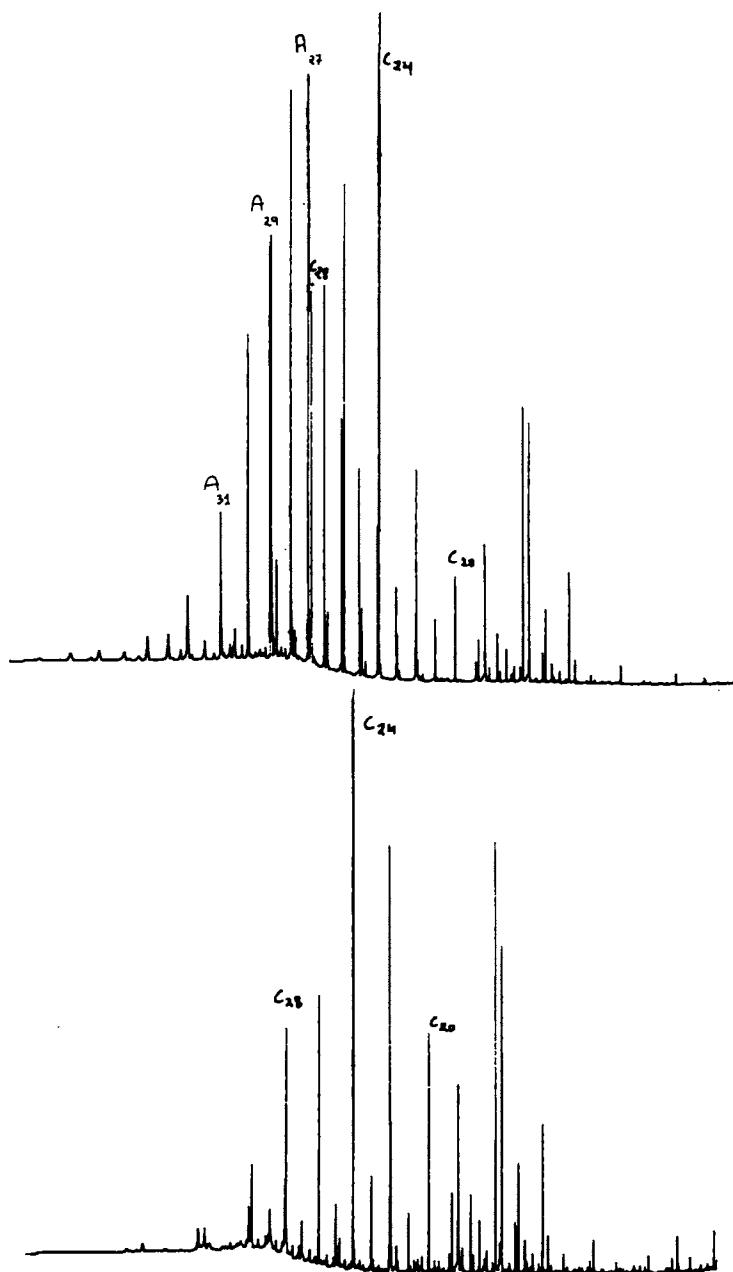


Figura 4. Gromatogrames de la cinquena fracció corresponents als alcohols de les mostres LM-25 (superior) i LM-48 (inferior). C indica els 1-alcohols i H els hidroxiàcids centrats al mig de la cadena.

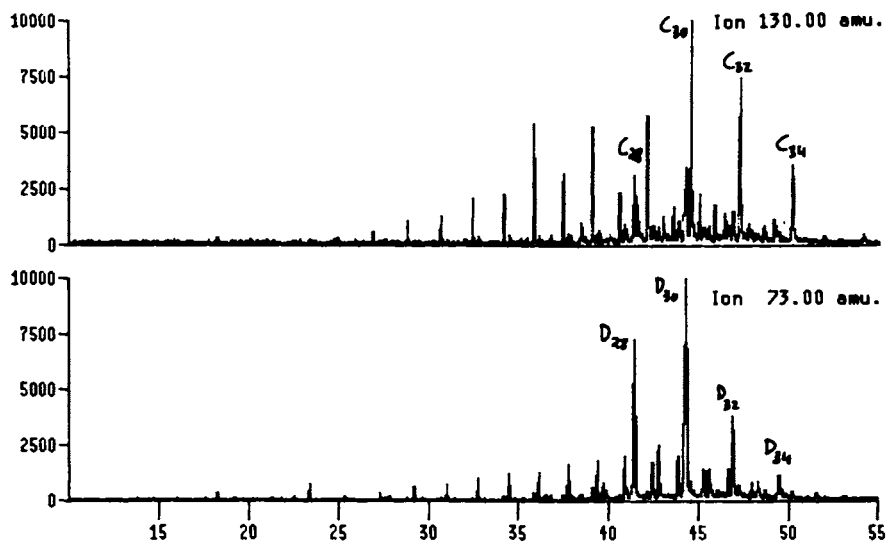


Figura 5. Fragmentogrames corresponents als diols (D, m/z 73) i cetoalcohols (C, m/z 130) de la mostra LM-48.

cromatogrames destaca l'abundància de l'hexadecanoat de metil que es troba en una proporció similar als màxims C_{24} (mostra LM-25) i C_{26} (mostra LM-48). No obstant això, en ambdues mostres són predominants els àcids carboxílics substituïts.

Els àcids dicarboxílics són majoritaris a la mostra LM-48. Per la complexitat del cromatograma, es mostra el fragmentograma m/z 98 (figura 10) que els destaca; com a referència a la mateixa figura s'adjunta el perfil dels àcids monocarboxílics (m/z 74). Tant a la mostra LM-25 com a la LM-48, el perfil dels àcids dicarboxílics no presenta predomini parell-senar sinó una distribució modal centrada a C_{26} que contrasta amb el predomini parell de les distribucions d'àcids monocarboxílics.

Uns altres components importants d'aquestes mostres són els hidroxiàcids. La mostra LM-48 presenta una distribució de C_{25} – C_{35} hidroxiàcids centrats al mig de la cadena sense predomini parell-senar, que són molt abundants i tenen un màxim a C_{32} (figura 4). Un espectre de masses es mostra a la figura 35 del primer capítol. Aquests compostos no es troben a la mostra LM-25.

Els ω -hidroxiàcids són predominants a la mostra LM-25, on presenten una distribució entre C_{16} i C_{30} , clar predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell i màxim a C_{26} . Aquests compostos també es troben a LM-48 encara que, en aquest cas, les distribucions no presenten prefe-

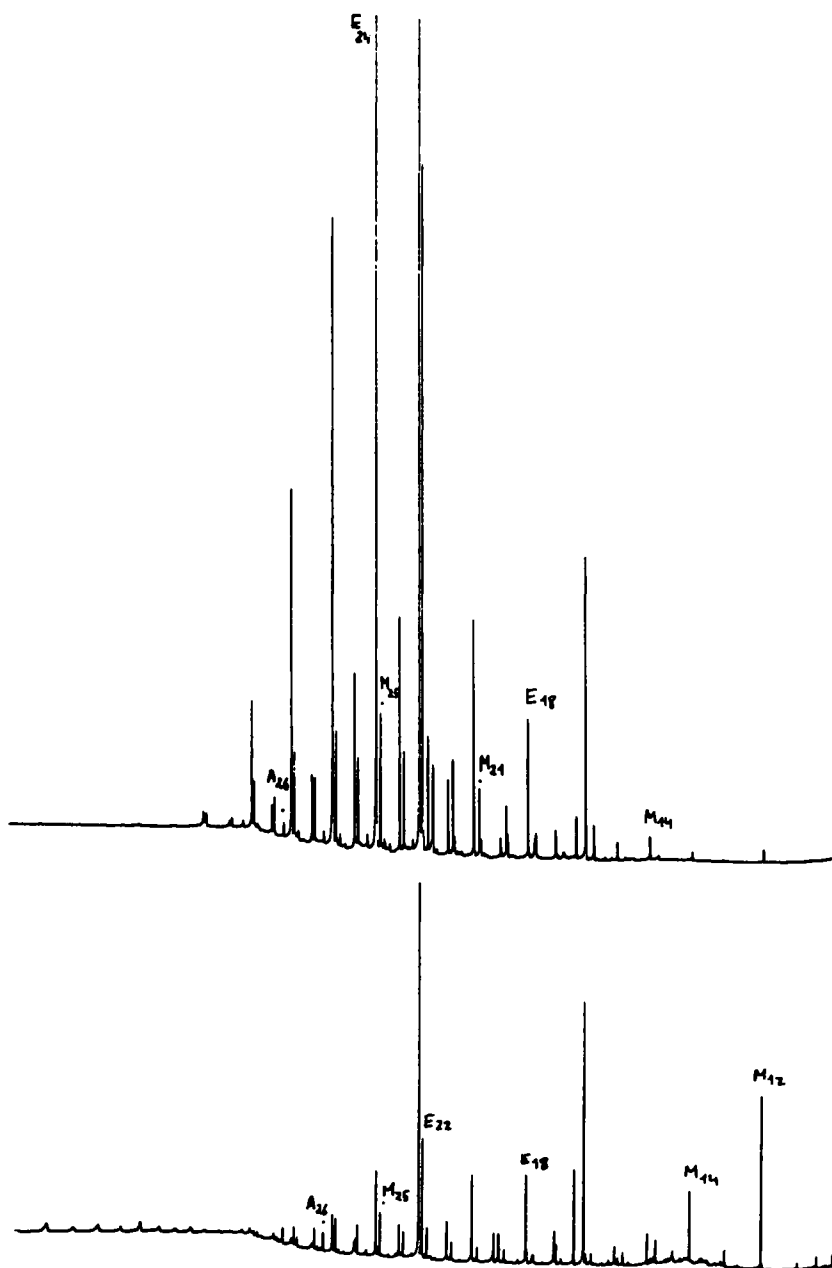


Figura 6. Cromatogrames de la quarta fracció (esters metílics, E; cetones, M, i aldehíds, A) de les mostres LM-25 (superior) i LM-48 (inferior).

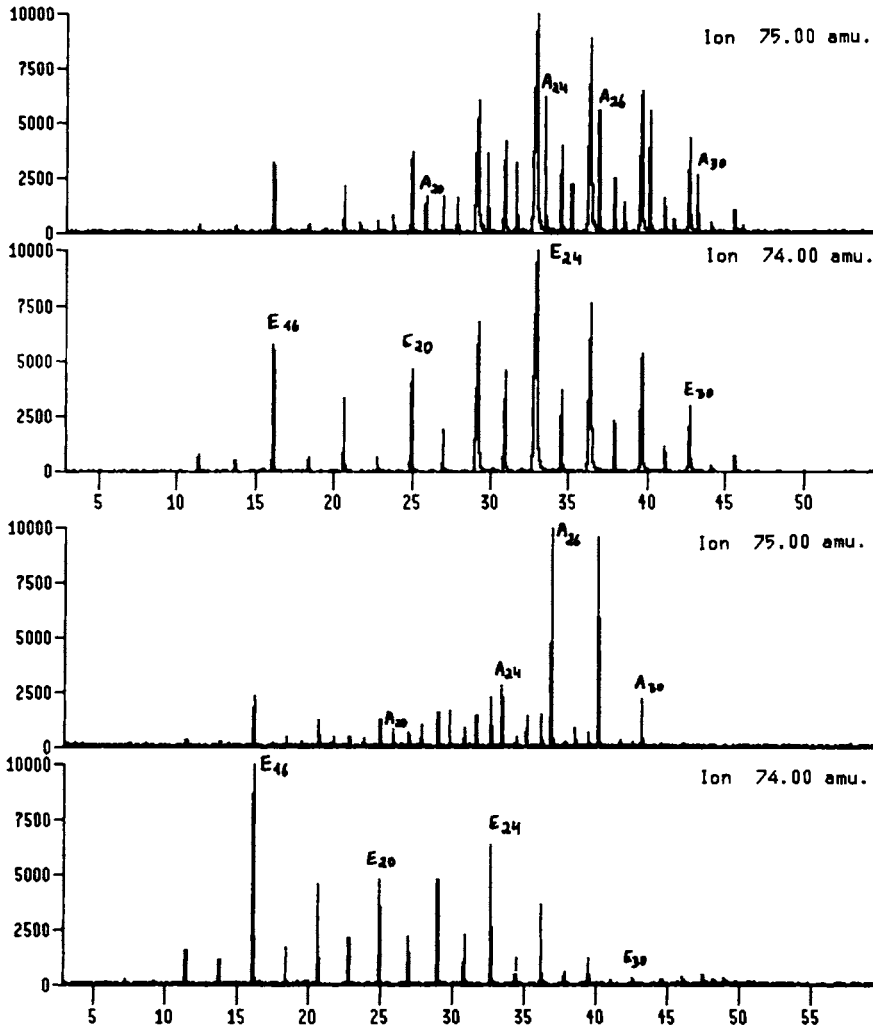


Figura 7. Fragmentogrames m/z 74 i 75 corresponents als esters (E) i acetals (A) metílics respectivament, de les mostres LM-25 (sup.) i LM-48 (inf.).

rència parell-senar i són paral·leles a la dels àcids dicarboxílics (figura 11, m/z 146).

En canvi, els (ω -1)-hidroxiàcids presenten una distribució uniforme a totes les mostres. Aquesta, en ambdós casos (figura 11, m/z 117) comprèn els homòlegs entre C_{24} i C_{34} amb predomini dels compostos de nombre parell d'àtoms de carboni.

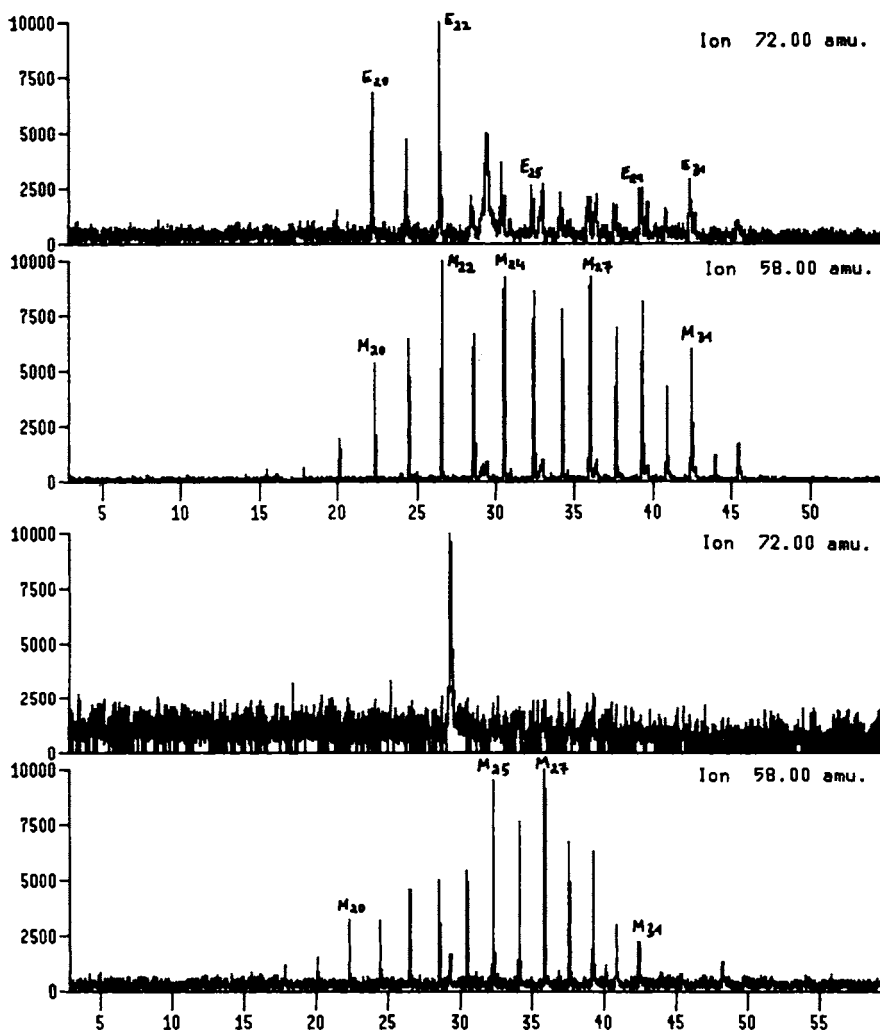


Figura 8. Fragmentogrames dels ions m/z 58 i 72 corresponents respectivament a les metil (M) i etil (E) cetones de les mostres LM-25 (sup.) i LM-48 (inf.).

Finalment a la mostra LM-48 han estat trobades petites quantitats d'àcids dicarboxílics funcionalitzats amb grups hidroxil i carbonil al mig de la cadena (vegeu espectres de masses a les figures 39 i 40 del primer capítol).

Compostos sofrats. L'anàlisi de les fraccions que contenen derivats sofrats no ha permès la detecció de cap derivat.

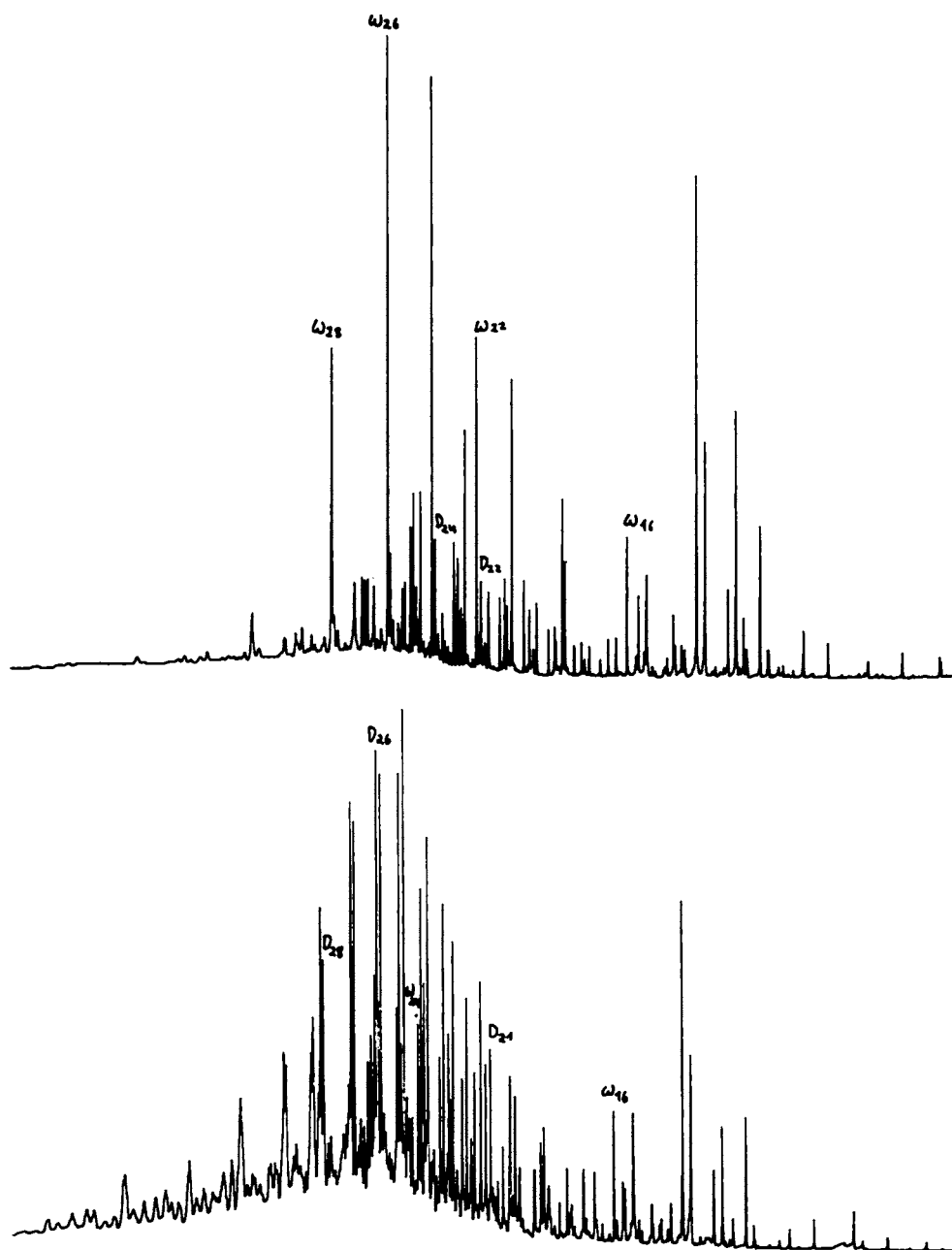


Figura 9. Cromatogrames de la fracció àcida de les mostres LM-25 (sup.) i LM-48 (inf.).

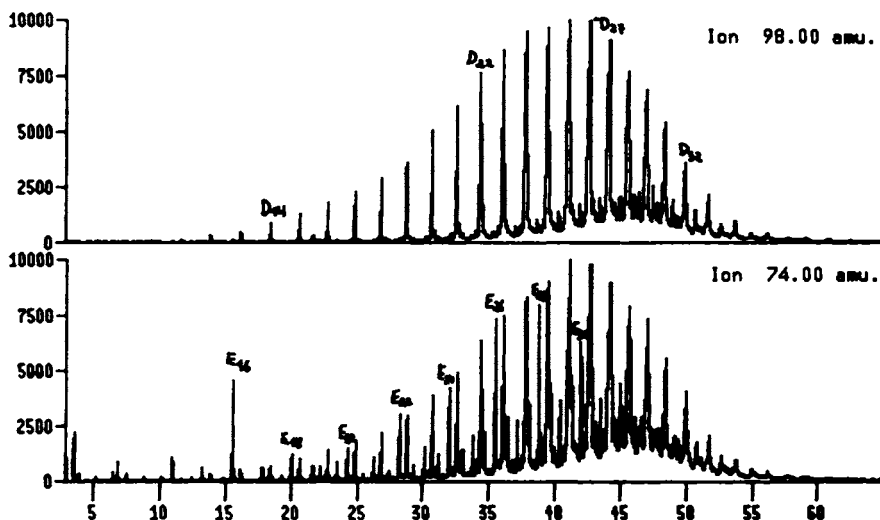


Figura 10. Fragmentogrames corresponents als esters metàlics dels àcids carboxílics (E, m/z 74) i dicarboxílics (D, m/z 98) de la mostra LM-48.

Compostos cíclics. Aquests compostos es troben en quantitats molt baixes, de tal manera que són poc significatius a les mostres estudiades.

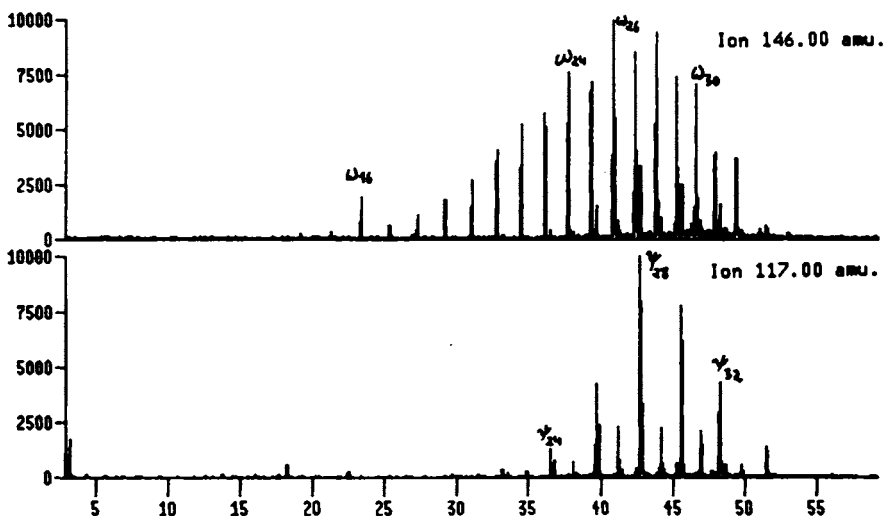


Figura 11. Fragmentogrames dels ions m/z 117 i 146 de la mostra LM-48 corresponents respectivament als ω i $\omega-1$ (ψ) hidroxiàcids.

APORTACIONS PREDOMINANTS

Tant les distribucions de *n*-alcans, amb predomini dels homòlegs C_{25} – C_{33} de longitud de cadena senar (Eglinton i Hamilton, 1963), com les distribucions de *n*-alcanols (Tulloch, 1976), aldehids (Prahl i Pinto, 1987) i àcids carboxílics (Cooper i Bray, 1963) amb predomini dels compostos C_{22} – C_{30} amb nombre d'àtoms de carboni parell, indiquen la presència majoritària d'aportacions de plantes superiors a les mostres de la conca de Libros.

A més d'aquests compostos, la resta de distribucions és indicativa de processos de degradació microbiana. Així, a més dels aldehids abans esmentats, també es troba una altra distribució centrada a l'entorn del docosanal, sense preferència parell-senar. Aquest tipus de distribucions ja foren trobades per Albaigés *et al.*, (1984) en una llacuna dels Monegros tot observant-se la seva relació amb l'activitat bacteriana. En aquest sentit, Peterson *et al.*, (1966) i Killinger (1970) han mostrat que els aldehids són un intermedi d'oxidació microbiana en el pas d'alcans a àcids carboxílics. Aquestes distribucions contrasten amb les descrites per Prahl i Pinto (1987), amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell entre C_{22} i C_{30} que són produïdes per les plantes superiors.

La presència d'activitat bacteriana és encara més manifesta per la composició de les metilcetones. Aquests compostos són indicadors de transformació bacteriana de matèria orgànica terrestre (Brassell *et al.*, 1980), i en concret provenen de l'oxidació de *n*-alcans o àcids carboxílics de longitud de cadena superior a C_{22} (Cranwell, 1977). Les cetones també poden reflectir aportacions bacterianes directes. Així les distribucions de metil i etilcetones entre C_{12} i C_{22} amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell són paral·leles a les distribucions d'alcans amb predomini parell relacionades amb activitat bacteriana (Grimalt i Albaigés, 1987).

Els 1,15-alcandiols inicialment s'havien atribuït a coccolitofòrids (de Leeuw *et al.*, 1981) i per tant es consideraven indicatius de medi marí. No obstant això, també s'han trobat en medis lacustres (Robinson *et al.*, 1985). Probablement són indicatius d'aportacions de cianobacteris (ten Haven, 1986), encara que l'origen no ha estat resolt del tot. En qualsevol cas, aquests i els cetoalcohols (llurs productes d'oxidació) cal considerar-los característics d'ambients òxics.

Els àcids dicarboxílics poden estar associats a aportacions terrestres o microbianes. A la mostra LM-48, el paral·lisme que presenten amb la distribució de ω -hidroxiaïcids i l'absència de predomini parell-senar és característic d'un origen bacterià lligat al procés de retreballament d'aportacions terrestres (Kester i Foster, 1963; Miura i Fulco, 1975). La coincidència d'ambdues distribucions fou prèviament advertida per Johns i Onder

(1975), que també la relacionaren amb un origen bacterià comú. En canvi, a la mostra LM-25 la distribució de ω -hidroxiàcids de predomini parell podria tenir un altre origen, probablement algal (Boon *et al.*, 1977b) o relacionat amb briòfits.

La distribució amb predomini parell dels (ω -1)-hidroxiàcids pot correspondre a diversos orígens: fongs ($< C_{20}$, Kester i Foster, 1963) o cianobacteris ($> C_{24}$, Matsumoto *et al.*, 1988). A la conca de Libros aquest darrer és l'origen més probable. La presència dels homòlegs de longitud de cadena senar, si bé poc abundant, també caldria atribuir-la al retreballament bacterià (Kester i Foster, 1963) ja que en els cianobacteris tan sols han estat identificats els de cadena parell.

Els hidroxiàcids centrats al mig de la cadena han estat trobats en molt poques mostres. Cardoso i Eglinton (1983) han trobat àcids 10,16-dihidroxihexadecanoic i 10,18-dihidroxi-octadecanoic que provenen de la cutina i suberina. No obstant això, els homòlegs de cadena superior a C_{25} encara no havien estat descrits. Donada l'absència de paral·lelisme entre la distribució d'aquests compostos i la resta d'àcids i hidroxiàcids identificats, i tenint en compte l'elevada abundància de les aportacions microbianes a les mostres estudiades, els hidroxiàcids centrats al mig de la cadena probablement indiquen una aportació bacteriana específica.

AMBIENT DEPOSICIONAL

Totes les transformacions bacterianes descrites anteriorment impliquen la introducció d'oxigen als compostos lipídics que se sedimentaren, i per tant condicions de sedimentació òxiques. En aquest sentit, malgrat la petita quantitat d'hidrocarburs isoprenoides trobats en aquests sediments, és possible d'identificar una major proporció de pristà que de fità, tal com és característic dels ambients deposicionals òxics.

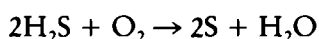
Com que la conca de Libros té sulfats i matèria orgànica en abundància, tan sols l'absència d'anòxia explica la manca de compostos organosofrats (Sinninghe Damsté, 1988). No obstant això, la presència de sofre elemental en abundància proporciona informació addicional sobre les condicions ambientals de deposició de la conca de Libros. Aquest element correspon a una situació deposicional on el flux d'oxigen és restringit (subòxica) (Francois, 1987) i el pH àcid (Zehnder i Zinder, 1980). Així, el sulfur d'hidrogen produït per reducció microbiana de sulfats és fonamentalment reoxidat a sofre elemental i no s'incorpora a la matèria orgànica sedimentària.

Aquest procés d'oxidació pot ésser inorgànic, però normalment és accelerat per diversos microorganismes. Així, diversos bacteris fototròfics del

sofre (p.e.: *Chromatium*, *Chlorobium*) utilitzen el sulfur d'hidrogen en substitució de l'aigua per a dur a terme la fotosíntesi, amb què, en un primer estadi, es produeix la reacció:



Altres organismes produeixen sofre elemental tot aprofitant l'energia química dels processos d'oxidació:

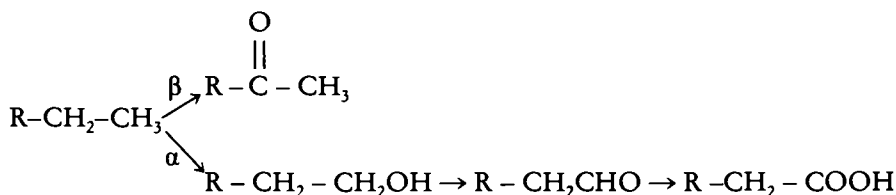


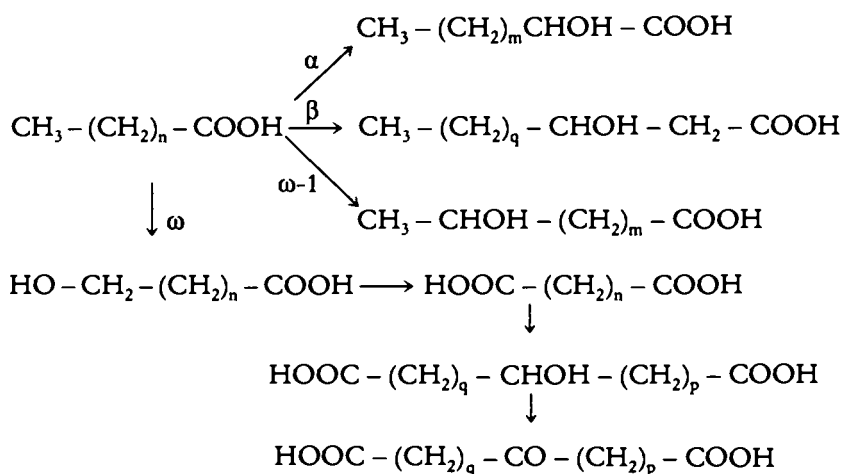
Entre aquests darrers es troben les *Beggiatoa*, que formen colònies a la interfase sofre-oxigen. Un hàbitat freqüent d'aquests organismes són les arrels de plantes superiors pròpies de terrenys inundats (Joshi i Hollis, 1977). A causa del predomini de compostos indicadors d'aportacions de plantes superiors en els sediments de la conca de Libros, és probable que aquests microorganismes o altres que es desenvolupin en el mateix tipus d'hàbitat siguin responsables dels processos observats d'acumulació de sofre elemental.

PROCESSOS DE DIAGÈNESI

Ateses les condicions deposicionals de la conca de Libros, els compostos trobats il·lustren alguns processos diagenètics d'oxidació. Els alcans, d'acord amb el descrit per Peterson *et al.* (1966) i Killinger (1970), formen els 1-alcans, que donen lloc als aldehids per α -oxidació, que posteriorment poden ser oxidats a àcids monocarboxílics. Paral·lelament les metilcetones són produïdes per β -oxidació dels alcans (Allen *et al.*, 1971). Això és resumit a l'esquema que es presenta a continuació.

D'altra banda, en presència d'oxigen els àcids grassos poden ser hidroxilats en diverses posicions (Miura i Fulco, 1975). Posteriorment els ω -hidroxiaïds poden ésser oxidats a àcids dicarboxílics, i aquests a hidroxí o cetoàcids funcionalitzats al mig de la cadena hidrocarbonada (vegeu l'esquema següent).





CONCA DE CAMPINS

SITUACIÓ GEOLÒGICA

La seqüència lacustre de Campins, és situada a l'extrem NE de la Fossa del Vallès (figura 1) i té l'origen en una conca Oligocènica (Estampjà), de fa uns 30 milions d'anys (Anadón, 1973). La profunditat del llac degué ultrapassar els 25 metres, mentre que la superfície fou com a mínim d'uns tres quilòmetres quadrats. La seva àrea font era formada per materials fonamentalment silícics, si bé els principals ions en dissolució foren els hidrogenocarbonats, el calci i el magnesi.

Els materials oligocènics de Campins comprenen tres unitats (Anadón, 1986). La inferior o detrítica és formada per sorres arcòsiques de 40 a 400 m de gruix, amb un origen al·luvial. La unitat intermèdia és formada per una part inferior d'uns 20 m de gruix constituïda fonamentalment per gresos, argiles i calcàries, que s'associa a una fase lacustre poc profunda d'aigües dolces. Sobre aquesta es troba una seqüència de carbonats de 150 m de gruix associada a un episodi de llac profund i anòxic, tal com ho posa de manifest la laminació i bona preservació de fòssils delicats (fulles, insectes i restes de peixos). Finalment, hi ha una tercera unitat anomenada al·luvial superior, que té fins a 120 m de gruix i és formada per gresos i conglomerats, d'origen detrític, que se suposa que es dipositaren en un medi lacustre d'aigües somes.

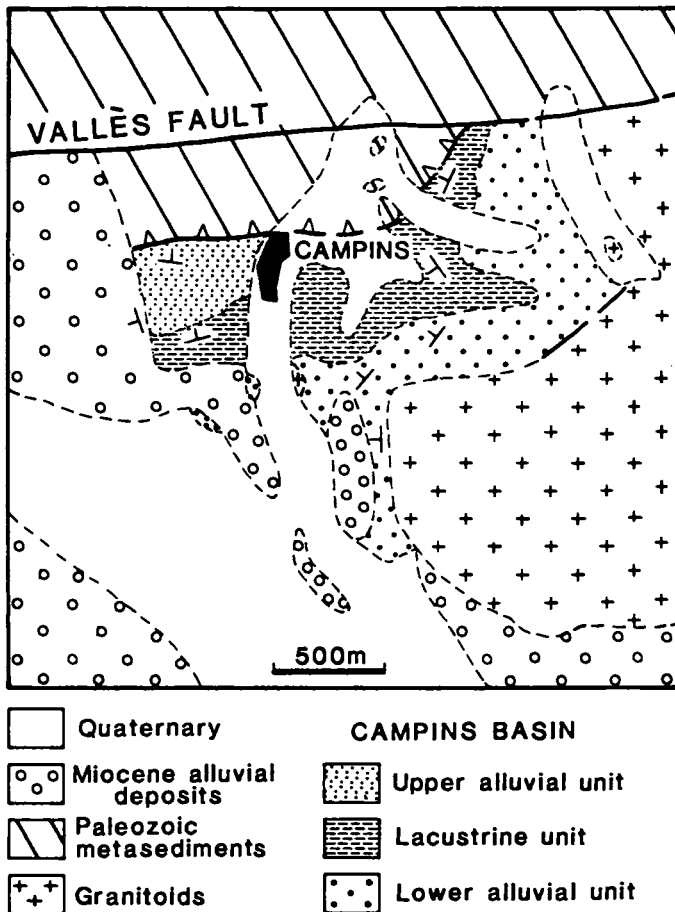


Figura 1. Situació geològica de la conca de Campins (extret d'Anadón *et al.*, 1989).

Al present estudi ha estat mostrejada la fàcies lacustre profunda de la unitat intermèdia que conté, tant a la part superior com a la part inferior de la successió, unes fàcies lacustres somes, de trànsit a fàcies al·luvials. La fàcies lacustre profunda és formada per una alternança de calcàries i lutites, que en ocasions tenen un elevat nivell de matèria orgànica (pissarres bituminoses). Les mostres analitzades són C 01 i C 02 (vegeu columna estratigràfica a la figura 2). Pel que fa a la litologia, una part correspon a minerals d'argila, mentre que la resta, fins a un 50%, correspon a dolomies. La composició elemental (taula 1) presenta uns valor força elevats de carboni orgànic.

Taula 1.

Mostra	% C	% S	% N
C 01	6,0	1,30	0,10
C 02	5,4	1,10	0,11

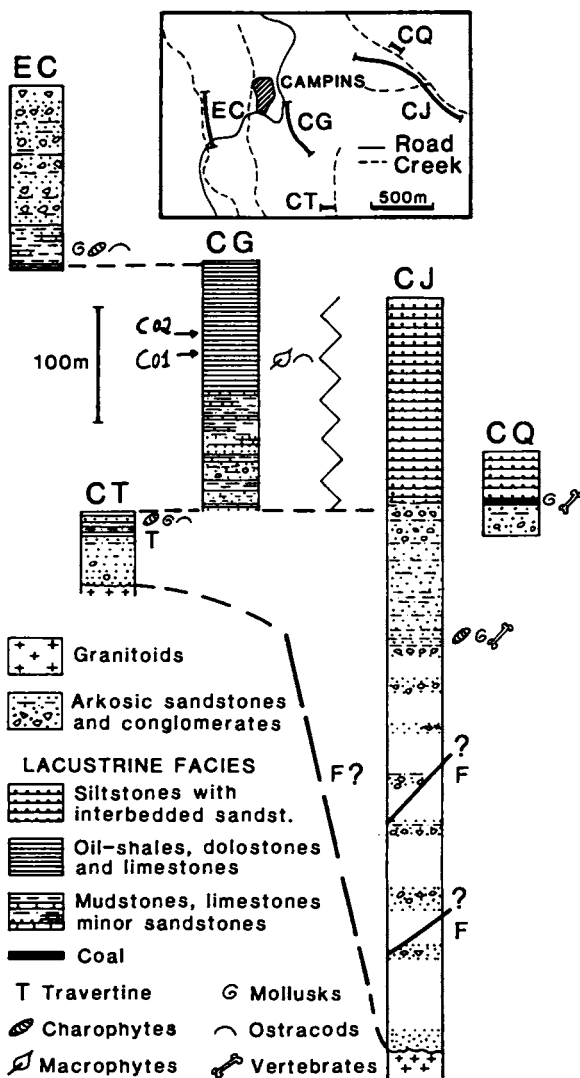


Figura 2. Columna estratigràfica i situació dins aquesta de les dues mostres estudiades (extret d'Anadón *et al.*, 1989).

El llac fou eutròfic i meromíctic, amb una estratificació permanent de les aigües. Així l'hipolímnion anòxic és indicat per l'existència de laminació fina, l'escassetat de fauna bentònica, la bona preservació de macròfits, l'abundància de matèria orgànica i la presència de pirita framboïdal (Anadón, 1973, 1986; Anadón *et al.*, 1989).

En aquesta fàcies lacustre profunda, la matèria orgànica d'acord amb el diagrama de van Krevelen és del tipus I (algal) (Permanyer i Garcia Vallès, 1987). En aquest sentit s'han trobat restes d'algues filamentoses, però també de dinoflagel·lats, a més de cossos fibrosos i esferes amb halo. Contràriament, l'anàlisi dels pirogrames indica un origen de ceres de plantes terrestres amb aportacions subordinades d'algues i bacteris (Anadón *et al.*, 1988a). La discrepància d'aquests resultats és palesa; per això l'anàlisi de la composició lipídica ofereix un gran interès per tal d'aclarir quines són les aportacions predominants a la conca de Campins.

ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ LIPÍDICA

Compostos acíclics

Compostos hidrocarbonats. Han estat identificats els alcans de 13 a 33 àtoms de carboni, amb predomini dels compostos de longitud de cadena senar (vegeu figura 3). No obstant això, entre els homòlegs inferiors predominen els *n*-alcans de nombre parell d'àtoms de carboni, primordialment C_{14} i C_{16} . La relació pristà/fità és molt baixa, 0,077 i 0,136, i la concentració d'alcans és de 73 i 130 $\mu\text{g/g}$ per a les mostres C 01 i C 02, respectivament. L'homòleg més abundant és el C_{23} a la mostra C 01, i el C_{27} a la mostra C 02.

Compostos oxigenats. En les dues mostres estudiades s'han trobat els di i trimetilcromans així com els compostos d'estructura desconeguda relacionats amb aquells i descrits a la figura 10 del primer capítol. La relació trimetilcromans/cromans totals és de 0,74 (vegeu figura 4).

Els alcohols trobats en aquestes mostres (figura 5) presenten una gran complexitat. Llur composició ha estat determinada per cromatografia de gasos-espectrometria de masses. Així, a la figura 6 es presenten els fragmentogrames corresponents als ions m/z 103, 117, 131, 145, 159 i 173 que proporcionen les distribucions dels 1-, 2-, 3-, 4-, 5- i 6-alcansols.

Els 1-alcansols identificats comprenen una mescla d'homòlegs entre el C_{16} i el C_{32} , amb predomini parell i màxim a C_{28} . També han estat identificades distribucions de 2-alcansols en proporció tan abundant com els 1-alcansols. Entre aquests predominen els homòlegs de longitud de cadena

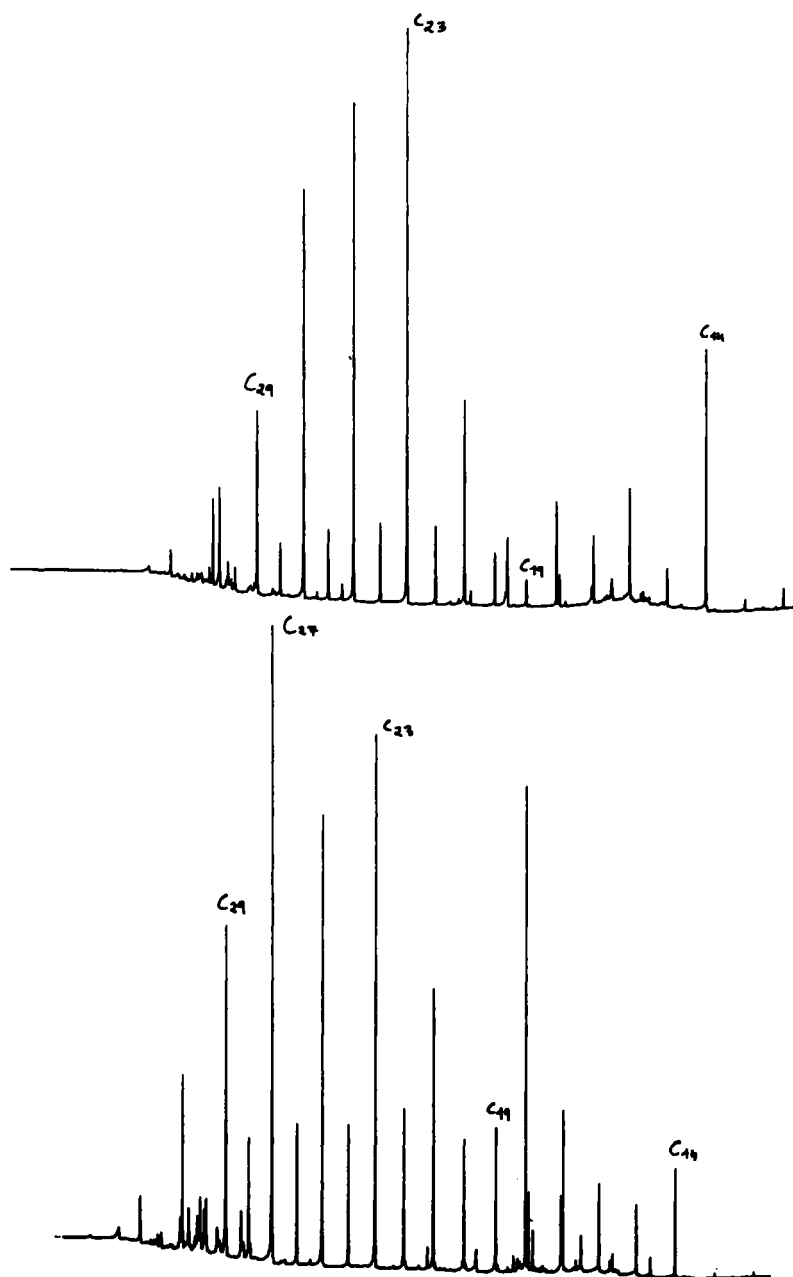


Figura 3. Cromatogrames corresponents als hidrocarburs alifàtics de les mostres C 01 (part superior) i C 02 (part inferior) de la conca de Campins.

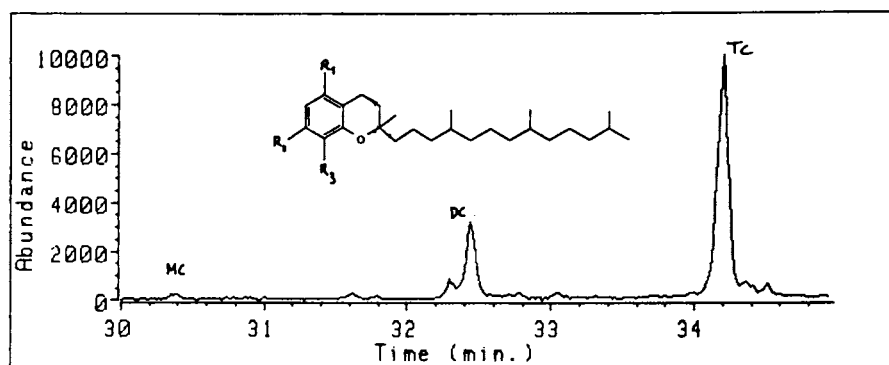


Figura 4. Fragmentograma corresponent als cromans de la mostra C 01. Monometil (MC), dimetil (DC) i trimetil (TC)-2-metil-4, 8, 12-trimetiltridecilm cromans.

senar, i el màxim es troba al C₂₉. A la resta de distribucions d'alcohols secundaris el predomini també és senar i el màxim es troba entre C₂₇-C₂₉, tal com queda reflectit als fragmentogrames de la figura 6. Aquests, tanmateix, es troben en una concentració molt inferior a la dels 1-alcanols i 2-alcanols. Finalment, a cap de les dues mostres no hi ha diols ni cetoalcohols.

A la figura 7 es mostren els cromatogrames de la quarta fracció, on es troben els aldehids, encara que com a components minoritaris. Aquests presenten, a la mostra C 01, dues distribucions, una entre C₁₅ i C₂₅ amb un lleuger predomini senar i màxim a C₂₃, i l'altra entre C₂₅-C₃₂ d'un lleuger predomini parell i màxim a C₂₈. Pel que fa a la mostra C 02, aquests compostos no presenten gens de predomini parell-senar i el màxim se situa a C₂₇.

A la mateixa figura 7 es troben representades les cetones. D'entre les metilcetones de la mostra C 01 predominen les de longitud de cadena parell dins del rang C₁₂ - C₂₂ (màxim C₂₀). En canvi, entre els homòlegs de C₂₃ a C₃₃ predominen els de longitud de cadena senar amb màxima a C₂₇. Contràriament, a la mostra C 02 es troben els homòlegs de C₁₅ a C₃₃ amb predomini senar i màxim a C₂₉. No obstant això, les metilcetones C₂₀ i C₂₂ també hi són abundants. A més d'aquestes també es troba la 2,6,10-trimetil-2-pentadecanona i la 3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecanona en una proporció important.

En aquesta figura també es poden observar els pics corresponents a les etil i propil cetones, que elueixen a temps de retenció inferiors i presenten distribucions semblants a les obtingudes per a les metilcetones, però amb una major proporció de l'homòleg C₂₀. Això es mostra a la figura 8, que

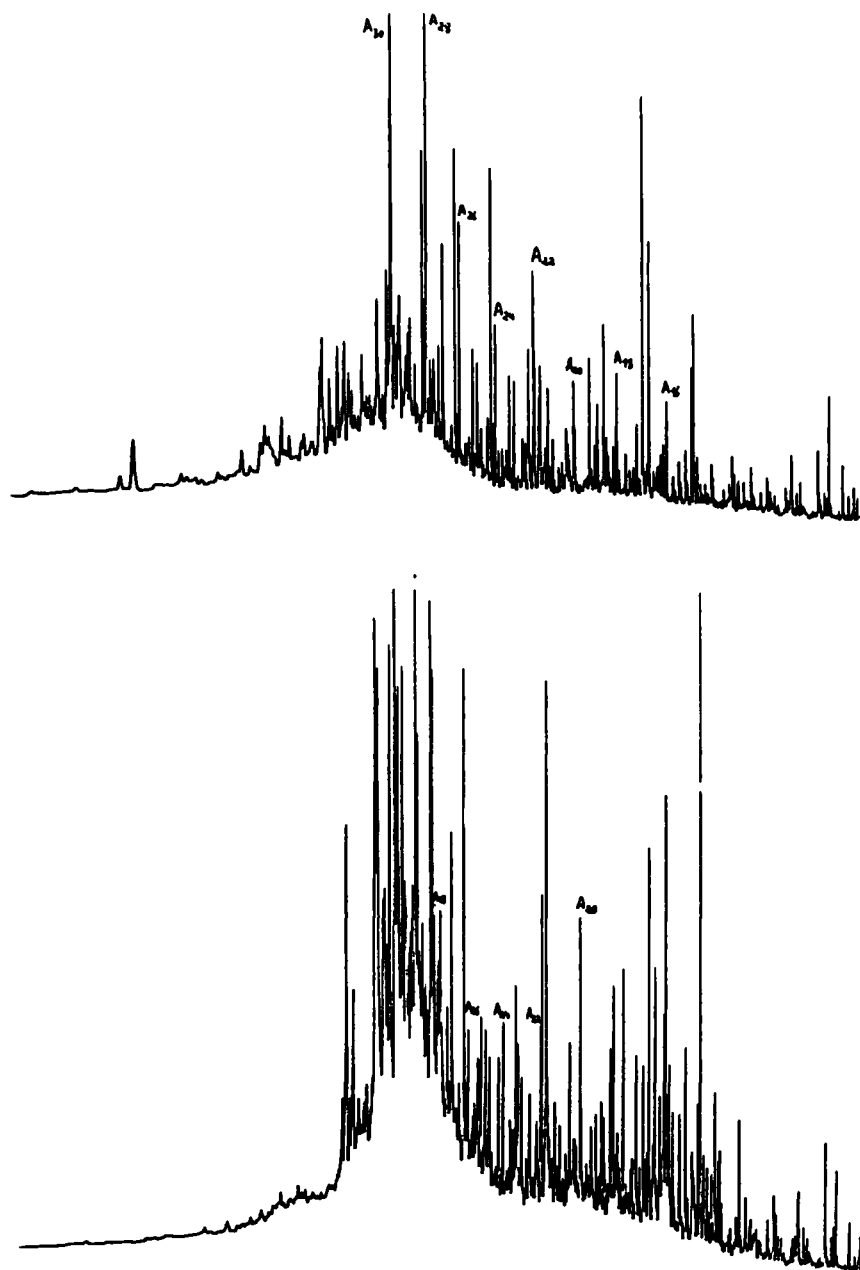


Figura 5. Cromatogrames corresponents als alcohols de la conca de Campins. C 01 (superior), C 02 (inferior).

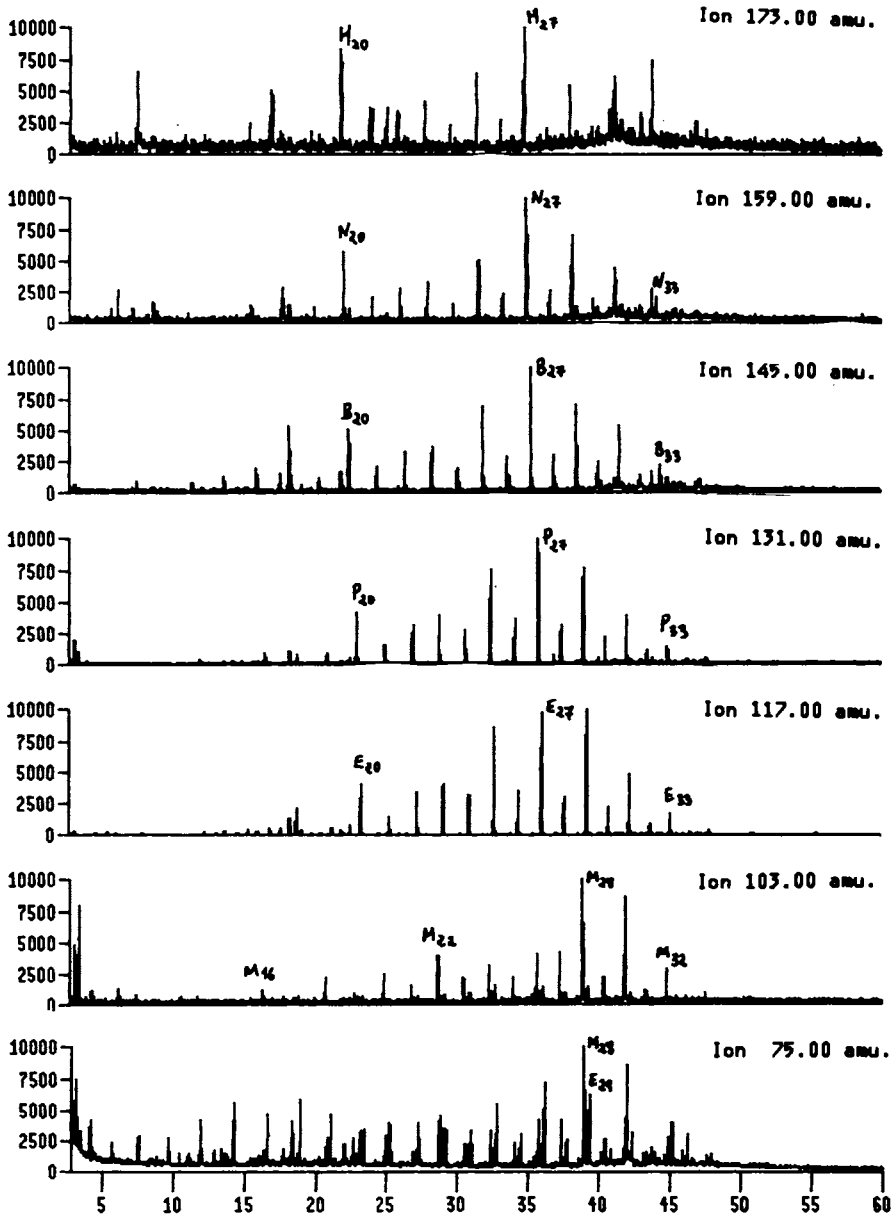


Figura 6. Fragmentogrames corresponents a les mostres C 01 (primer) i C 02 (segon), mostrant el perfil dels 1-alcanols (M) i dels diferents alcohols secundaris (hidroxils en posició 2 (E), 3 (P), 4 (B), 5 (N) i 6 (H), que corresponen als ions m/z 103, 117, 131, 145, 159 i 173 respectivament.

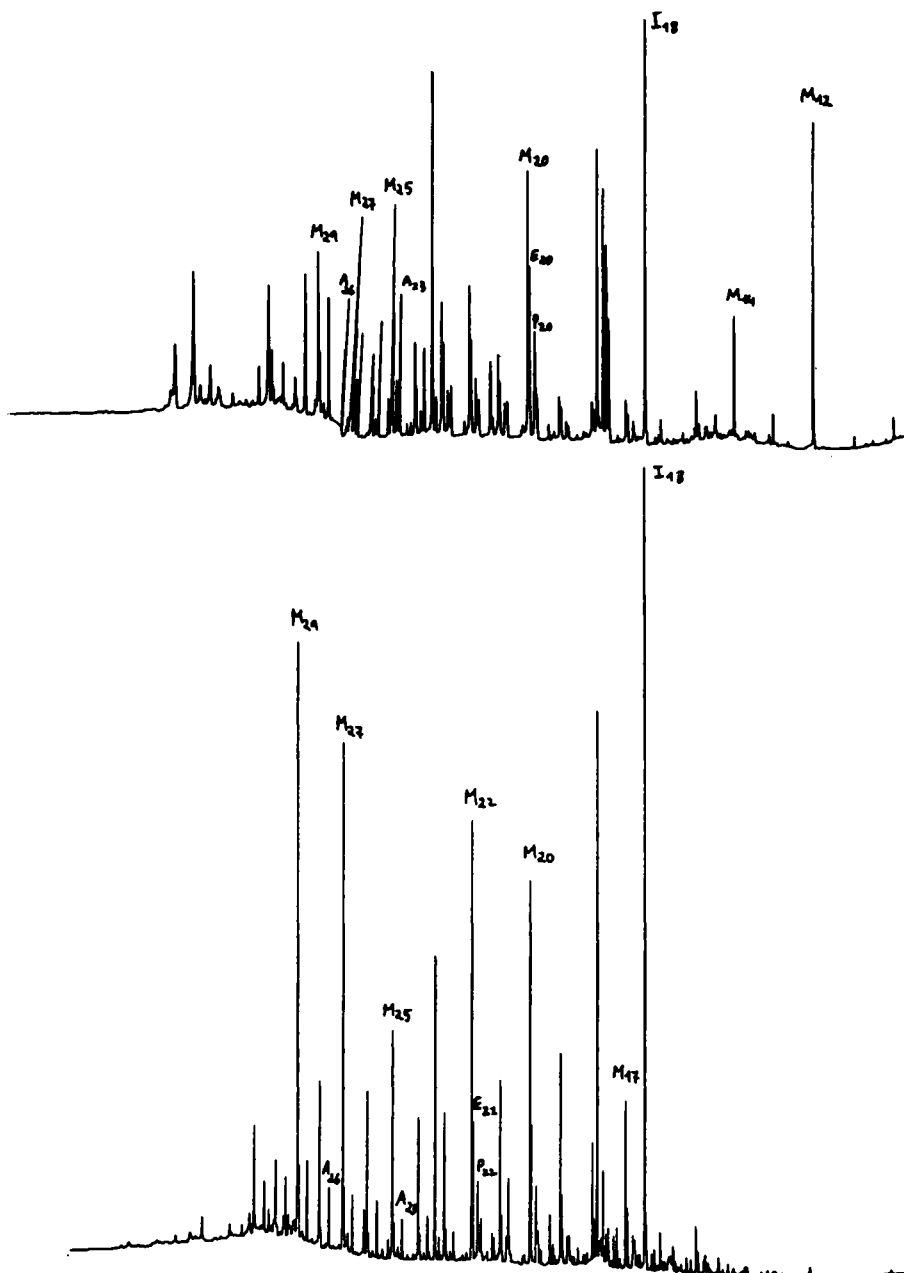


Figura 7. Cromatogrames de la quarta fracció de C 01 (superior) i C 02 (inferior) M, metilcetones; E, etilcetones; P, propilcetones; A, aldehyds; I, 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona.

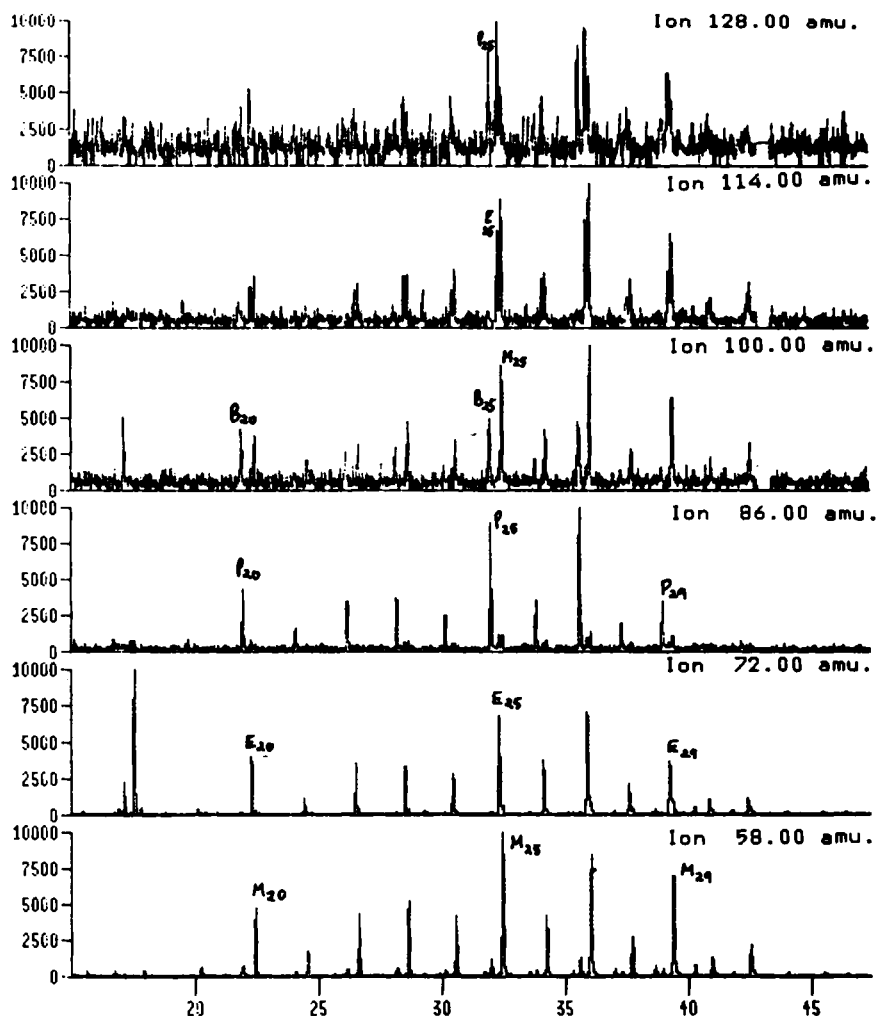


Figura 8. Fragmentogrames corresponents a les hexil (H, m/z 128), pentil (N, m/z 114), butil (B, m/z 100), propil (P, m/z 86), etil (E, m/z 72) i metil (M, m/z 58) cetones de C 01.

presenta els fragmentogrames de les hexil (m/z 128), pentil (m/z 114), butil (m/z 100), propil (m/z 86) etil (m/z 72) i metil (m/z 58) cetones.

Els àcids identificats a la conca de Campins es mostren a la figura 9. Presenten una distribució d'homòlegs de C_{14} a C_{32} i mostren un predomini dels compostos de longitud de cadena parell. A la mostra C 01 es troben els màxims a C_{24} i C_{28} , mentre que a la mostra C 02 el màxim és a C_{24} . En

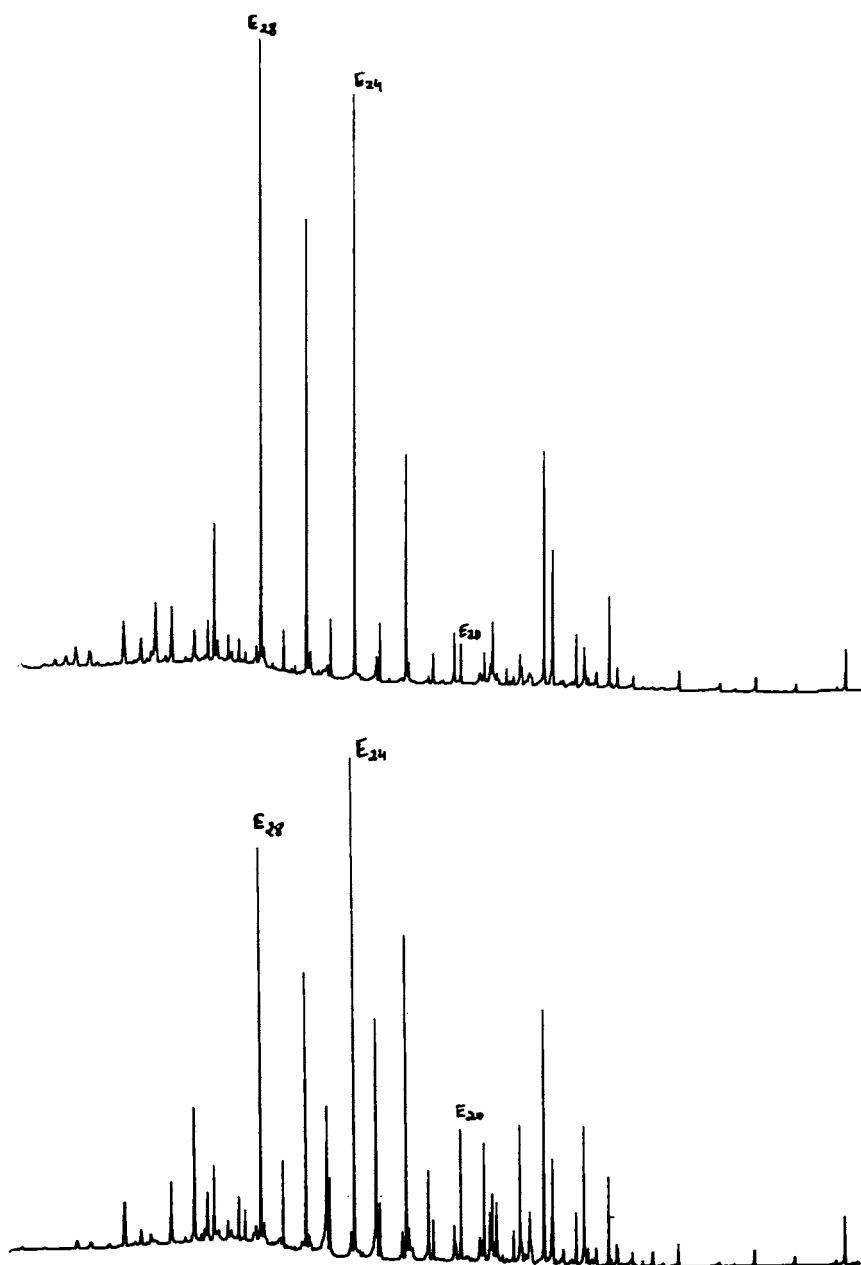


Figura 9. Cromatogrames corresponents a les fraccions àcides (com a derivats ester metílics) de les mostres de Campins C 01 (superior) i C 02 (inferior).

ambdues mostres han estat identificades quantitats importants d'àcid fitanoic. A més d'aquests també es troben distribucions d'àcids dicarboxílics entre C_{20} i C_{30} sense quasi predomini i màxim a C_{28} . Això s'il·lustra als fragmentogrames de la figura 10 corresponents a la mostra C 02, on es pot comparar la distribució dels àcids mono i dicarboxílics. També han estat trobades quantitats petites d'algun àcid dicarboxílic amb un grup carbonil a les posicions centrals.

En ambdues mostres els hidroxiàcids que han estat trobats en major abundància són els ω -hidroxiàcids. Llurs distribucions presenten predomini parell entre C_{26} i C_{30} amb un màxim molt destacat a C_{28} . A més d'aquests, també han estat trobats els (ω -1)-hidroxiàcids, en mescles dins del rang C_{26} - C_{32} i màxim a C_{28} . Aquests es representen a la figura 11 mitjançant els fragmentogrames corresponents a la mostra C 02 que són semblants als de la mostra C 01. Amb el trencament m/z 132 es destaca la distribució dels àcids monocarboxílics i a m/z 117 la dels mateixos àcids trimetilsilil derivats, juntament amb els (ω -1)-hidroxiàcids. Finalment, també han estat identificats hidroxiàcids centrats al mig de la cadena. En aquest cas es tracta de distribucions d'homòlegs de C_{29} a C_{33} i màxim al 15-hidroxitriacontanoat de metil.

Compostos sofrats. A la figura 12 es presenten els cromatogrames corresponents a les fraccions segona i tercera (vegeu part experimental) de les mostres de Campins; la major part dels compostos presents en aquestes mescles d'elevada complexitat són sofrats.

Els compostos més abundants són els n -alquiltiolans, que es troben en distribucions de C_{15} a C_{35} àtoms de carboni amb predomini dels de nombre parell i màxim a C_{28} . En concret, a la figura 13 es mostren els pentil (m/z 115), butil (m/z 101) i propiltiolans (m/z 87). Els propiltiolans són majoritaris, primer tenen predomini parell i màxim a l'homòleg C_{18} , mentre que a partir de l'homòleg C_{22} hi ha un lleuger predomini senar i màxim destacat a C_{27} . Per als butiltiolans hi ha un màxim als homòlegs C_{17} i C_{18} , mentre que a partir de l'homòleg C_{22} hi ha un lleuger predomini senar i màxim destacat a C_{27} . A més dels tiolans lineals destaca la presència de tiolans isoprenoides. Els majoritaris són els homòlegs C_{20} , que es representen al fragmentograma (m/z 312) de la figura 14. Així hi ha tres estereoisòmers del 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiolà (XXXIVa); també han estat identificats dos estereoisòmers del 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiolà (XXXIVb) i el 3-(4,8,12-trimetiltridecil)tiolà

Els alquiltiofens identificats es mostren a la figura 13, en el fragmentograma m/z 97 es destaquen els 2-alquiltiofens, amb una distribució bimodal amb màxims als homòlegs C_{18} i C_{28} . Entre els 2-metil-5-alquiltiofens (m/z 111) predomina el 2-metil-5-trideciltiofè (C_{18}). També es troben els isoprenoides C_{20} que es mostren al fragmentograma (m/z 308) de la fi-

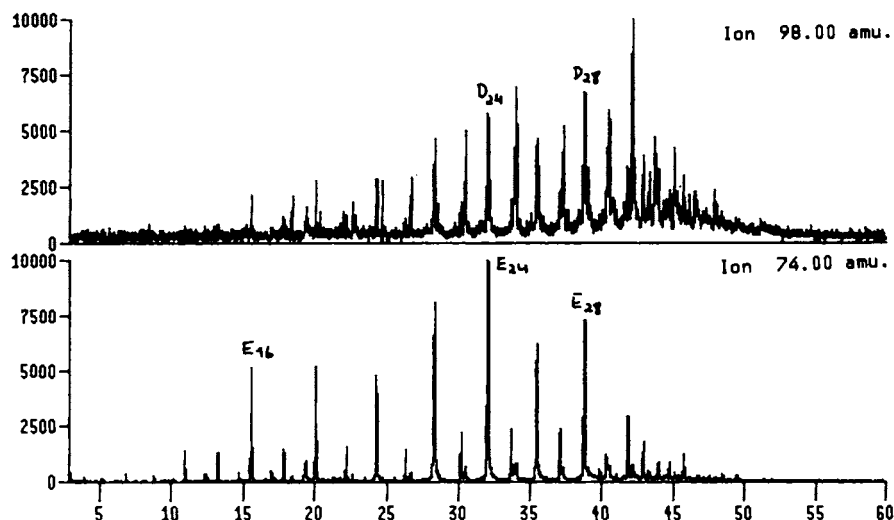


Figura 10. Fragmentogrames dels ions m/z 74 i 98 que representen els àcids mono (E) i di (D) carboxílics de la mostra C 01.

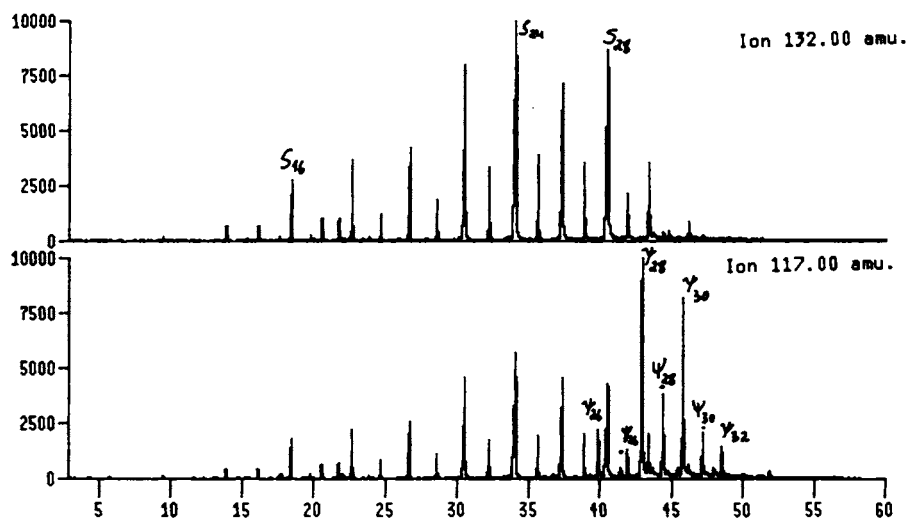


Figura 11. Fragmentogrames de la mostra C 01 corresponents als ions m/z 132 i 117 representatius dels àcids no substituïts (S) i (ω -1)-hidroxiàcids trimetilsilil derivats en la funció hidroxil (ψ) i en la hidroxil i carboxil (Ψ).

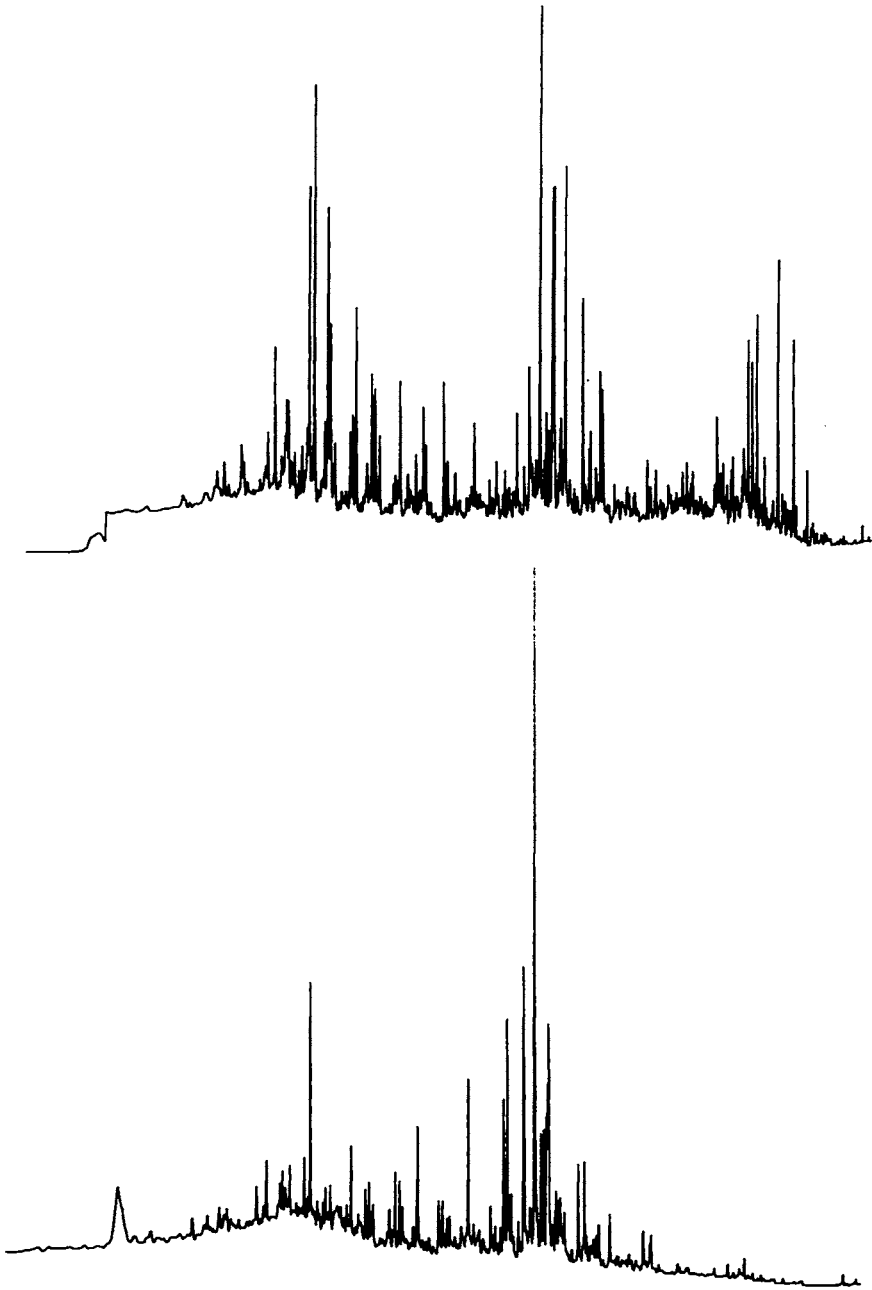


Figura 12. Cromatogrames corresponents a les fraccions segona i tercera juntes de les mostres C 01 (part superior) i C 02 (part inferior).

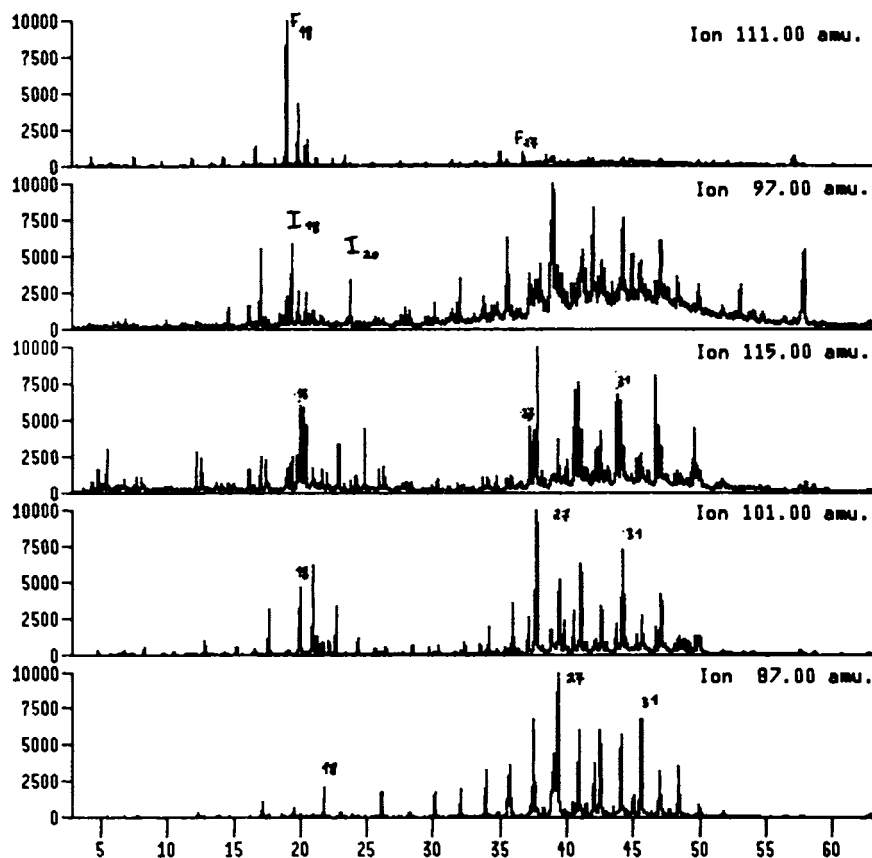


Figura 13. Fragmentograma dels propiltiolans (m/z 87), butiltiolans (m/z 101) i pentiltiolans (m/z 115) i dels tiofens isoprenoides (I, m/z 97) i metiltiofens (F, m/z 111) de la mostra C 01.

gura 14 on apareixen els isoprenoides 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil) tiofè (XXXVIIIa), 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil) tiofè (XXXVIIIb) i 3-(4,8,12-trimetiltridecil) tiofè (XXXVIIIc). A partir d'aquests compostos es defineix l'índex XXXVIII b + c/a que en aquest cas és 2.2 (Sinninghe Damsté, 1988). Finalment, a les mostres de Campins no han estat trobats compostos isoprenoides altament ramificats ni amb l'anell de tiofè centrat al mig de la cadena.

A més d'aquests compostos sofrats, també han estat identificats un benzotiofè isoprenoide, en concret el 3,6-dimetil-2-(3-metilbutil) benzo-tiofè (XL), i quantitats molt petites de dibenzotiofens. Els fragmentogrames de la figura 15 mostren els metil, dimetil i trimetil dibenzotiofens.

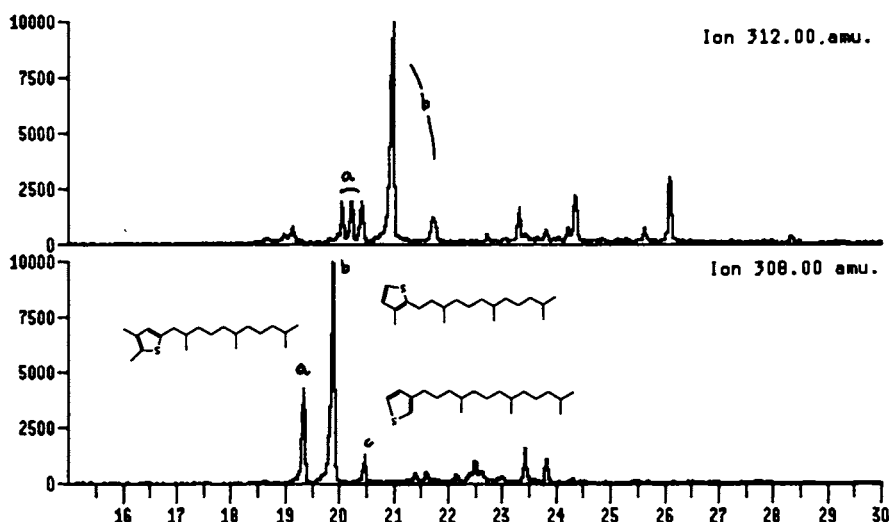


Figura 14. Fragmentogrames dels homòlegs C_{20} dels tiolans (XXXIVa i b, m/z 312) i tiofens (XXXVIIIa, b i c, m/z 308) isoprenoides de C 01.

Compostos cíclics

Diterpenoides. Les quantitats de diterpenoides trobats són importants. Així, han estat trobats el 1,1,4a-trimetil-7-isopropil-1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octahidrofenantrè (XLIVa), el 1,4a-dimetil-7-isopropil-1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octahidrofenantrè (XLIVb), el 1,1-dimetil-7-isopropil-1, 2, 3, 4-tetrahidrofenantrè (XLV), el 1-metil-7-isopropil-1, 2, 3, 4-tetrahidrofenantrè (XLVI) i el 1-metil-7-isopropilfenantrè (XLVII). Tots ells pertanyen a la sèrie diagenètica d'aromatització dels abietanoides (vegeu figura 22), que comprèn des del deshidroabietà fins al retè.

Esteroides. Aquests tan sols han estat trobats en quantitats importants a la mostra C 02. Així, els fragmentogrames de la figura 16 mostren el perfil dels esterans (m/z 217 i 218), diasterens (m/z 257) entre els quals es troben compostos de 27 i 29 àtoms de carboni. A la fracció cinquena han estat identificats estanols i esterols en quantitat baixa. A la mateixa fracció també es troben les estanones (m/z 231) i 4-metilestanones (m/z 245) en proporció més abundant i 4-metilestanols (m/z 229) i 4-metilesterols (m/z 269) (vegeu fragmentogrames de la figura 17).

Hopanoides. A la figura 18 es presenten els fragmentogrames corresponents a la composició d'hopans i hopens (primera fracció). Predominen els hopans de 27, 29, 30 i 31 àtoms de carboni de la sèrie $\beta\beta$, però també

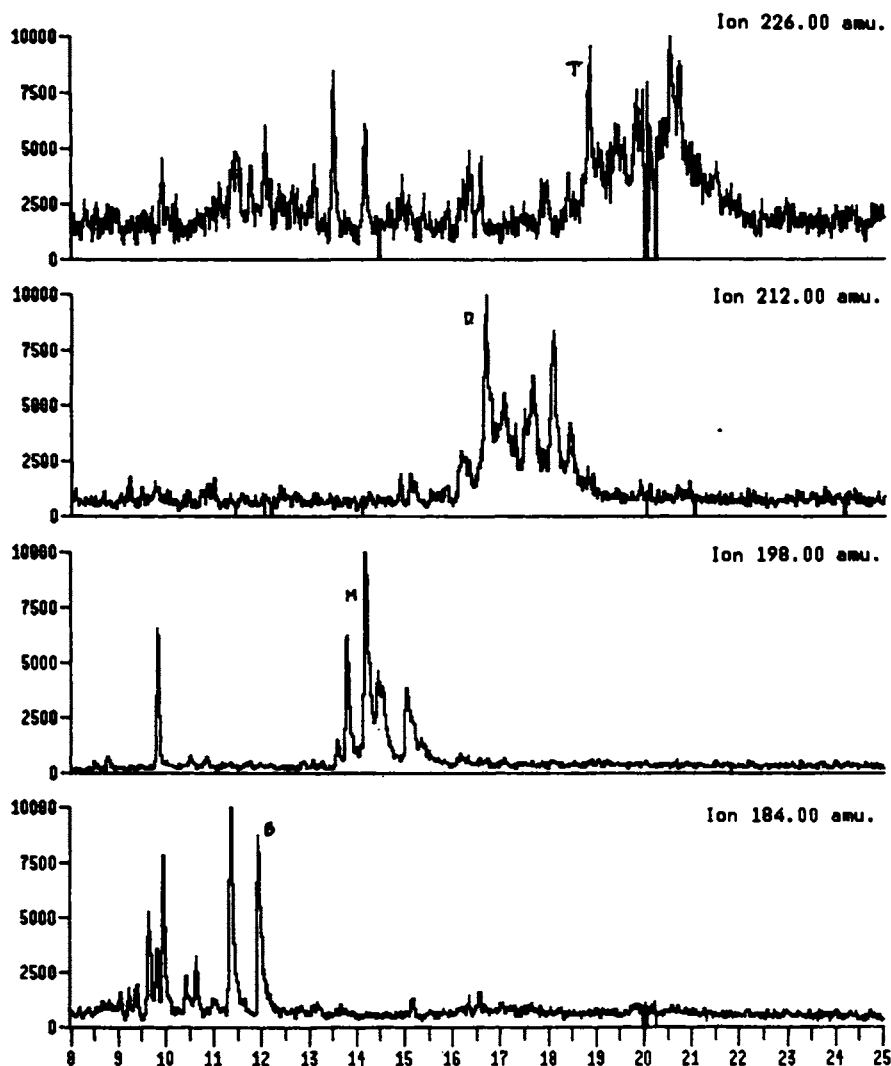


Figura 15. Fragmentogrames dels dibenzotiofè (B, m/z 184), metil (M, m/z 198), dimetil (D, m/z 212) i trimetil (T, m/z 226) dibenzotiofens de C 01.

s'hi troben els isòmers $\alpha\beta$ de 29, 30 i 31. Els hopens majoritaris tenen la insaturació en posició 17(21) i presenten màxim a C_{30} . A més d'aquests s'hi troba el 13(18)-hopè. Aquests hopens són més abundants a C 01 que a C 02. Totes aquestes assignacions es mostren a la taula 2.

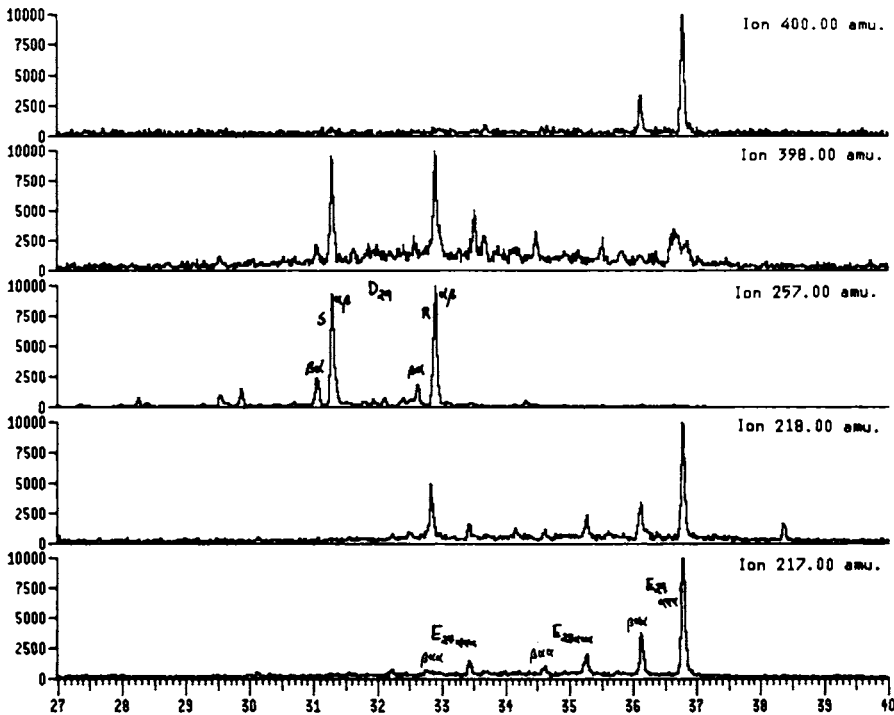


Figura 16. Fragmentogrames dels esterans (E, m/z 217 i 218), i diasterens (D, m/z 257) de la mostra C 02. Com a referència hi ha els fragmentogrames corresponents als pesos moleculars dels esteroides de 29 àtoms de carboni (saturat, m/z 400 i insaturat, m/z 398).

Taula 2.

- | | |
|---|--|
| 1. 22, 29, 30-17 α (H)-trisorhopà | 10. 17 β (H), 21 α (H)-hopà |
| 2. 22, 29, 30-17 β (H)-trisorhopà | 11. hopè |
| 3. bisnorhopè | 12. hopè |
| 4. 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopà | 13. 17 α (H), 21 β (H)-homohopà |
| 5. 17(21)-hopè | 14. 2-hopè |
| 6. 30-17 β (H), 21 α (H)-norhopà | 15. 17 β (H), 21 β (H)-hopà |
| 7. 17 α (H), 21 β (H)-hopà | 16. 17 β (H), 21 β (H)-homohopà |
| 8. 13(18)-neohopè | 17. 17 β (H), 21 β (H)-bishomohopà |
| 9. 17 β (H), 21 β (H)-norhopà | |

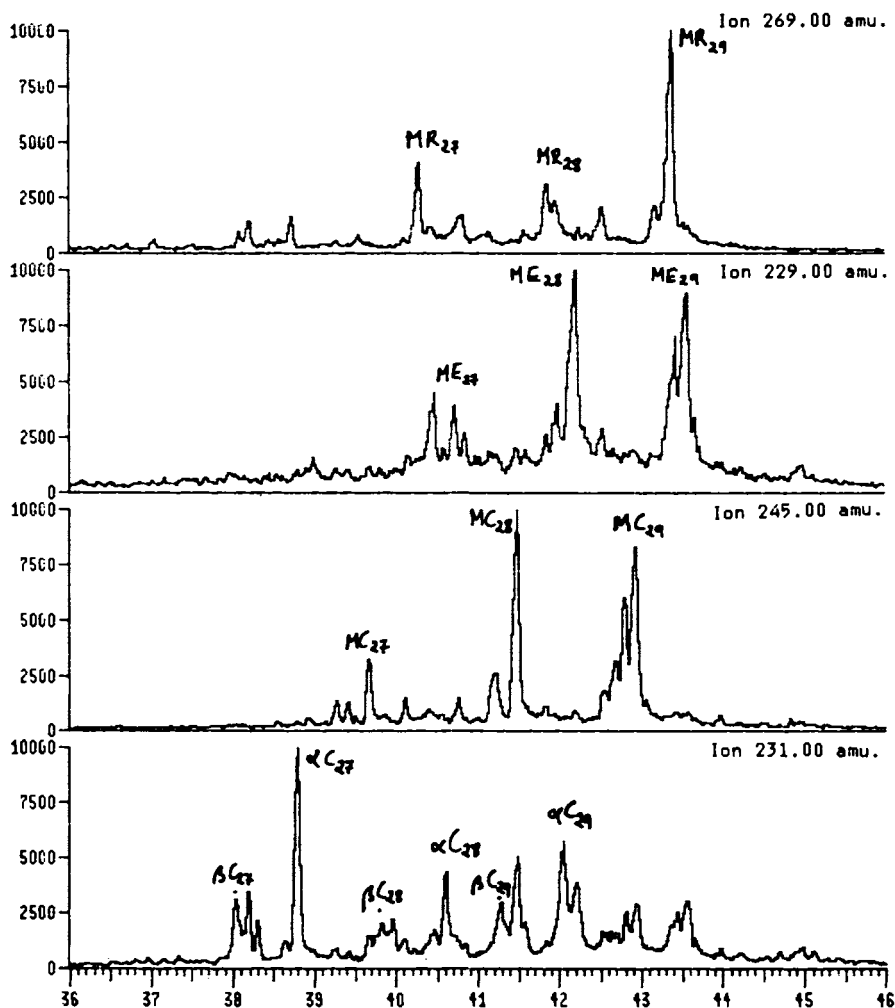


Figura 17. Fragmentogrames dels 4-metilestanols (ME, m/z 229), 4-metilesterols (MR, m/z 269), estanones (C, m/z 231) i metilestanones (MC, m/z 245) de C 01.

Respecte als hopanoides amb funcions oxigenades, en ambdues mostres han estat trobades quantitats importants d'hopanones de 27, 29, 31, 32 i 33 àtoms de carboni, amb màxim a la 30-homohopanoona. Entre els àcids hopanoics el majoritari és el C₃₂ $\beta\beta$, mentre que el C₃₁ $\alpha\beta$ també és important a la mostra C 01. A la figura 19 es mostra el fragmentograma m/z 263 corresponent a la cadena lateral dels isòmers del bishomohopanoat de me-

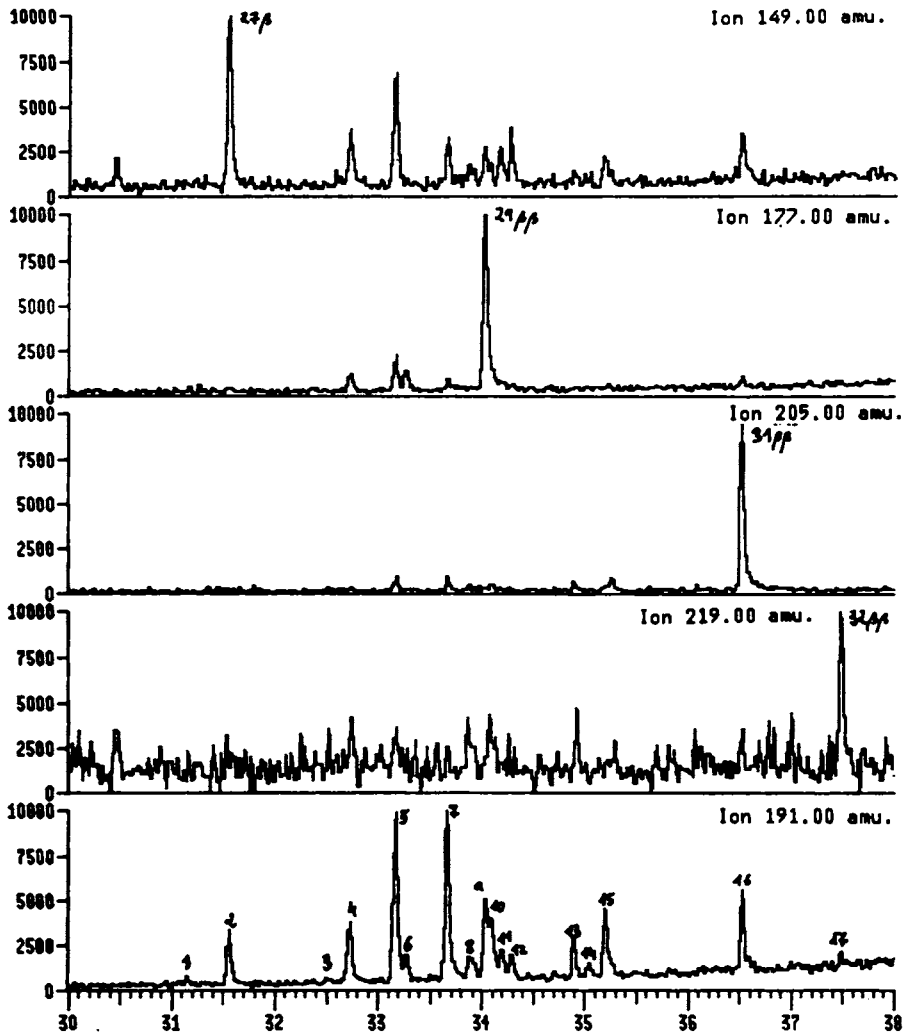


Figura 18. Fragmentograma corresponent a m/z 191, que descriu el perfil dels hopans de la mostra C 01, de 32 (m/z 219), 31 (m/z 205) i 29 (m/z 177) àtoms de carboni. La numeració es mostra a la taula 2.

til. El primer pic correspon al $\alpha\beta$, després el $\beta\alpha$ i finalment el majoritari $\beta\beta$. El mateix ordre d'elució es manté per a la resta d'homòlegs, que es troben en una concentració inferior.

Els compostos hopanoides sofrats identificats a les mostres de Campins comprenen els hopatiolans, que s'identifiquen per primera vegada en

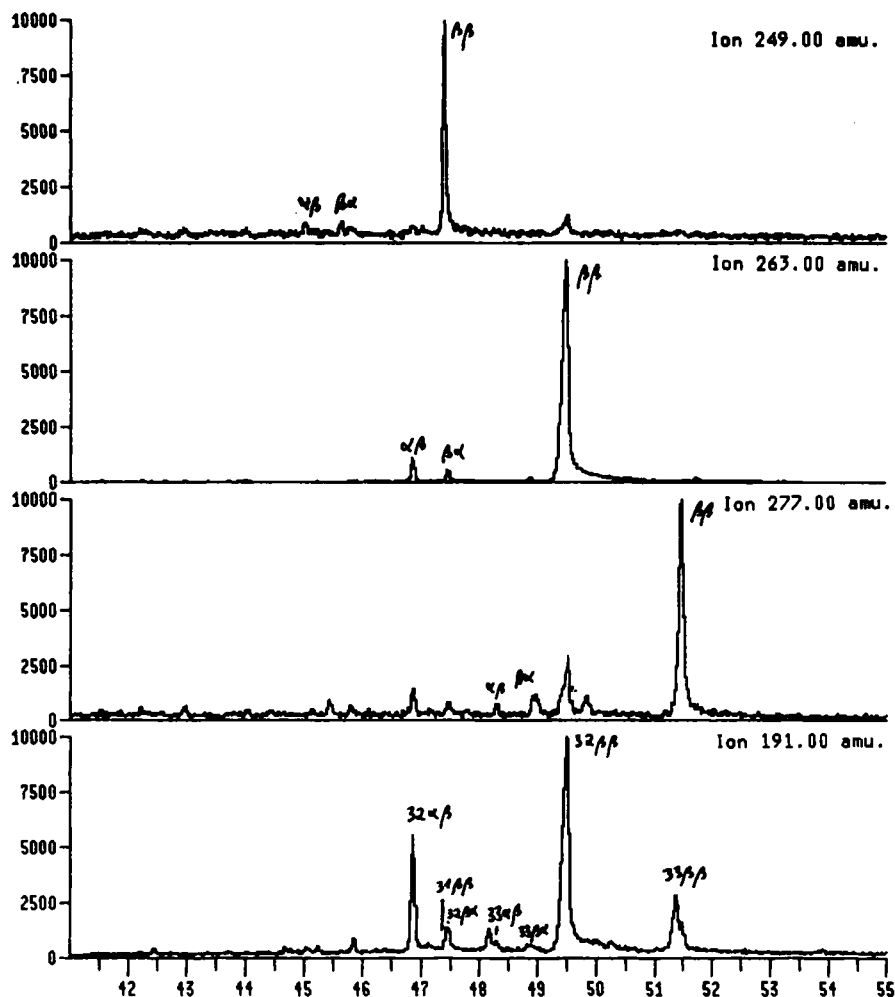


Figura 19. Fragmentograma dels àcids hopanoics (ester metilats m/z 191) i els fragments m/z 277, 268 i 249 que descriuen els àcids hopanoics C_{33} , C_{32} i C_{31} de la mostra C 02.

una mostra geològica. Predominen els homòlegs de 35 (m/z 291), si bé també hi ha els de 34 (m/z 277) i 33 (m/z 263) àtoms de carboni (figura 20). L'homòleg majoritari és el C_{35} mentre que quasi no hi ha C_{33} . Al fragmentograma m/z 291 destaquen els isòmers del 30-(2'-metilentiolanyl)-17 β , 21 β -hopà (LXXIX); primer s'elueix el diastereoisomer $\alpha\beta$, després el $\beta\alpha$ i finalment el $\beta\beta$. Amb molta menys proporció també hi han estat iden-

tificats isòmers d'aquest compostos anteriors, corresponents a sèries del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 β , 21 β -hopà (LXXX).

Els hopatofens constitueixen l'altre grup d'hopans sofrats trobats a les mostres de Campins. L'ur composició es representa mitjançant els fragmentogrames m/z 287, 273 i 259 de la figura 20. Com en el cas dels hopa-

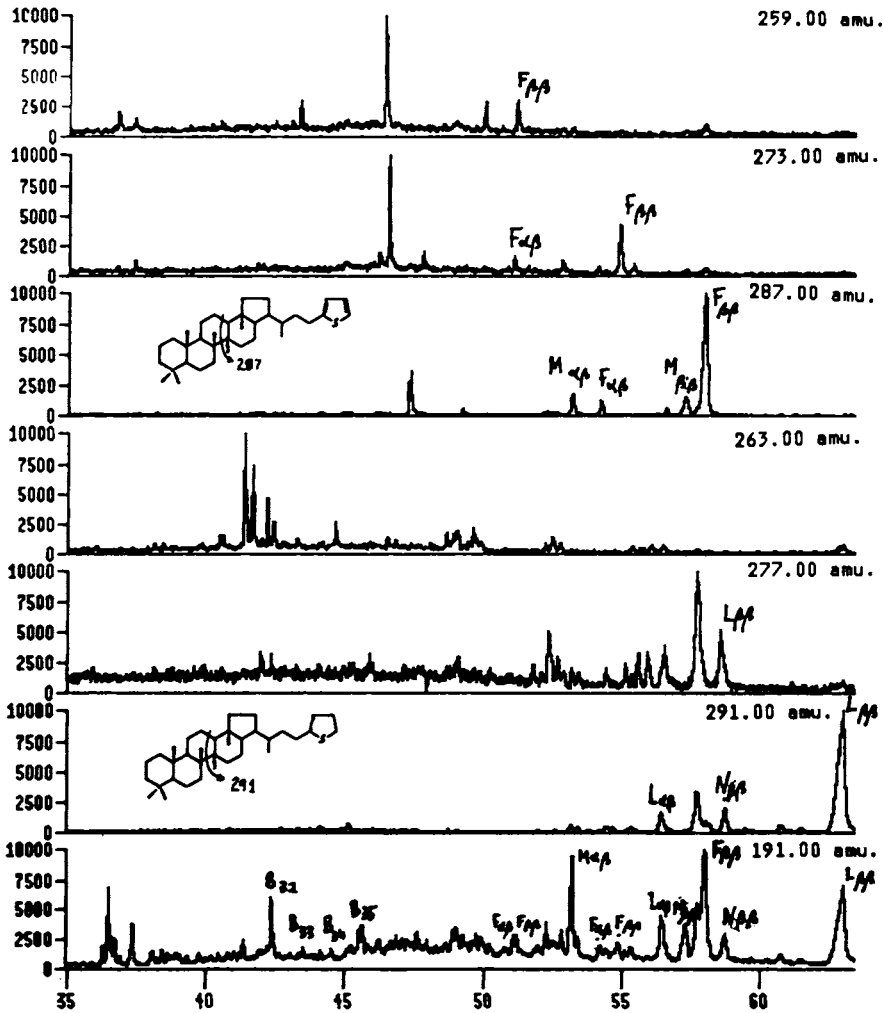


Figura 20. Fragmentogrames corresponents als hopanoides sofrats (m/z 191): hopatolans (hopanil (L) i metilhopanil (N)), C_{35} (m/z 291), C_{34} (m/z 277) i C_{33} (m/z 263) i hopaniltiofens (hopanil (H) i metilhopanil (M)) substituïts C_{35} (m/z 287), C_{34} (m/z 273) i C_{33} (m/z 259).

tiolans, el compost majoritari és el 2-hopaniltiofè de la sèrie $\beta\beta$ (LXXXI) i en menor proporció es troben homòlegs de la sèrie $\alpha\beta$. Al mateix fragmentograma i a temps de retenció inferior es destaquen els 5-metil-2-hopaniltiofens. Una altra vegada l'homòleg més abundant correspon a la sèrie $\beta\beta$ (LXXXII), i l'homòleg de la sèrie $\alpha\beta$ li segueix en abundància. Els espectres de masses d'aquests compostos es mostren a les figures 76, 77, 78 i 79 del primer capítol.

Altres triterpenoides. Han estat identificats compostos amb tres i quatre anells aromàtics d'estructura oleanoide, per exemple el 2, 2, 4a, 9-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 14b-octahidropicè (XCV) i el 2, 2, 9-trimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidropicè (XCIX) però també els corresponents a l'estructura ursanoide el 1, 2, 4a, 9-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 14b-octahidropicè (XCVI) i el 1, 2, 9-trimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidropicè (CII). A més d'aquests, han estat identificats els corresponents des-A-triterpens amb dos, tres i quatre anells aromàtics, com per exemple el 3, 3, 7, 12a-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 11, 12 12a-octahidrocrisè (CXI), el 3, 3, 7-trimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidrocrisè (CXIII) i el 1, 9, 10-trimetilcrisè (CXVI), que es mostren a la figura 21 de la conca de Rubielos. També hi ha estat trobat peril·lè. Entre els compostos oxigenats han estat identificats la ursenona, la norursenona i la friedelano; totes elles són presents en ambdues mostres amb concentracions elevades i semblants.

APORTACIONS PREDOMINANTS

Tant les distribucions d'alcans entre C_{25} i C_{33} amb predomini senar, com les d'alcohols i àcids grassos amb predomini parell, corresponents als homòlegs de cadena superior a C_{22} (Eglinton i Hamilton, 1963; de Leeuw, 1986), mostren que els residus provinents de plantes superiors (ceres cuticulars) són majoritaris a la conca de Campins. En aquest sentit l'abundància dels di i triterpenoides presents en forma de compostos aromàtics i cetònics també reflecteix la predominança de la vegetació continental (Brassell i Eglinton, 1983).

La segona aportació en importància és bacteriana. Aquesta es posa de manifest en la proporció important de compostos hopanoides, tant els no funcionalitzats (hidrocarbonats) com els funcionalitzats, hopanols, hopanones, àcids hopanoics i fins i tot hopatofens i hopatiolans. Aquests compostos reflecteixen la població bacteriana autòctona del llac. No obstant això també s'observen compostos indicatius d'activitat bacteriana al·lòctona fora del llac i que posteriorment foren transportats al llac. Així, les distribucions d'alquilcetones de predomini senar i màxim a C_{27} , si bé s'han trobat en plantes (Scora *et al.*, 1986), en general provenen de l'atac dels

bacteris i fongs del sòl (Allen *et al.*, 1971) sobre els alcans representatius de la vegetació terrestre. Usualment es troben alquilcetones i alcanols secundaris amb distribucions paral·leles a la composició d'alcans a partir dels quals s'han originat (Albro, 1976), tal com en el cas de la conca de Campins. Aquests processos d'oxidació suposen la presència de quantitats elevades d'oxigen en el medi de transformació. Aquest difícilment era disponible en un ambient tan reductor com la conca de Campins, i per tant aquestes cetones han de reflectir processos d'oxidació produïts fora del medi de sedimentació. Una situació semblant ha estat descrita per Grimalt i Albaigés (1990) en les llacunes del delta de l'Ebre. Les distribucions d'al·dehids sense predomini parell-senar també són indicatives d'atac microbià dels alcans provinents de plantes superiors (Peterson *et al.*, 1966; Killinger, 1970). Altres compostos identificats que també poden ésser indicatius dels processos d'oxidació microbiana anteriorment descrits són els hidroxiàcids centrats al mig de la cadena i els àcids dicarboxílics.

D'altra banda, aquests compostos funcionalitzats en alguns casos poden ser indicadors d'aportacions bacterianes generades dins la mateixa conca. Aquest és el cas de la distribució de metilcetones entre C_{12} i C_{20} amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell, que és paral·lela a la distribució de n -alcans amb predomini parell d'origen bacterià (Grimalt i Albaigés, 1987). D'una manera semblant, les distribucions de ζ -(ω -1)-hidroxiàcids de predomini parell poden ésser indicadores d'aportacions bacterianes directes ja que han estat trobades als cianobacteris (Matsumoto *et al.*, 1988).

Les aportacions algals, encara que minoritàries, es poden reconèixer per l'abundància dels derivats esterànics de C_{27} . En aquest sentit la presència de 4-metilesteroides és concordant amb l'abundància de dinoflagel·lats (de Leeuw *et al.*, 1980) ja detectada per petrografia. La presència de ω -hidroxiàcids de predomini parell, també confirma l'existència d'aquestes aportacions algals (Nichols *et al.*, 1982).

AMBIENT DEPOSICIONAL

El tret principal de la conca de Campins és el seu elevat caràcter reductor. Això es reflecteix, per exemple, en el baix valor del quocient prista/fità propi dels medis deposicionals anòxics (Dydik *et al.*, 1978). La bona preservació de compostos fàcilment degradables, com els esteroides i hopanoides oxigenats o els alcohols i cetones lineals, també és indicativa d'aquesta situació.

El caràcter reductor del llac també es posa de manifest en la presència de compostos sofrats que implica processos de reducció de sulfats fins a

l'estadi de sulfurs. En aquest sentit, l'existència d'una sulfatoreducció important vingué afavorida per l'entrada de compostos oxidats de sofre provinents de la meteorització dels materials hercinians de l'àrea font. Aquesta condició, juntament amb l'existència d'una elevada velocitat de sedimentació i, per tant, gran abundància de matèria orgànica i condicions anòxiques al fons del llac, donà lloc a una gran quantitat de compostos organosofrats que han estat trobats en el registre fòssil del llac.

El darrer aspecte important que cal considerar a la conca de Campins es refereix al seu grau de salinitat. La representació dels diagrames de la figura 21 corresponents a la raó pristà/fità i la raó dels homòlegs C_{20} dels tiofens isoprenoides $b + c/a$ versus la raó trimetilcromà/cromans totals, dóna lloc a uns valors de salinitat moderada per a les mostres estudiades. En aquest sentit la manca de predomini de l'homòleg C_{35} d'entre els 17(21)-hopens i l'absència del gammacerà, també concorda amb una situació de forta anòxia però salinitat moderada. A més d'això, la presència de

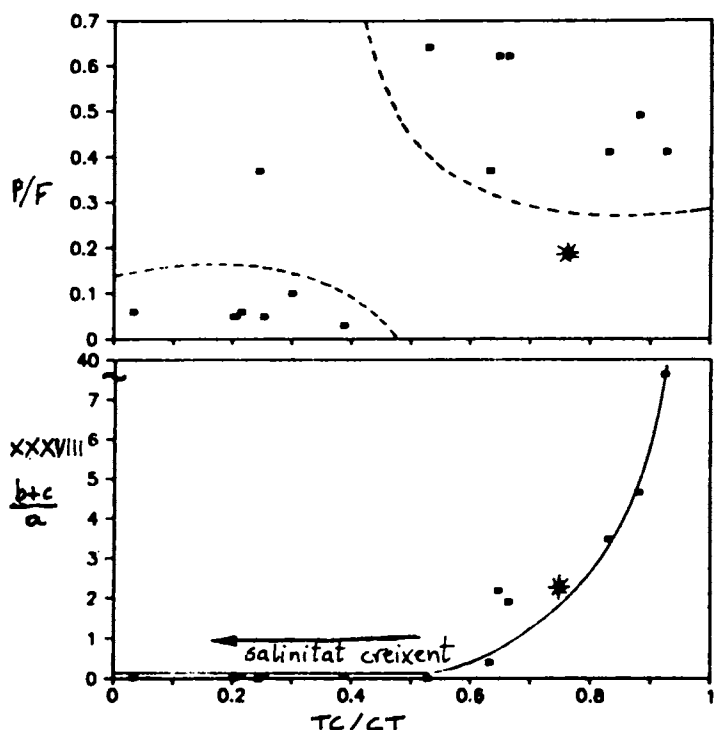


Figura 21. Diagrames de salinitat. Pristà/fità (P/F) i tiofens isoprenoides (XXXVIII, $b + c/a$) versus trimetilcromans/cromans totals (TC/CT). Amb * es marquen els valors corresponents a Campins (tret de Sinninghe Damsté, 1988).

fauna d'aigua dolça en el registre sedimentari (Anadón, 1986), fa pensar en un llac d'aigües dures, més que no pas en un sistema evaporític corresponent als primers estadis de precipitació dels carbonats (Pueyo *et al.*, 1986).

PROCESSOS DIAGENÈTICS

Atesa la contribució de materials al·lòctons a la conca de Campins, un dels processos diagenètics que es poden descriure a partir dels compostos identificats és l'aromatització dels abietanoides (Simoneit, 1986). Aquest es mostra a la figura 22. Excepte els precursors (abietadiens i àcid abiètic),

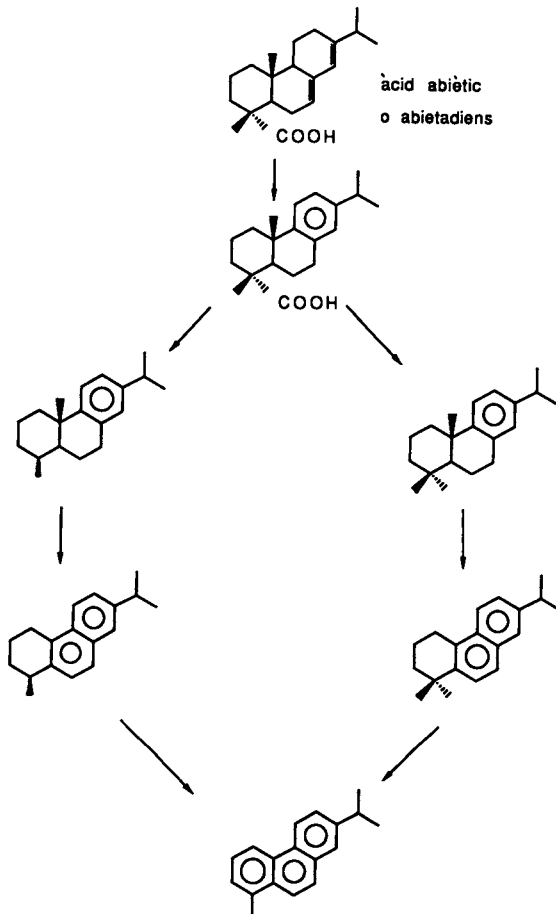


Figura 22. Procés diagenètic dels abietanoides.

s'han pogut trobar tots els compostos que es presenten en aquesta figura. Els corresponents espectres de masses es mostren al primer capítol.

Aquests compostos, que provenen de plantes terrestres, durant la sedimentació i posterior diagènesi, experimenten d'una banda la desmetilació i/o descarboxilació del substituent en posició 4 tot donant lloc a la sèrie dels norabietans. Un altre procés de diagènesi consisteix en la progressiva aromatització que s'inicia a l'anell C avança pel B i finalment arriba a l'A, amb què es genera retè com a producte final de la diagènesi.

Altres processos diagenètics que es poden estudiar a les mostres de Campins corresponen als hopanoides. Aquests ja han estat descrits en bona part a la figura 19 del segon capítol durant l'estudi de la conca de Ribesalbes, que, com la de Campins, també es caracteritza per un medi anòxic i presència activa de bacteris sulfatoreductors. Aquestes condicions permeten de suposar que en aquesta conca la síntesi de compostos organosofrats es produeix a partir de precursors lipídics mitjançant l'addició induïda microbianament d'àcid sulfhídric a alquens o alcohols (Valisolalao *et al.*, 1984; Sinninghe Damsté, 1988). No sembla probable una síntesi a partir de sofre elemental ja que requereix temperatures elevades (Schmid *et al.*, 1987).

Un altre procés diagenètic que cal considerar en aquesta conca es refereix als processos de transformació del fitol (figura 23). Aquest isoprenoide majoritàriament prové de la clorofil·la. En funció de l'ambient deposicional pot donar lloc a pristà (oxidant) o fità (reductor) i diferents isòmers del tiolà i tiofè isoprenoide C₂₀ (sulfatoreductor).

En medi òxic el fitol dona lloc a la 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona (Ikan *et al.*, 1973). Per isomerització del doble enllaç del fitol de la posició 2 a la 1 s'obté el fitanal. Aquest, en medi òxic, pot donar lloc a l'àcid fitanoic; no obstant això, aquest també pot provenir de la hidrogenació de l'àcid fitanoic. A partir d'aquests àcids es poden formar les lactones. I finalment l'àcid fitanoic en medi oxidant es pot descarboxilar tot generant pristè i finalment pristà.

En canvi, si el medi és reductor, la deshidratació del fitol produeix fitadiens i a partir d'aquests, fitens, que per reducció donen lloc finalment al fità, propi dels medis reductors. Cal advertir, tanmateix que el fità es pot originar a partir d'altres precursors diferents al fitol (Goossens *et al.*, 1986). Finalment, en els processos de sulfatoreducció, els fitadiens, per addició de l'àcid sulfhídric, donen lloc als tiolans i aquests, per un mecanisme encara desconegut, als corresponents tiofens.

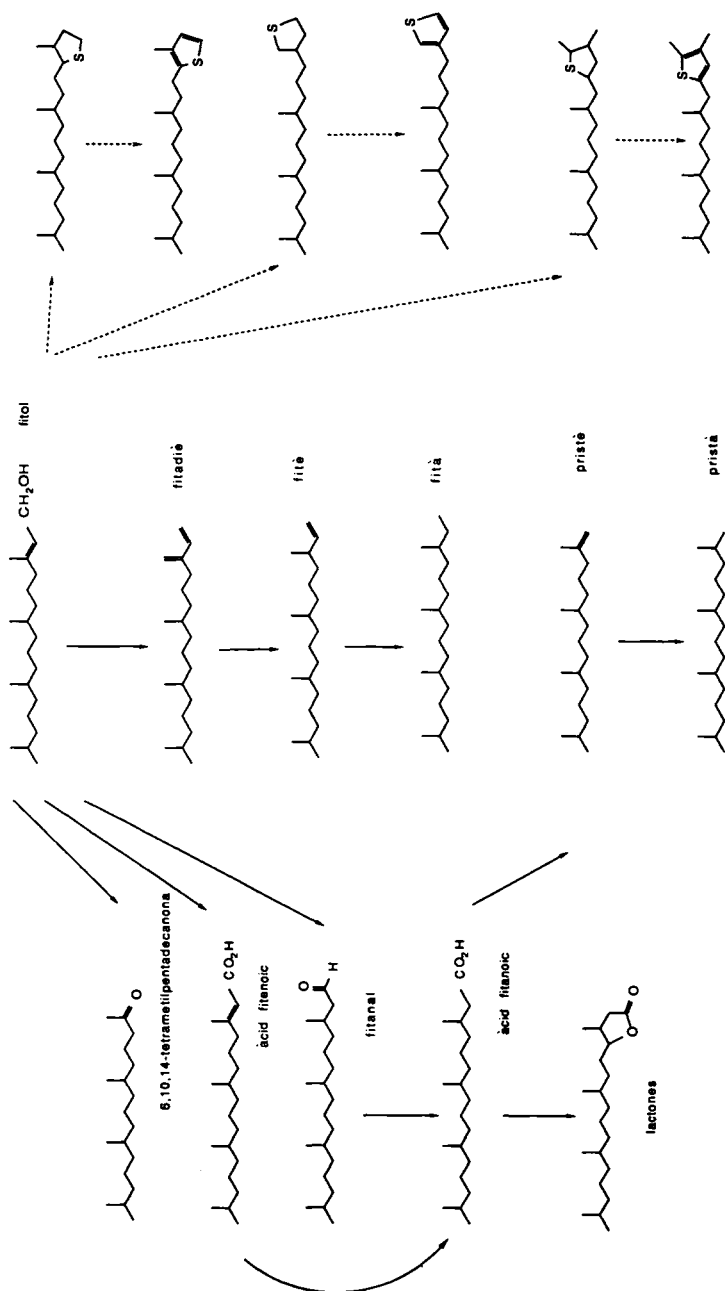


Figura 23. Procés diagenètic del fitol.

CONCA DE RUBIELOS DE MORA

SITUACIÓ GEOLÒGICA

La seqüència lacustre de Rubielos està situada al SE de la Serralada Ibèrica, i com les anteriors conques descrites resta limitada per falles (figura 1). Es formà al Miocè mitjà, entre el Serraval·lià i el Languià, fa uns 13 milions d'anys. El llac degué tenir una superfície d'uns 35 Km², i una àrea font no gaire més extensa, constituïda fonamentalment per calcàries del Cretaci. Els principals ions del llac foren l'hidrogenocarbonat, el calci i el magnesi, mentre que de forma secundària també ho fou el sulfat (Anadón *et al.*, 1988a).

A la seqüència lacustre estudiada (figura 2) es distingeixen tres unitats (Anadón *et al.*, 1988b): la unitat inferior (A) formada per uns 300 m de gresos, d'origen al·luvial; la unitat intermèdia (B), d'uns 70 m de gruix, formada fonamentalment per calcàries amb abundant presència de bioclasts i lignits, que correspon a un estadi del llac d'aigües poc profundes, i la unitat superior (C) de fins a uns 300 m de gruix. Aquesta es pot subdividir en tres fàcies. La fàcies C1 és formada principalment per pissarres bituminoses laminades, amb escassa bioturbació; en aquesta fàcies es troba un contingut elevat de matèria orgànica i molt bona preservació de fòssils delicats, com ara insectes, amfibis i fulles. A més, aquesta unitat també conté ritmites que s'alternen amb aragonita i lutites. La fàcies C2, fins a 150 m, és formada per gresos, lutites i conglomerats provinents d'una deposició detrítica. Finalment, la fàcies C3, de fins a 200 m de gruix, és constituïda per seqüències de lutites i margues no laminades orgànicament pobres, que s'alternen cíclicament amb fàcies laminades de lutites sorrenques i pissarres bituminoses amb un elevat contingut de llavors de *Rupia*. Els cicles trobats reflecteixen un episodi semblant a C1 de llac profund mero-míctic, en el qual la seqüència de cicles amb roques laminades i no laminades s'originà pels canvis periòdics (òxic-anòxic) del fons del llac.

Les mostres analitzades corresponen als diferents estadis d'evolució lacustre (vegeu figura 2). Així la fàcies C3 és representada per les mostres Rub 02 i Rub 04 que corresponen a l'estadi òxic d'un cicle i les mostres Rub 06 i Rub 11 corresponents a l'estadi anòxic del mateix cicle. La fàcies C1 és representada per la mostra Rub 18, i finalment dins la unitat B ha estat escollida la mostra Rub 24.

Les mostres corresponents a la fàcies C3 són lutites, si bé la Rub 06 és lleugerament margosa. La mostra Rub 18 és una lutita molt fètida, i la mostra Rub 24 és una pissarra carbonosa, associada a un lignit.

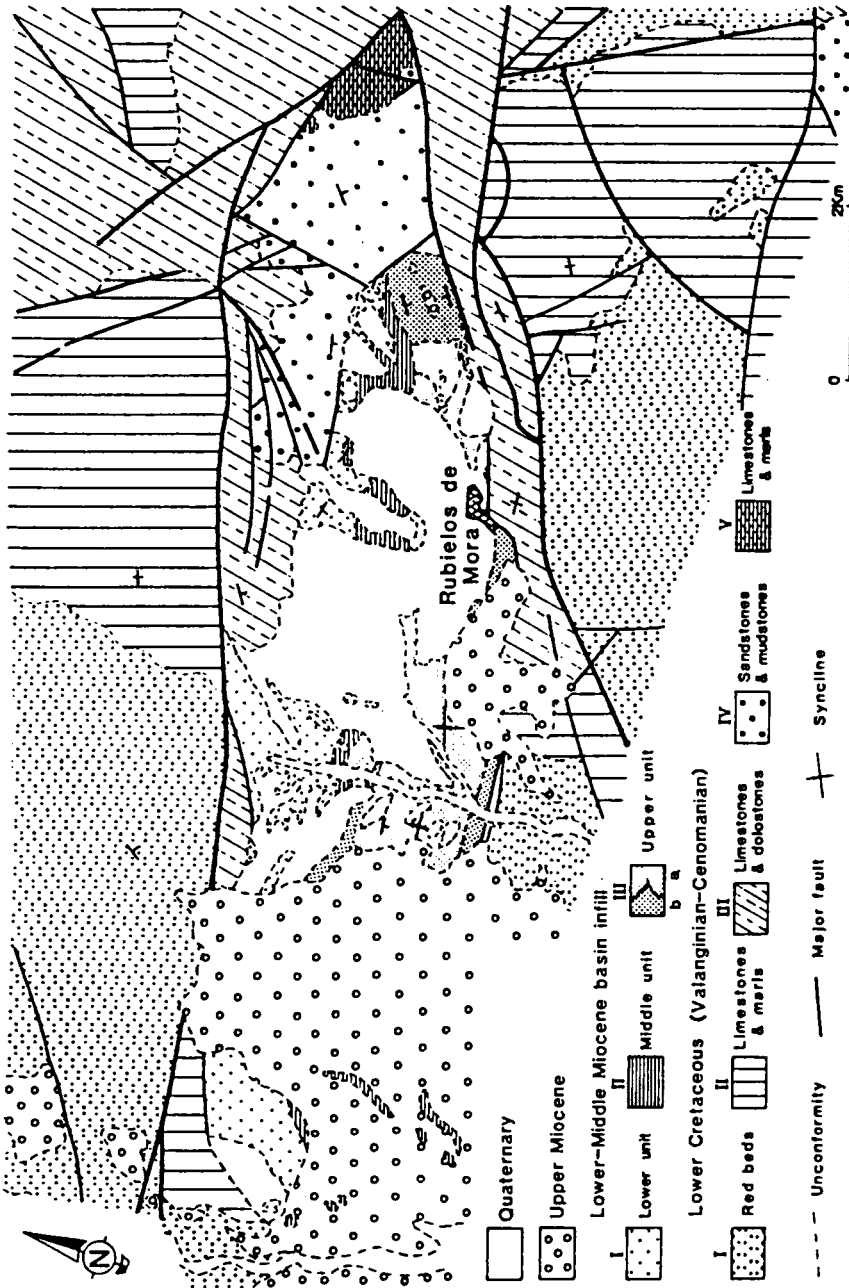


Figura 1. Situació geològica de la conca de Rubielos de Mora (extret d'Anadón *et al.*, 1988a).

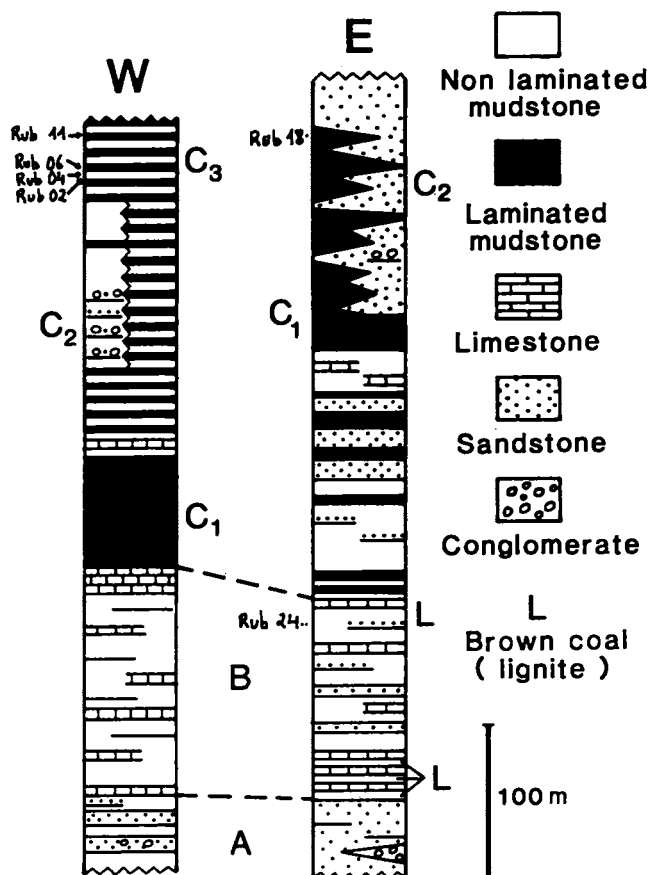


Figura 2. Situació de les mostres analitzades dins les columnes estratigràfiques de la conca de Rubielos de Mora (extret d'Anadón *et al.*, 1988a).

ANÀLISI DE LA MATÈRIA ORGÀNICA

L'índex d'hidrogen obtingut per piròlisi dels sediments (Anadón *et al.*, 1988a) proporciona una primera descripció de les condicions deposicionals corresponents a les mostres analitzades (figura 3). Les mostres relacionades amb condicions deposicionals òxiques tenen un índex baix, que correspon a una situació de poca preservació de la matèria orgànica. En aquest sentit, les mostres de menor índex són la Rub 02 i a continuació la Rub 04. En canvi, les mostres pertanyents a la fase anòxica del cicle (Rub 06 i Rub 11) tenen uns valors elevats d'índex d'hidrogen que corresponen

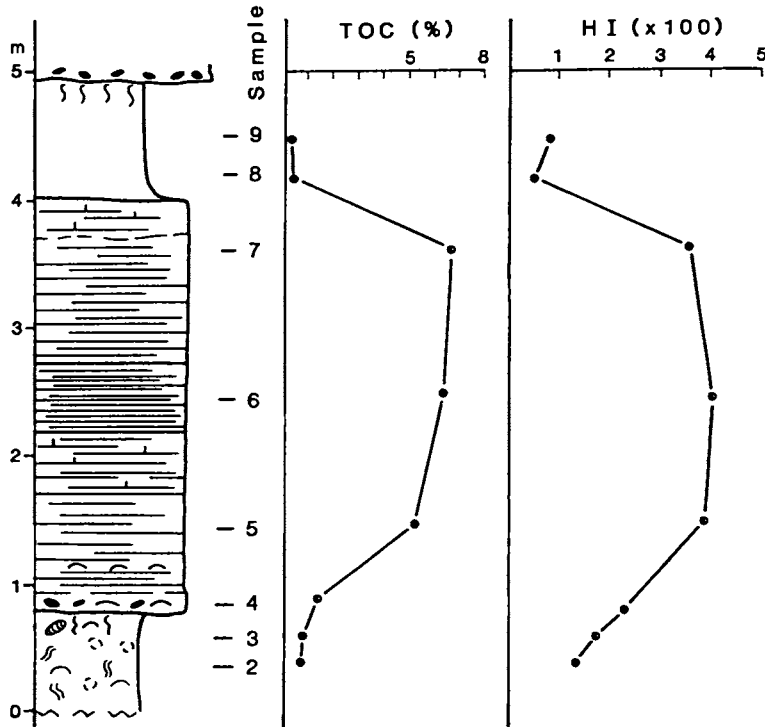


Figura 3. Representació del carboni orgànic total (TOC) i l'índex d'hidrogen (HI) per a les mostres del cicle òxic-anòxic estudiades (extret d'Anadón *et al.*, 1988b).

a una bona preservació. L'anàlisi petrològica de Rub 06 indica la presència de *Botriococcus*, teixit epidèrmic de plantes superiors i grans de pol·len.

Les dades corresponents a la composició elemental d'aquestes mostres (taula 1) també concorden amb els índexs d'hidrogen mostrats a la fi-

Taula 1.

Mostra	% C	% S	% N
Rub 02	0,4	0,06	0,18
Rub 04	1,5	0,20	0,22
Rub 06	7,2	0,24	0,37
Rub 11	7,3	0,65	0,20
Rub 18	5,2	0,10	0,06
Rub 24	39,3	3,65	1,26

gura 3. Així, els valors més baixos de carboni orgànic es troben a la mostra Rub 02. La mostra Rub 04 (deposició òxica) presenta uns valors més alts, però encara reflecteix un percentatge baix en comparació amb les mostres corresponents a condicions anòxiques (Rub 06 i Rub 11). El contingut de carboni orgànic de la mostra Rub 18 la fa, en principi, molt més semblant a les mostres analitzades de la facies anòxica. Finalment, l'elevat percentatge de la mostra Rub 24 correspon a unes condicions deposicionals de formació de carbó. D'altra banda, la composició de N i S d'aquestes mostres és bastant uniforme, especialment si els valors de la taula 1 es consideren en relació amb el carboni orgànic.

ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ LIPÍDICA

Compostos acíclics

Compostos hidrocarbonats. A la figura 4 es mostren els cromatogrames de la primera fracció de les mostres estudiades. En tots els casos els *n*-alcans apareixen com a components majoritaris.

En general les distribucions comprenen els homòlegs de C_{14} a C_{35} amb predomini dels alcans de nombre senar d'àtoms de carboni. Les diferències més significatives consisteixen en la proporció relativa dels homòlegs de cadena curta ($<C_{25}$). En dos casos, Rub 04 i Rub 24, aquesta és molt baixa. A la resta de mostres la proporció és elevada, amb el fet excepcional que a Rub 11 es troba una distribució d'homòlegs inferiors a C_{22} amb predomini dels alcans de nombre parell d'àtoms de carboni. Un darrer tret distintiu és la manca de predomini entre els homòlegs de cadena curta de les mostres Rub 02 i Rub 06.

Entre els compostos minoritaris d'aquests cromatogrames es troben alguns lineals a Rub 02 i Rub 06, que constitueixen mesclades d'homòlegs entre C_{21} i C_{25} amb una distribució anàloga als alcans. Els alguns ramificats tan sols es troben en quantitats importants a Rub 06 i Rub 11. Finalment, les raons pristà/fità són properes a la unitat; així, a Rub 02 és de 0.7 i la més petita de totes és a Rub 11, 0.3.

Compostos oxigenats. A les mostres Rub 06 i sobretot a Rub 11 han estat trobades quantitats importants de les lactones mostrades a la figura 29 del primer capítol. Al lignit Rub 24, tal com es mostra al fragmentograma de la figura 5, han estat trobades quantitats apreciables de cromans amb una distribució amb màxim al 2, 5, 7, 8-tetrametil-2-(4, 8, 12-trimetiltridecil)cromà.

La composició de la fracció d'alcohols es mostra a la figura 6. Els 1-al-

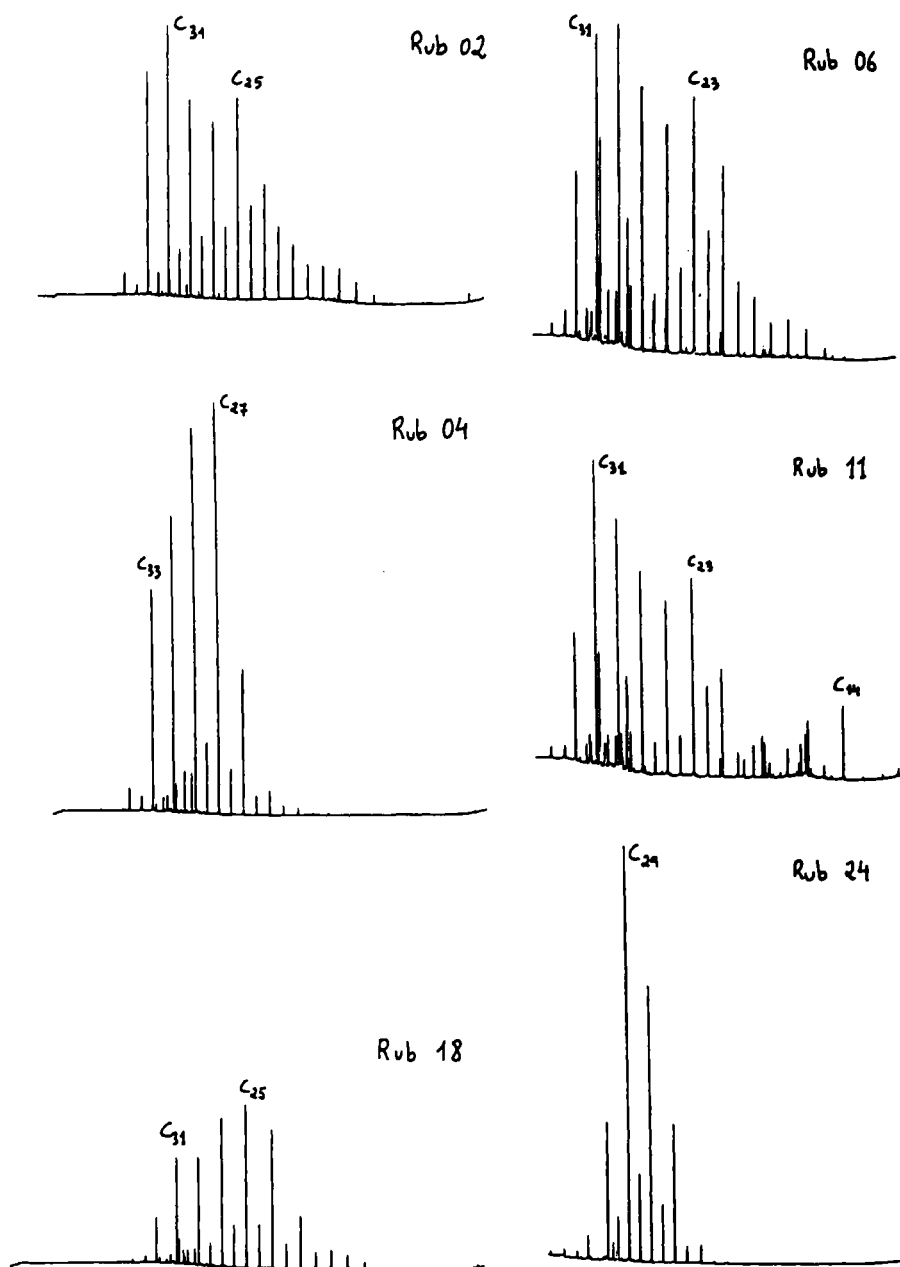


Figura 4. Cromatogrames de la primera fracció de les mostres Rub 02, 04, 06, 11, 18 i 24 corresponents als alcans (C).

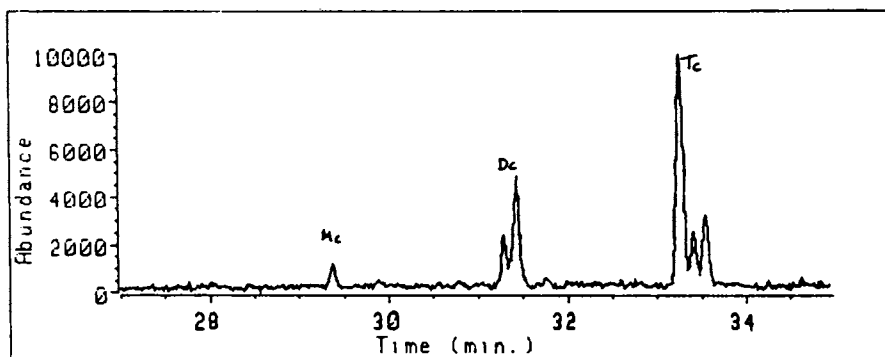


Figura 5. Fragmentograma corresponent als metil (MC), dimetil (DC) i trimetil (TC)-2-metil-2-(4, 8, 12-trimetiltridecil)cromans de Rub 24.

canols hi són majoritaris. En general constitueixen mesclades d'homòlegs entre C_{14} i C_{32} amb un fort predomini dels homòlegs amb un nombre parell d'àtoms de carboni. A les mostres Rub 02 i 04 hi ha màxims als homòlegs C_{22} i C_{28} , mentre que a Rub 06 i 11 hi ha un màxim destacat a C_{22} . A Rub 18 i Rub 24 el màxim està situat a C_{26} .

A més dels 1-alcanols, a totes les mostres excepte a Rub 24 es troba una distribució de 2-alcanols de C_{23} - C_{33} amb predomini dels homòlegs de cadena senar i màxim entorn del C_{31} . Això es posa de manifest a la figura 7, on es representen els fragmentogrames m/z 75 i m/z 117 corresponents als 1-alcanols i 2-alcanols.

A la figura 8 es presenten els cromatogrames corresponents a la quarta fracció de les mostres analitzades. Tal com es pot observar, aquests presenten una gran complexitat, ja que dins aquesta fracció elueixen els aldehyds, cetones i alguns esters metílics. Per això, cal recórrer a la fragmentografia de masses per a l'estudi d'aquests compostos. Així, a la figura 9, es mostren els fragmentogrames m/z 75 que destaquen els aldehyds en forma d'acetals metílics, m/z 74 que permeten reconèixer els esters metílics, i m/z 59 i 72, que corresponen a les metil i etilcetones, respectivament.

Els aldehyds presenten una distribució diferent a cada mostra (figura 8). A Rub 02 es troba una mescla d'homòlegs entre C_{21} i C_{30} sense predomini definit. La mostra Rub 04 presenta una distribució semblant, però el nivell de concentració és més baix (figura 9A). La composició de les mostres Rub 06 i Rub 11 tampoc no presenta predomini parell-senar encara que el docosanal hi és majoritari (figura 9B). Finalment, les mostres Rub 24 i Rub 18 (aquesta darrera en menor proporció) presenten distribucions d'aldehyds amb un cert predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell entre C_{24} i C_{28} (figura 9C).

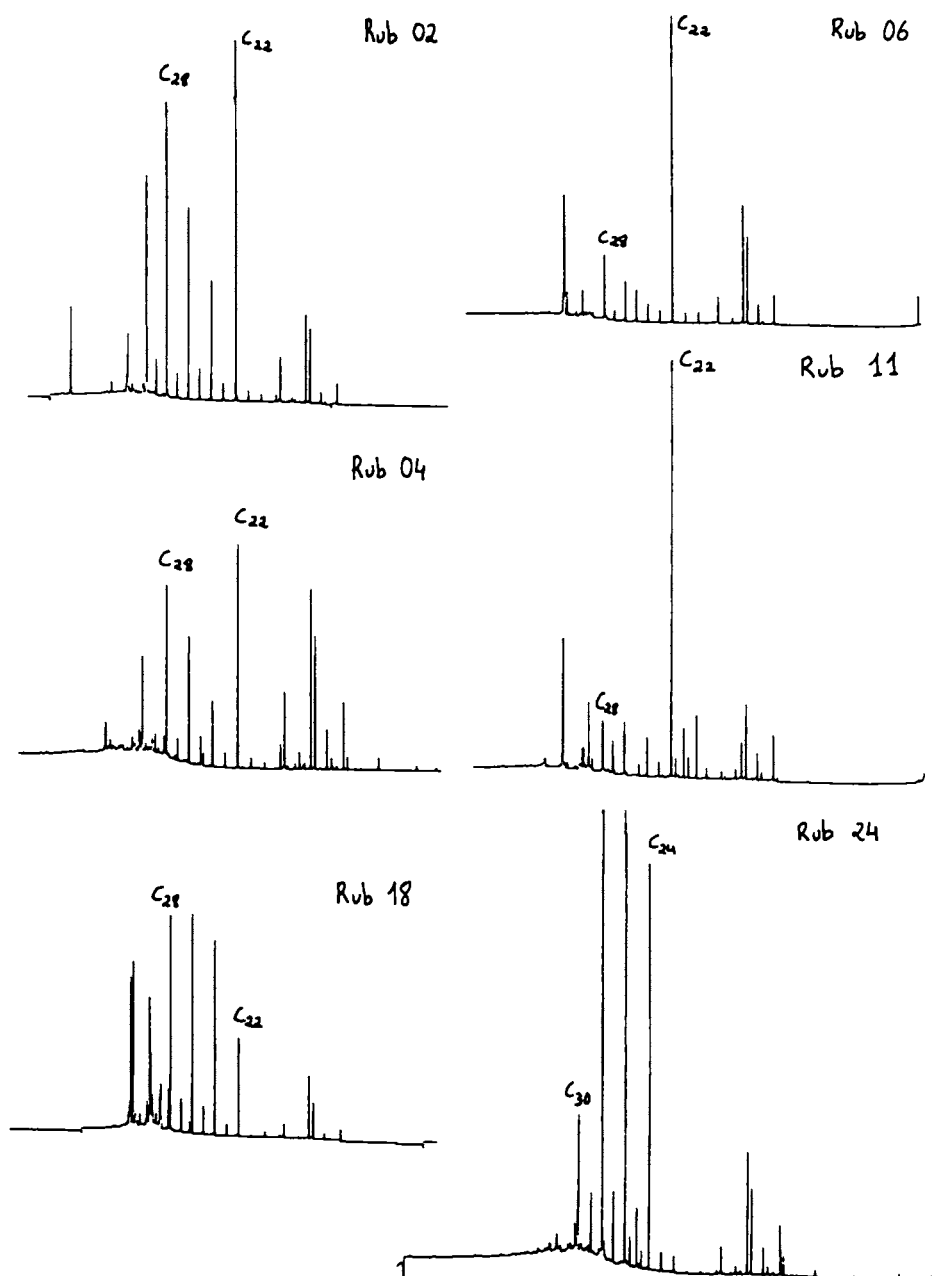


Figura 6. Cromatogrames de la cinquena fracció de les mostres Rub 02, 04, 06, 11, 18 i 24 corresponents als alcohols (C).

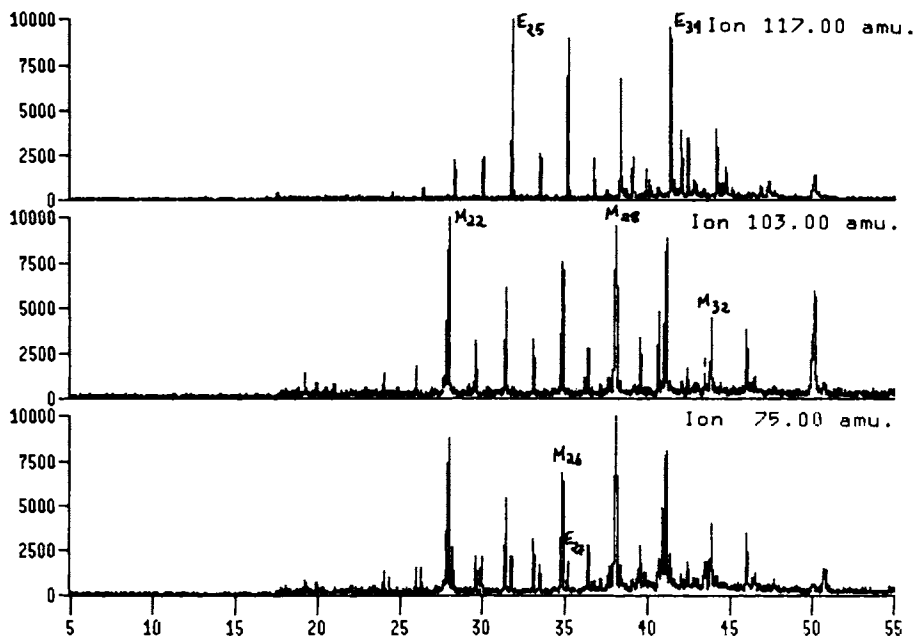


Figura 7. Fragmentogrames corresponents als alcohols (m/z 75); 1-alcohols (M , m/z 103) i 2-alcohols (E , m/z 117) de la mostra Rub 02.

Les distribucions de les cetones també es troben representades a la figura 8. Ara bé, a la figura 9 es mostren els fragmentogrames m/z 58 i 72 de Rub 04, 11 i 24 que permeten identificar les metil i etilcetones d'una manera més clara. A la mostra Rub 02 les metilcetones presenten una distribució entre C_{17} i C_{33} amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar i màxim a C_{25} . Una distribució semblant s'observa a la mostra Rub 11, on a més dels homòlegs esmentats també es troba una mescla de C_{12} - C_{20} metilcetones de longitud de cadena parell amb màxims a C_{12} i C_{18} . Aquest tipus de cetones de més baix pes molecular també és present a Rub 06. En aquest cas el màxim de la distribució global és a C_{23} . Finalment les mostres Rub 04, Rub 18 i Rub 24 es caracteritzen per unes distribucions entre C_{20} i C_{33} amb màxim entorn de C_{29} i absència de C_{12} - C_{18} metilcetones.

Les etilcetones només es troben en quantitats importants a les mostres Rub 06 i Rub 11, amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell i màxim a C_{20} (vegeu figura 9). A més d'aquestes cetones lineals, també s'hi troben quantitats importants de 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona. Aquesta és majoritària a les mostres Rub 06, Rub 11 i Rub 24, mentre que a la mostra Rub 02 es troba en menor proporció.

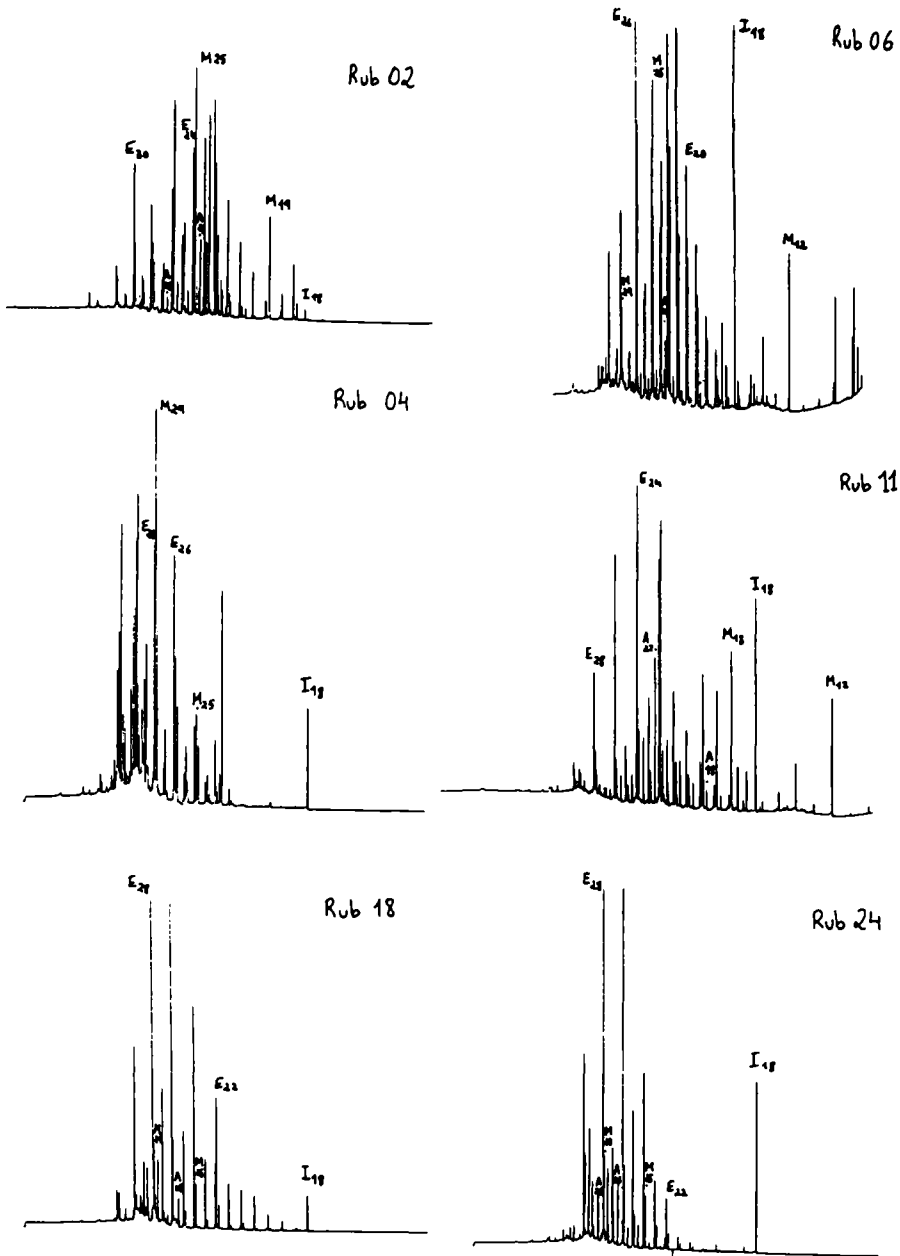


Figura 8. Cromatogrames de la quarta fracció de les mostres Rub 02, 04, 06, 11, 18 i 24 corresponents als aldehyds (A), metil (M) i isoprenoïl (I) cetones i esters metílics (E).

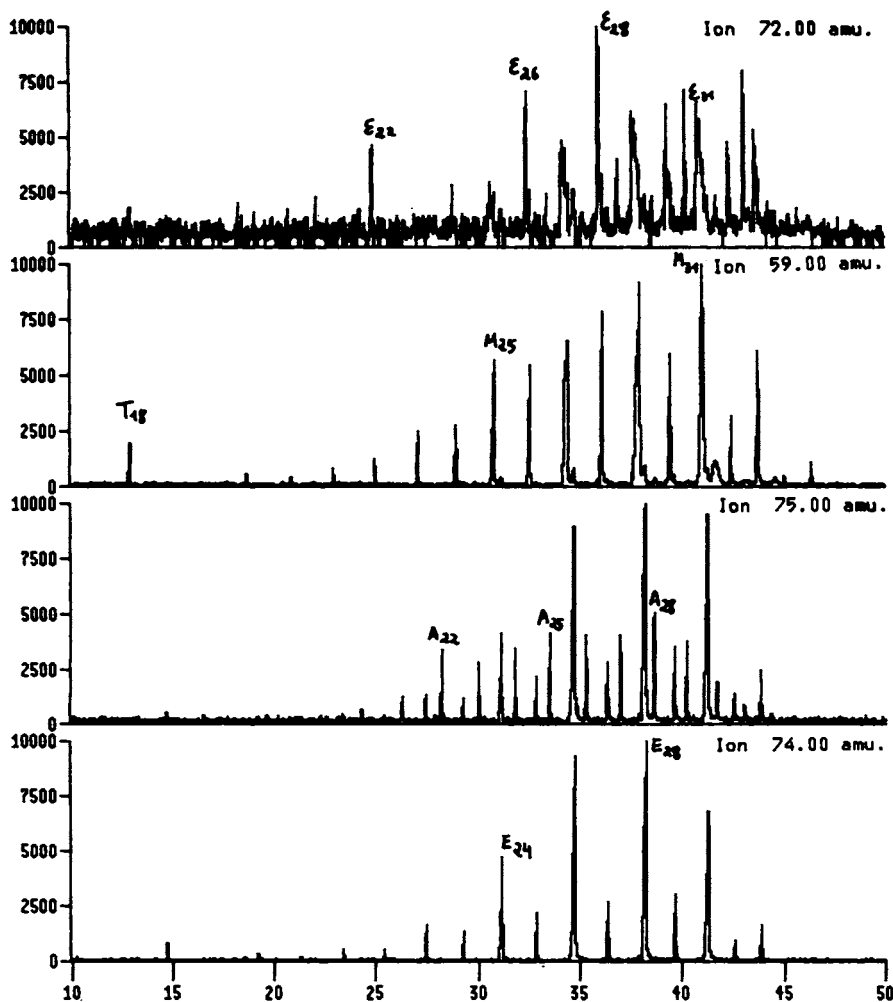


Figura 9A. Fragmentogrames corresponents als esters (E, m/z 74), acetals metàlics (A, m/z 75), metilcetones (M, m/z 59) i etilcetones (ϵ , m/z 72) de la mostra Rub 04. A més T correspon a la 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona.

La composició de la fracció àcida es presenta a la figura 10 mostrant els corresponents cromatogrames de gasos. Aquests comprenen mesclcs d'homòlegs entre C_{14} i C_{32} amb predomini dels de nombre parell d'àtoms de carboni. A tots els casos, la distribució modal entre C_{22} i C_{32} és predominant. No obstant això, també s'observa una distribució modal a l'entorn

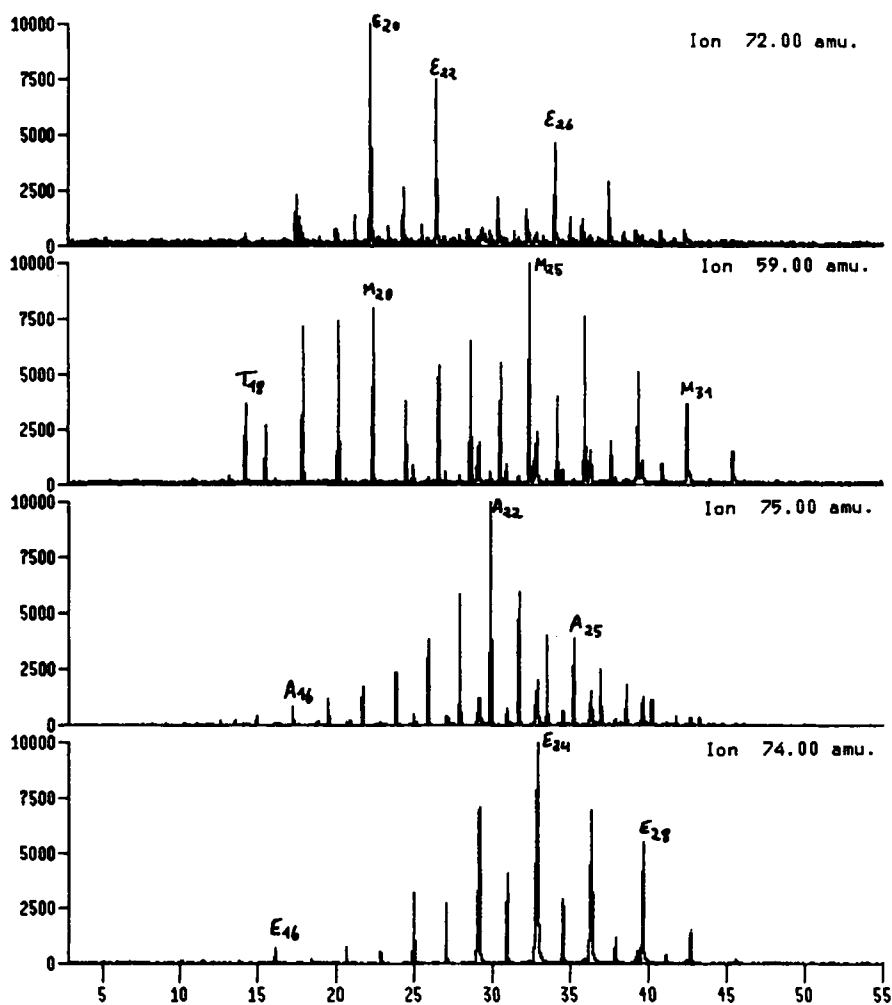


Figura 9B. Fragmentogrames corresponents als esters (E, m/z 74) acetals metílics (A, m/z 75), metilcetones (M, m/z 59) i etilcetones (ϵ , m/z 72) de la mostra Rub 11. A més T correspon a la 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona.

de l'àcid hexadecanoic que inclou alguns compostos insaturats (p. e.: l'àcid hexadecenoic). Aquesta distribució, a la mostra Rub 02, té una concentració semblant a la dels homòlegs de cadena llarga i va acompanyada d'àcids iso i anteiso pentadecanoic.

A més dels àcids grassos no substituïts, a les mostres Rub 06, 11 i 18

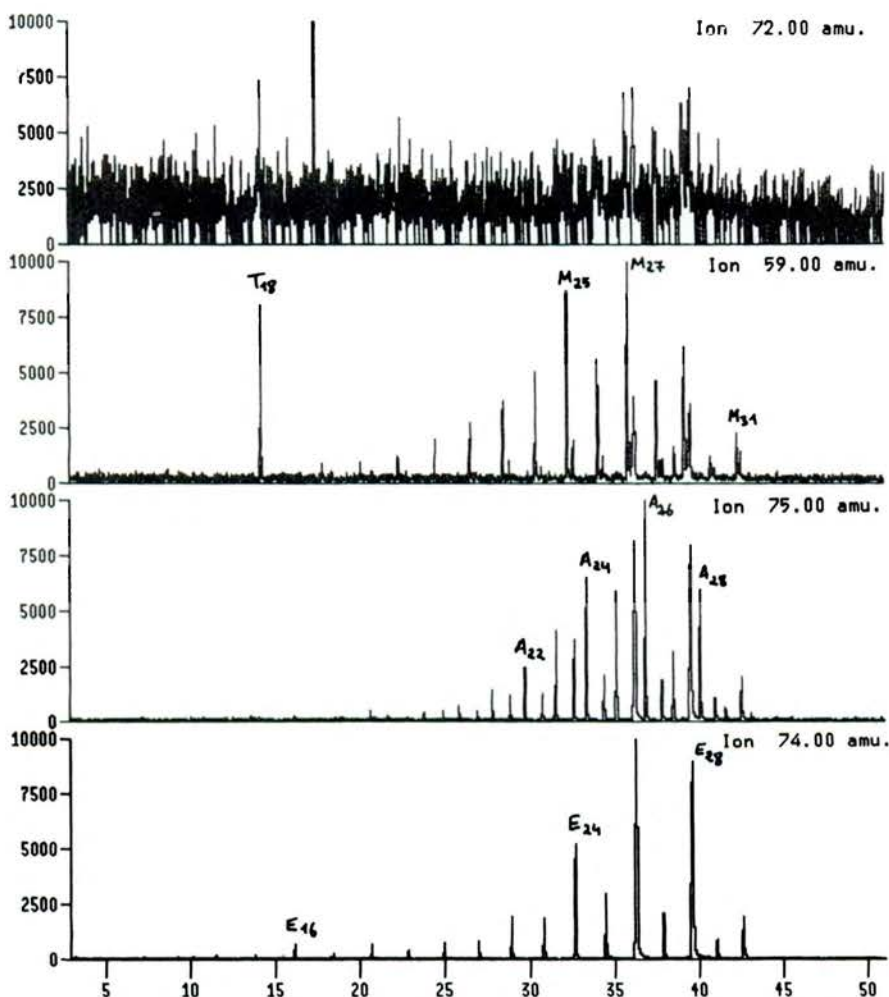


Figura 9C. Fragmentogrames corresponents als esters (E, m/z 74), acetals metàlics (A, m/z 75), metilcetones (M, m/z 59) i etilcetones (ϵ , m/z 72) de la mostra Rub 24. A més T correspon a la 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona.

també s'han trobat hidroxiaïds. Aquests es poden observar en els cromatogrames de la figura 10 però es poden estudiar més clarament per fragmentografia de masses (figura 11). A la mostra Rub 06 són especialment abundants els homòlegs C_{26} - C_{30} dels ω - i (ω -1)-hidroxiaïds de longitud de cadena parell i també una distribució d'hidroxiaïds insaturats paral·lela

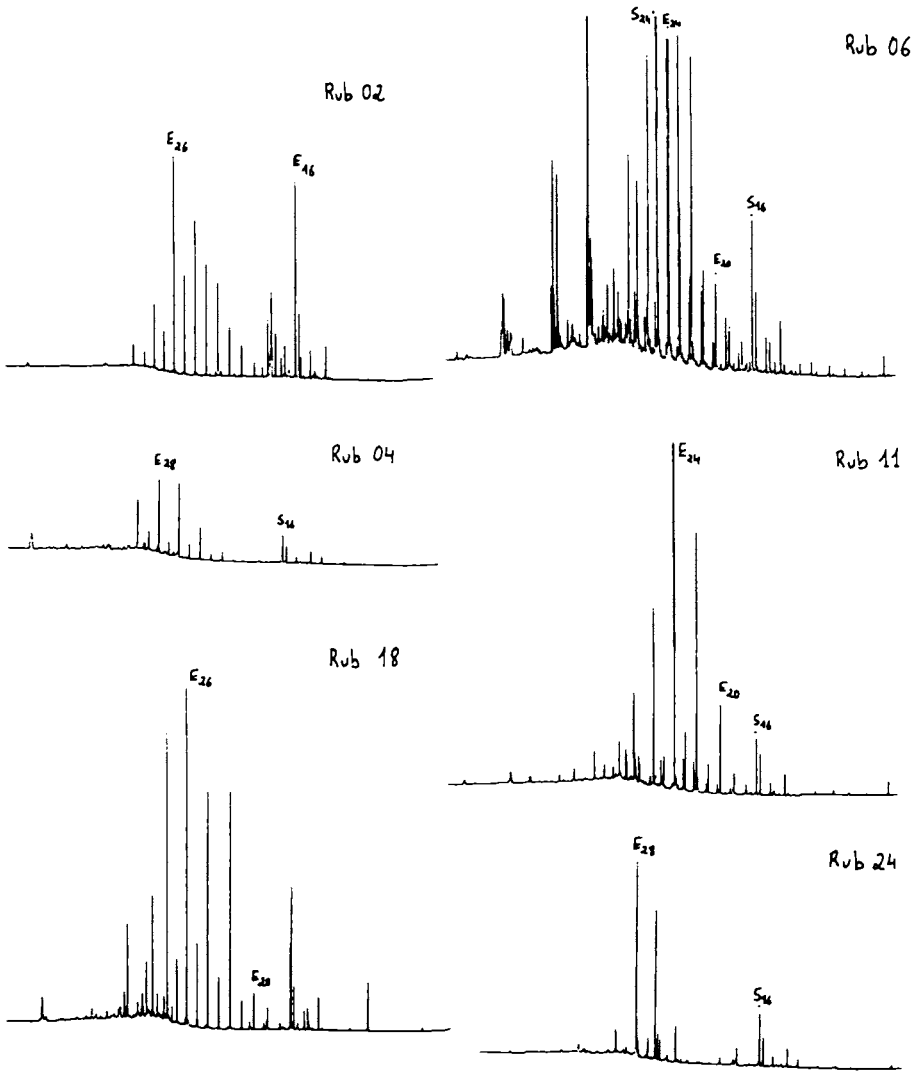


Figura 10. Cromatogrames de la fracció àcida de les mostres Rub 02, 04, 06, 11, 18 i 24 corresponents als àcids carboxílics (metil, E i trimetilsilil, S) ester derivats.

a aquesta. A la mateixa mostra, entre els homòlegs de menor longitud de cadena (C_{16} - C_{24}) també han estat identificades dues distribucions modals sense predomini parell-senar de ω - i $(\omega-1)$ -hidroxiàcids que presenten un perfil paral·lel a la distribució d'àcids dicarboxílics.

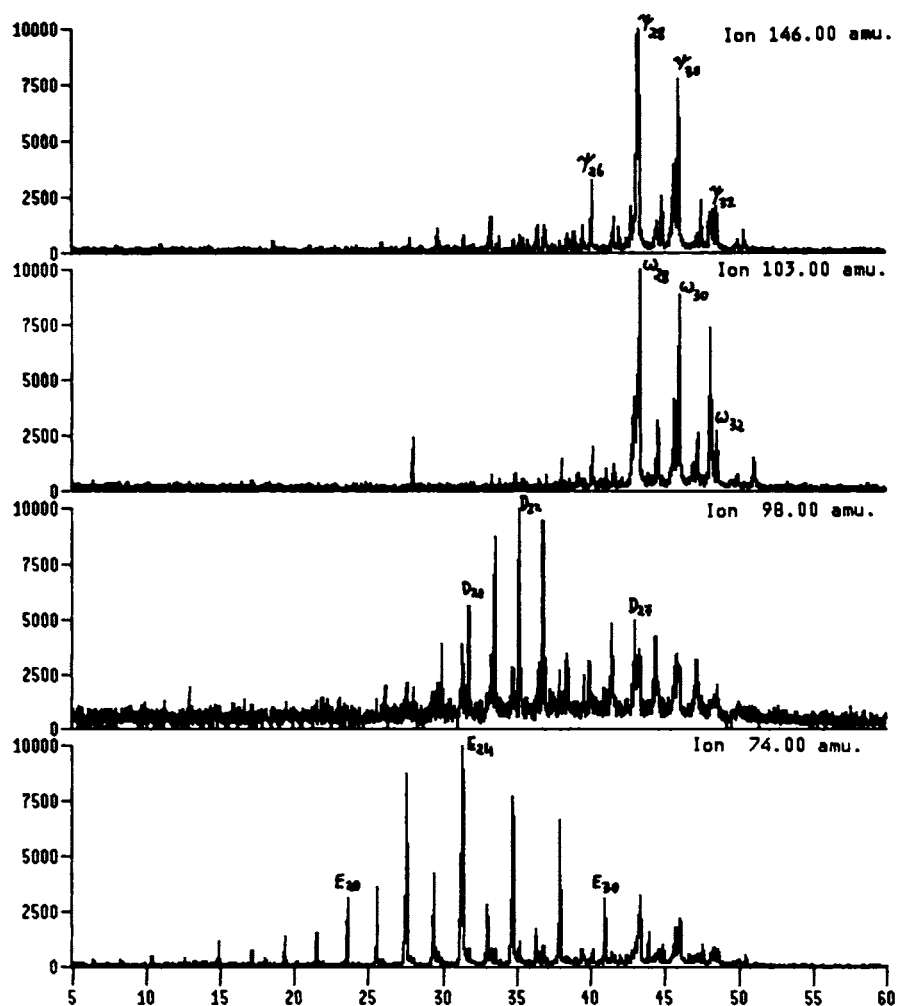


Figura 11. Fragmentogrames de la mostra Rub 06 que mostren els àcids com a metil esters (E, m/z 74), ω -hidroxiàcids (m/z 103), (ω -1) (ψ) hidroxiàcids (m/z 146) i esters metílics dels àcids dicarboxílics (D, m/z 98).

Compostos cíclics

Esteroides. A les mostres Rub 02 i Rub 04 han estat identificats esterens amb lleuger predomini dels homòlegs C_{29} sobre els C_{27} . En canvi, a Rub 06 i Rub 11, els esterens C_{27} són majoritaris i es troben en nivells de

concentració molt més elevats (figura 4). Aquests es destaquen mitjançant els fragmentogrames de la figura 12 on es mostra el fragment m/z 215 propi dels esterens i els fragments m/z 370, 384 i 398 corresponents als pics moleculars dels homòlegs C_{27} , C_{28} i C_{29} respectivament. Aquests fragmentogrames mostren el predomini dels esterens insaturats en posició 4, 2 i 5 per ordre creixent de temps de retenció.

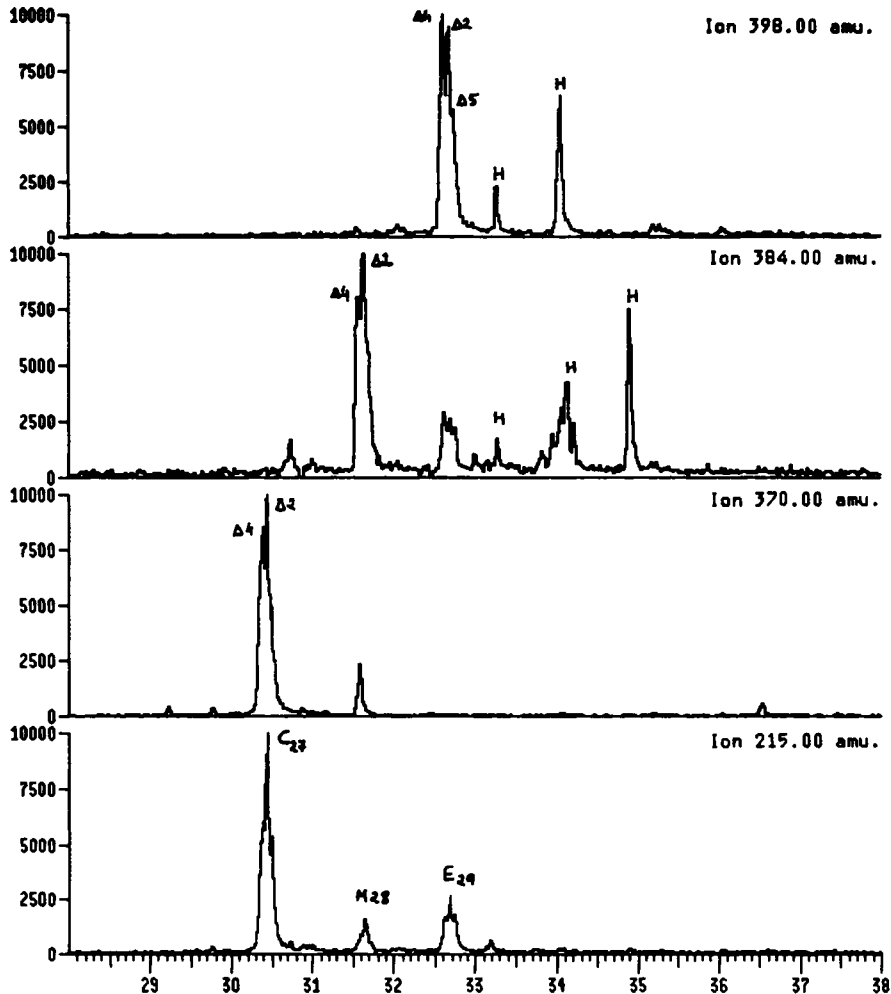


Figura 12. Fragmentogrames corresponents als esterens (m/z 215): colestens (m/z 370), 24-metilcolestens (m/z 384) i 24-etilcolestens (m/z 394), juntament amb els hopans H de la mostra Rub 06.

Els compostos d'estructura esterànica amb un anell aromàtic només han estat trobats a la mostra Rub 18. Aquests es mostren als fragmentogrames m/z 211, m/z 366, m/z 380 i m/z 394 de la figura 13. A més d'aquests compostos aromatitzats a l'anell A, els fragmentogrames també destaquen els antrasteroides. La distinció entre ambdós tipus d'estructures es duu a terme d'acord amb els criteris esmentats al capítol primer.

Entre els esteroides oxigenats predominen els de funció hidroxil. Aquests han estat trobats en forma d'esterols i estanols a les mostres Rub 02, 06, 11 i 18. L'ur composició s'il·lustra a la figura 14, on es mostren els fragmentogrames de Rub 02 i Rub 06 per als ions corresponents als estanols (m/z 215) i esterols (m/z 255). A totes les mostres els estanols són àmpliament majoritaris i, pel que fa a les distribucions segons el nombre d'àtoms de carboni, segueixen el descrit per als esterens, és a dir, predomini dels C_{27} a Rub 06 i Rub 11 i dels C_{29} a Rub 02, Rub 04, Rub 18 i Rub 24. Finalment també hi han estat identificades cetones esteroidals, i així a la mostra Rub 24 hi ha una quantitat molt important de $5\alpha(H)$ -3-colesta-

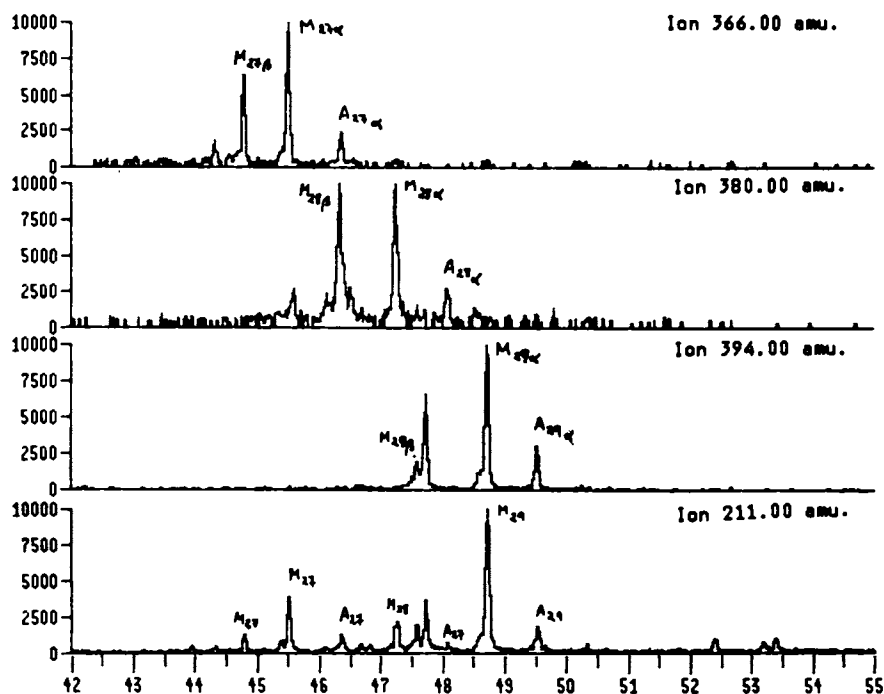


Figura 13. Fragmentogrames de la mostra Rub 18 corresponents als esteroides (M) i antrasteroides (A) amb un anell aromàtic (m/z 211) de C_{27} (m/z 366), C_{28} (m/z 380) i C_{29} (m/z 394).

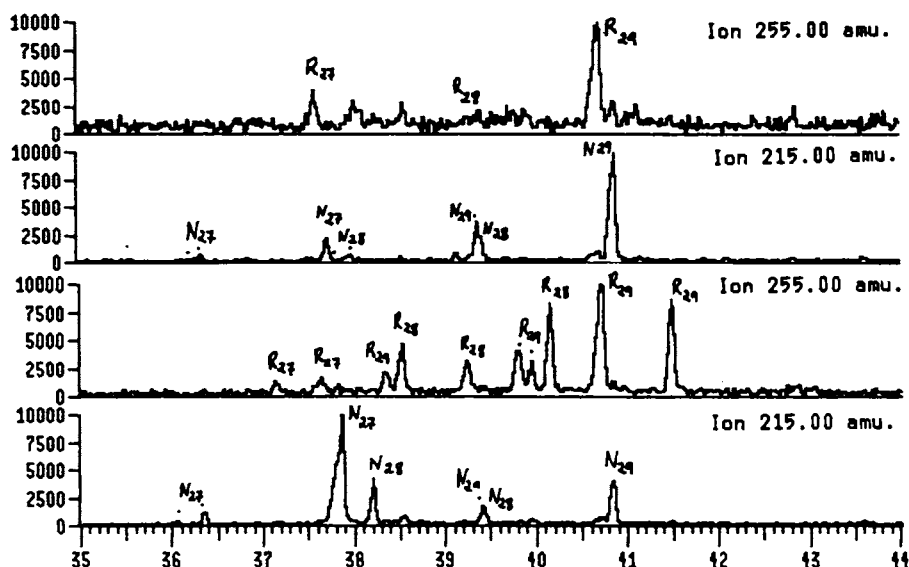


Figura 14. Fragmentogrames dels estanol (N, m/z 215) i esterols (R, m/z 255) de les mostres Rub O2 i Rub O6.

nona. Aquesta també es troba a les mostres Rub 18, 11 i O6 encara que en concentració més baixa. En aquestes mostres predomina la 5 α (H)-24-etil-3-colestanona.

Hopanoides. Les distribucions d'homòlegs amb esquelet hopanoide que han estat trobats a les diferents mostres s'assemblen en general a la presentada al fragmentograma (m/z 191) de la figura 15 (identificacions a la taula 2). Tanmateix, segons la mostra analitzada predominen uns homòlegs o uns altres. Així a les mostres Rub O2 i Rub 24, no hi ha quantitats significatives de 17(21)-hopè, mentre que a Rub O4 i Rub 18 ja són detectables, i finalment a Rub O6 i 11 les quantitats de 17(21)-hopens són molt elevades i arriben al màxim a Rub 11 (figura 4). A la mostra Rub 24 el nivell d'hopens és elevat i, com a la resta de mostres, predominen els homòlegs de la sèrie $\beta\beta$.

Pel que fa als hopans amb un anell aromàtic, aquests tan sols es troben en forma de benzohopans a Rub 18, tot constituint una distribució que comprèn des de l'homòleg C_{32} fins al C_{35} , sense predomini.

Entre els hopanoides oxigenats predominen els compostos amb funció carboxil, en menor proporció es troben les cetones i finalment els hopanols. Aquests darrers només es troben en quantitats significatives a la mostra Rub O2 (figura 16). Les hopanones són importants a Rub O6 i Rub

Taula 2.

-
1. 22, 29, 30-17 α (H)-trisorhopà
 2. 22, 29, 30-17 β (H)-trisorhopà
 3. 29, 30-bisorhopè
 4. 30-17 α (H), 21 β (H)-norhopà
 5. 17(21)-hopè
 6. 30-17 β (H), 21 α (H)-norhopà
 7. 17 α (H), 21 β (H)-hopà
 8. 13(18)-norneohopè
 9. 30-17 β (H), 21 β (H)-norhopà
 10. 17 β (H), 21 α (H)-hopà
 11. 2-hopè
 12. 17 α (H), 21 β (H)-homohopà
 13. 17 β (H), 21 β (H)-hopà
 14. 21(22)-hopè
 15. 17(21)-homohopè
 16. 17 β (H), 21 β (H)-homohopà
 17. 17 β (H), 21 β (H)-bishomohopà
-

11 (figura 17), i molt abundants a Rub 02. Finalment, a la mostra Rub 24 hi ha grans quantitats d'adiantona.

Un exemple representatiu de les distribucions d'àcids hopanoics es mostra a la figura 18, que correspon a la mostra Rub 11. En general, aquesta composició es troba a totes les mostres, encara que a Rub 18 i Rub 24 s'observa un gran predomini de l'àcid 17 β (H), 21 β (H)-bishomohopanoic.

No han estat detectats hopanoides sofrats.

Triterpenoides. Pel que respecta als triterpenoides sense funcionalitzar, han estat trobats els derivats aromàtics, amb major o menor grau d'aromatització, de forma molt abundant a la mostra Rub 24. En aquesta han estat identificats els compostos que es mostren a les figures 20 i 21, que descriuen alguns dels processos diagenètics implicats en llur formació. Així han estat trobats, els compostos d'aromatització de la β -amirina, com per exemple els triterpens aromatitzats: 2, 2, 4a, 6a, 9-pentametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 13, 14, 14a, 14b-dodecahidropicè; 2, 2, 4a, 6a, 9, 10-hexametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 14a, 14b-decahidropicè (XCIV); 2, 2, 4a, 9-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 14b-octahidropicè (XCV); 2, 2, 9-trimetil-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexahidropicè (XCVIII); el 2, 2, 9-trimetil-1, 2-dihidropicè (CI) i els homòlegs desmetilats.

També han estat identificats els següents des-A-triterpens aromatitzats d'estructura oleanoide i ursanoide amb un grau d'insaturació progres-

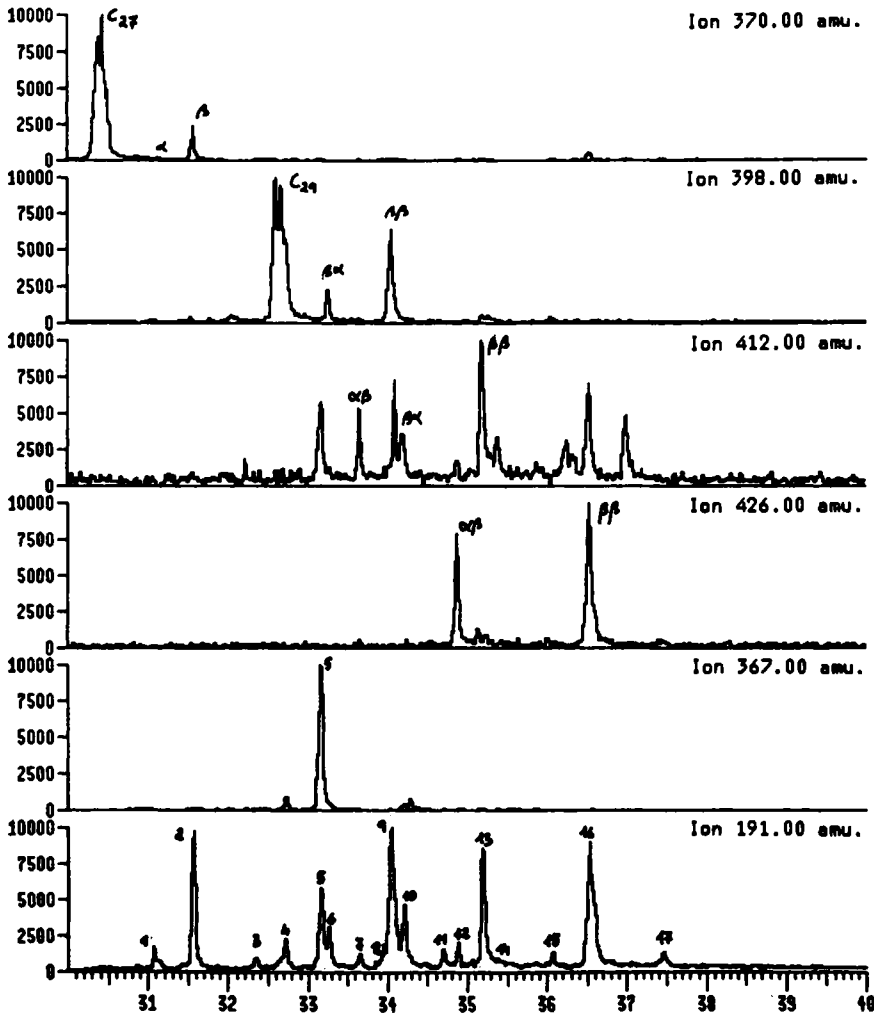


Figura 15. Fragmentograma corresponent als hopans de la mostra Rub 11 (m/z 191). C correspon als colestens. Identificacions a la taula 2.

siva: 3, 3, 7, 12a-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 11, 12, 12a-octahidrocrisè (CXI); 3, 3, 7-trimetil-1, 2, 3, 4-tetrahidrocrisè (CXIII); 3,7-dimetil-1, 2-dihidrocrisè (CXV) i també llurs productes finals de diagènesi, l'1, 9, 10-trimetilcrisè (CXVI) i els seus homòlegs desmetilats. A la figura 19 es mostra el fragmentograma corresponent al trimetilcrisè (m/z 270) i els desmetilderivats a (m/z 256, 242 i 228).

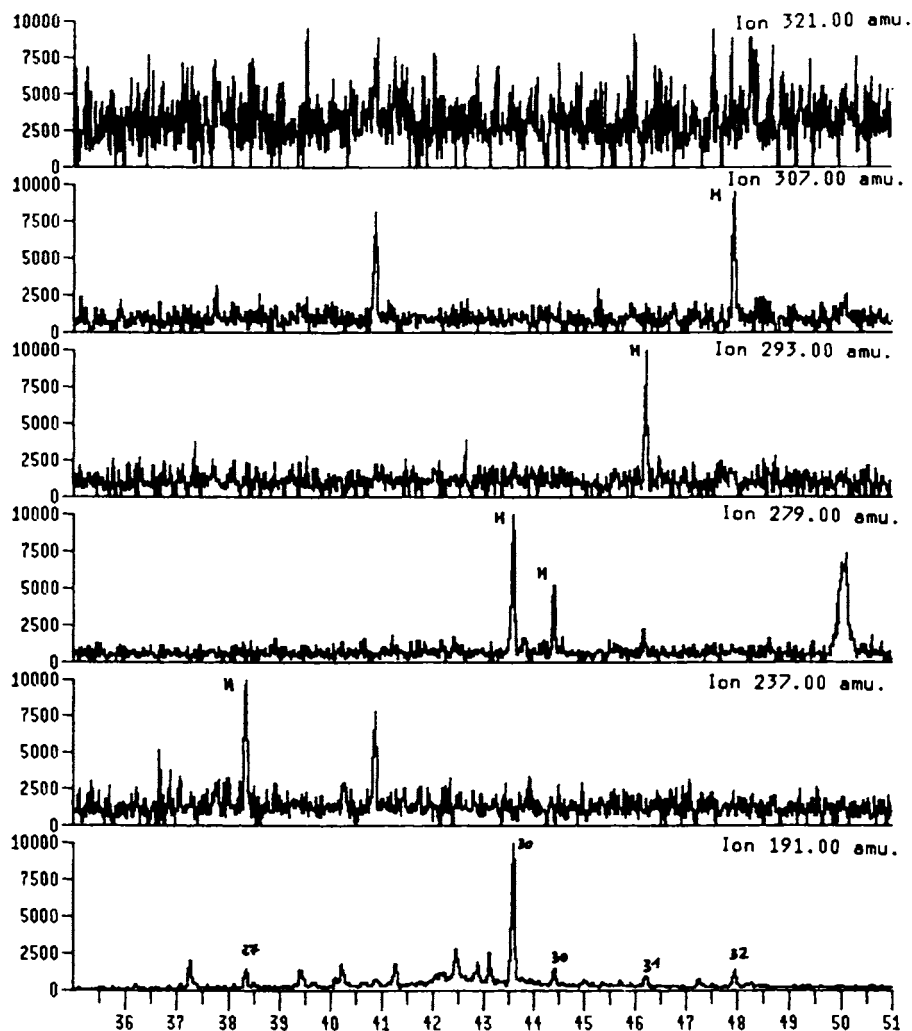


Figura 16. Fragmentograma de la mostra Rub 02 corresponent als hopanols (H, m/z 191) de 27 (m/z 237), 30 (m/z 279), 31 (m/z 293), 32 (m/z 307) i 33 (m/z 321) àtoms de carboni.

Finalment, també han pogut ésser identificats per primera vegada uns seco-C-triterpens totalment aromatitzats com el 1-(2,5-dimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CVIII), i el 1-(2,5,6-trimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CIX); també els seco-C-des-A-triterpens: 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CXVII); 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2,7-dimetil-1-naftil)età (CXVIII); 1-(2,6-dimetil-1-ben-

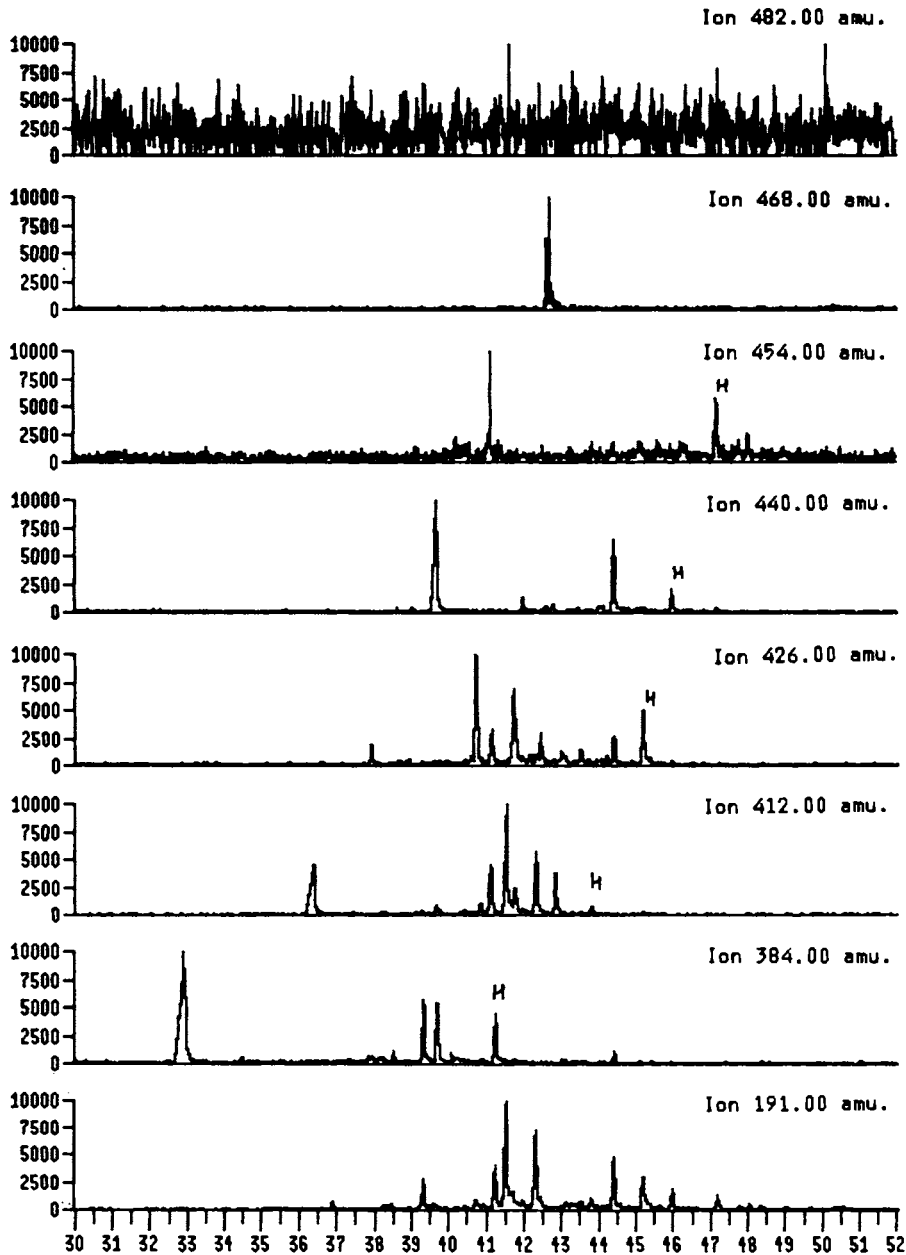


Figura 17. Fragmentograma corresponent a les hopanones de la mostra Rub 11 (H, m/z 191) de 27 (m/z 384), 29 (m/z 412), 30 (m/z 426), 31 (m/z 440), 32 (m/z 454), 33 (m/z 468) i 34 (m/z 482) àtoms de carboni.

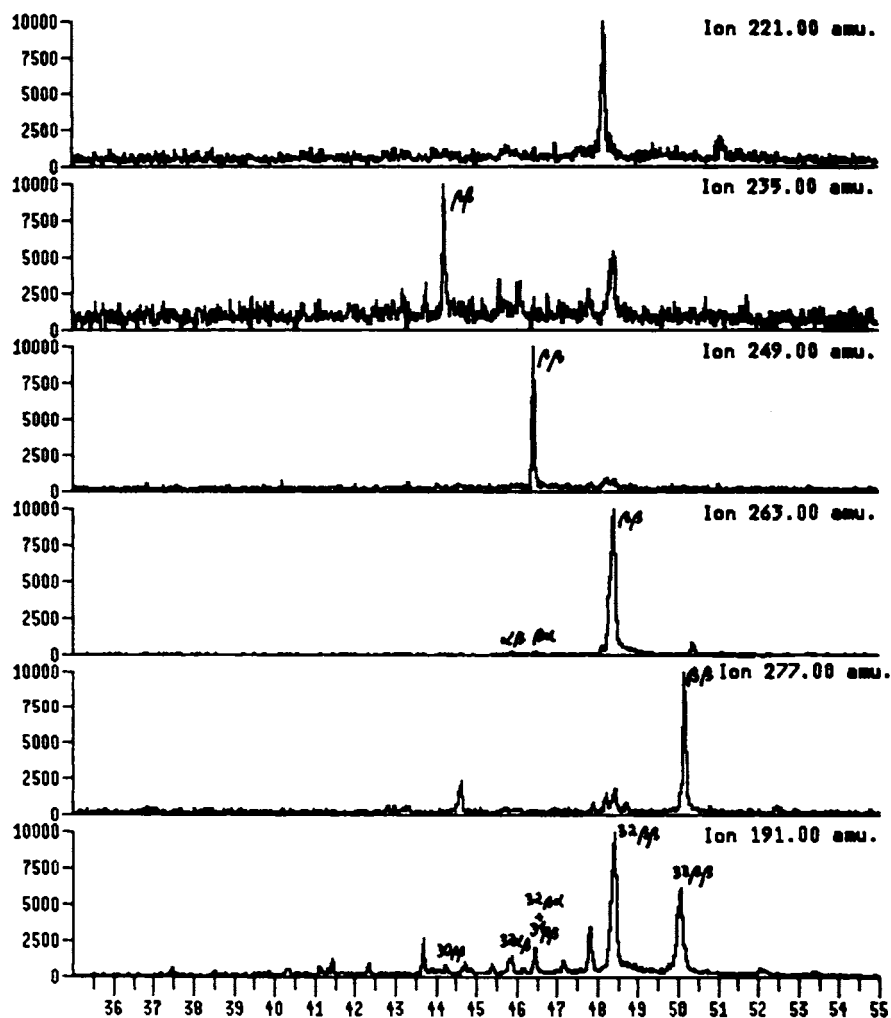


Figura 18. Fragmentograma corresponent als àcids hopanoics de la mostra Rub 11 (m/z 191) de 33 (m/z 277), 32 (m/z 263), 31 (m/z 249), 30 (m/z 235) i 29 (m/z 221) àtoms de carboni.

zil)-2-[2,7,7-trimetil-1-(7, 8-dihidronaftil)]età (CXIX) i 1-(2, 6-dimetil-1-benzil)-2-[2, 7, 7-trimetil-1-(5, 6, 7, 8-tetrahidronaftil)]età (CXX); així com diversos isòmers d'estructura lupanoide de l'1-(1-isopropil-2, 3-dihidro-7-indil)-2-(2, 6-dimetil-1-benzil)]età (CXXXIX).

A les mostres Rub 02 i 04 i 24 han estat trobades quantitats de friedelanona més elevades que a la resta de mostres. A Rub 04 aquesta és acom-

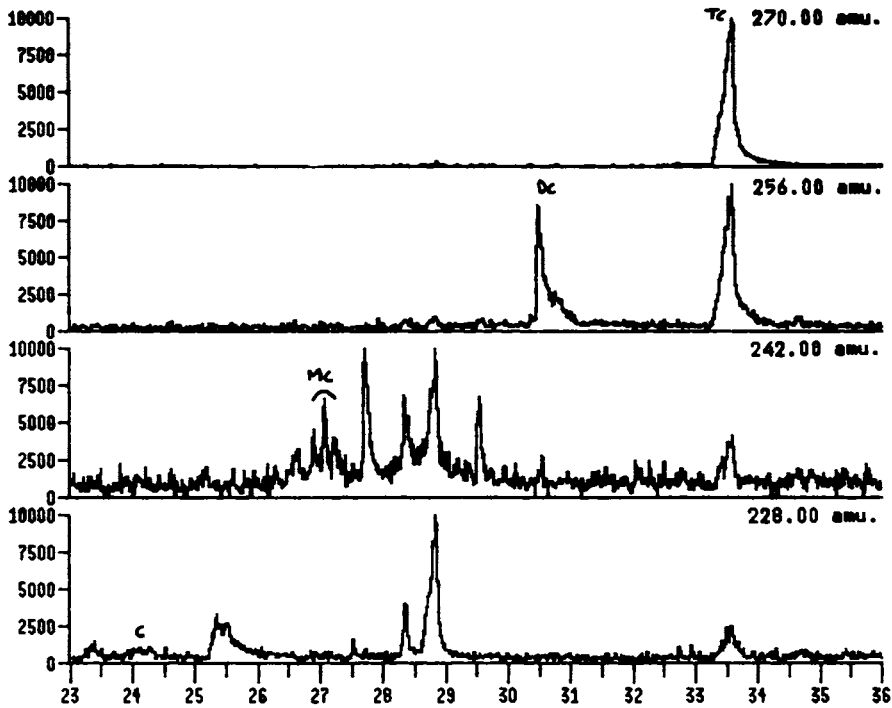


Figura 19. Fragmentogrames dels tri (TC, m/z 270), di (DC, m/z 256), mono (MC, m/z 242) metilcrisens i crisè (C, m/z 228) de la mostra Rub 24.

panyada d'oleanones (CXXIV i CXXV) i ursenona (CXXVII) i de diverses des-A-triterpanones identificades temptativament.

APORTACIONS PREDOMINANTS

Els compostos identificats a les mostres de la conca de Rubielos indiquen que la matèria orgànica predominant està relacionada amb plantes superiors. Això queda reflectit en el predomini dels n -alcans, alcanols, aldehids i àcids superiors a C_{21} , amb preferència dels de nombre de carbonis senar per als alcans, i parell per als alcohols, aldehids i àcids. En alguns casos, especialment a Rub 06, Rub 11 i Rub 18, es troba un component de plantes de maresma diferenciat, que es caracteritza per la major proporció dels homòlegs C_{23} i C_{25} d'entre els n -alcans (Nishimoto, 1974). L'abundància de compostos d'estructura triterpenoide representa una prova addicional de la gran importància de la vegetació de plantes superiors.

Un altre tret significatiu d'aquestes mostres és la importància de l'aportació bacteriana, d'acord amb la composició dels hopanoides.

Una part d'aquestes aportacions bacterianes han d'haver estat generades en medi òxic. Així, la composició dels àcids dicarboxílics prové de l'oxidació microbiana dels àcids grassos (Kester i Foster, 1963; Azoulay *et al.*, 1963; Lindemayer i Smith, 1965; Heinz *et al.*, 1969; Johnson i Calder, 1973; Johns i Onder, 1975; Ishiwatari *et al.*, 1980).

L'aportació bacteriana òxica també es reflecteix en la composició de les metilcetones. Aquestes, a la mostra Rub 18, tenen un màxim a C_{25} que és paral·lel al corresponent a la distribució d'alcans a partir dels quals poden haver-se originat (Albro, 1976). En aquest sentit les metilcetones de predomini parell de la mostra Rub 06 també tenen una composició paral·lela als corresponents alcans.

Les aportacions bacterianes també es reconeixen a partir de la composició dels aldehids, cetones, àcids i derivats d'aquests. Així, les distribucions d'aldehids de les mostres Rub 06 i Rub 11 tenen el màxim a l'homòleg C_{22} . Aquest paral·lisme també es manté entre els altres homòlegs de longitud de cadena inferior i superior. Això fa pensar en un origen bacterià comú d'aquests compostos, probablement mitjançant una oxidació bacteriana de l'alcanol, tal com ha estat proposat per Albaigés *et al.* (1984).

Obviament, la presència d'aportacions terrestres tingué un efecte fertilitzador de l'antic llac de Rubielos, que donà lloc a una considerable acumulació d'aportacions algals en els sediments. Aquestes són especialment destacades a les mostres anòxiques de Rub 06 i Rub 11 amb l'abundància d'estanols, esterols i esterens amb predomini dels homòlegs C_{27} sobre els C_{29} . Això també es posa de manifest entre la resta de compostos esterànics d'aquestes mostres, siguin hidrocarburs alifàtics, aromàtics o cetones.

AMBIENT DEPOSICIONAL

Un estudi detallat dels biomarcadors que han estat trobats a la fàcies C3 de la conca de Rubielos, ha permès d'establir uns índexs basats en els marcadors moleculars, que reflecteixen les alternances cícliques òxic-anòxic de les mostres característiques d'aquesta fàcies. A la taula 3 es presenten els índexs escollits. Alguns ja han estat proposats anteriorment com a indicadors d'oxicitat del medi deposicional (per exemple la relació pristà/fità o el %C) (Didyk *et al.*, 1978). Altres són utilitzats per primera vegada al present estudi: 17(21)-hopè/17 β , 21 β -hopà (1), 2-colestè/octacosà (2), 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona/2-pentacosanona (3).

D'aquesta manera s'observa que l'índex pristà/fità és constant entre les mostres Rub 02 i Rub 06 i canvia a la mostra més anòxica. En aquest

sentit, uns índexs complementaris són la relació 17(21)-hopè/17 β , 21 β -hopà (1) i 2-colestè/octacosà (2) que canvien entre les mostres més òxiques però arriben a la saturació entre les anòxiques (Rub 06 i 11). En canvi, un índex més general és la relació 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona/2-pentacosanona (3) que presenta un bon rang de variació entre totes les mostres. Cal advertir, tanmateix, que la 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona ha estat proposada com a indicador del caràcter òxic de la columna d'aigua (Ikan *et al.*, 1973). Ara bé, els nostres resultats més aviat reflecteixen la situació inversa. Finalment, s'observa un increment de l'índex d'hidrogen a mesura que augmenta el grau d'anòxia. És conegut que índexs d'hidrogen elevats representen una major proporció de matèria orgànica algal en els sediments. Això és consistent amb les tendències observades entre els resultats de la taula 3, ja que un augment progressiu de la matèria orgànica sedimentària i l'increment associat del grau d'anòxia de l'ambient deposicional molt probablement es reflectiren en una major productivitat algal a la columna d'aigua del llac. La major proporció d'esteroides de 27 àtoms de carboni a les mostres Rub 06 i Rub 11, que s'ha descrit anteriorment, és consistent amb aquesta interpretació.

Taula 3.

	% C	HI	P/F	(1)	(2)	(3)
Rub 02	0,4	1,3	0,7	0,3	0,2	0,1
Rub 04	1,5	2,2	0,6	0,8	0,1	1,1
Rub 06	7,2	4,1	0,6	3,7	2,1	1,7
Rub 11	7,3	n. c.	0,3	3,7	2,2	2,7

PROCESSOS DIAGENÈTICS

Aromatització de compostos triterpenoides

Els processos d'aromatització de compostos triterpenoides que es produeixen durant les transformacions diagenètiques de la matèria orgànica sedimentària han estat objecte d'atenció preferent en geoquímica orgànica. Només recentment hom ha pogut identificar un nombre suficient de compostos intermedis que ha permès d'establir un esquema general de les etapes implicades (Simoneit, 1986; Simoneit *et al.*, 1986; Hazai *et al.*, 1986; Chaffee i Fookes, 1988). Malgrat això, en mostres com les estudiades a la conca de Rubielos de Mora encara es troben un nombre important de

compostos que representen etapes intermèdies o vies diagenètiques paral·leles encara desconegudes. L'estudi d'aquests compostos permet d'aprofundir el grau de coneixement d'aquests processos.

A la figura 20 es descriu un dels processos d'aromatització dels alcohols o cetones triterpenoides. En aquest cas les transformacions s'inicien per reducció de la funció oxigenada present a l'anell A i posterior aromatització (1). Posteriorment, l'aromatització s'estén progressivament als cicles B, C, D i E. En aquest procés és coneguda la formació d'insaturacions que donen lloc a intermedis amb grups olefínics conjugats amb l'estructura aromàtica (2, 2, 4a, 6a, 6b, 9-hexametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 13, 14, 14a, 14b-dodecahidropicè, XCII i 2, 2, 4a, 9-tetrametil-1, 2, 3, 4, 4a, 14b-hexahidropicè, XCVII).

Al present recull, gràcies als compostos identificats (2, 2, 4a, 6a, 9-pentametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 7, 8, 13, 14, 14a, 14b-tetradecahidropicè, XCIII i 2, 2, 9-trimetil-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexahidropicè, XCVIII) s'ha pogut observar que en el procés de formació de dobles enllaços es pot produir la pèrdua de grups metil angulars. Això ha permès de confirmar algunes hipòtesis fetes anteriorment en estudis de carbonització (Cooper i Murchison, 1969) on s'indicava que aquest tipus de processos podien ser generats durant la transformació de torbes a hules. Els lignits com en el cas de la mostra estudiada (Rub 24), representen un estadi intermedi de transformació. Els compostos desmetilats (XCIII i XCVIII) en un estadi posterior de maduració (4), donen lloc a la formació de més dobles enllaços, amb què s'augmenta el nombre d'anells aromàtics. D'aquesta manera l'aromatització progressa fins a l'etapa final, l'1, 2, 9-trimetilpicè (CV), el qual pot perdre el grup metil (5) i originar el 2, 9-dimetilpicè.

Un camí alternatiu consisteix en l'obertura de l'anell C mitjançant un procés microbià fotomimètic (6) (Corbet, 1980). En aquest cas s'obtenen els seco-C-triterpens; el primer intermedi identificat correspon a l'aromatització del cicle B i D, a continuació l'A, B i D (CVI) i finalment l'A, B, D i E (corresponent a l'1-(2, 5-dimetil-1-naftil)-2-(2, 7, 8-trimetil-1-naftil)età, (CVIII) identificat per primera vegada).

Paral·lelament als processos de reducció de la funció oxigenada, pot tenir lloc la pèrdua de l'anell A durant les etapes inicials d'aromatització de compostos triterpenoides, iniciant-se d'aquesta manera un altre procés d'aromatització corresponent als des-A-triterpenoides. Un exemple d'aquest tipus de transformacions es mostra a la figura 21. A l'etapa inicial del procés, a partir de la β -amirina (CXXI) es produeixen des-A-oleanens (p. e.: 3, 3, 7, 10a, 10b, 12a-hexametil-1, 2, 3, 4, 4a, 6, 6a, 9, 10, 10a, 10b, 11, 12, 12a-tetradecahidrocisè, XC). A continuació mitjançant deshidrogenació i reordenament dels dobles enllaços (1) es forma l'hidrocarbur amb l'anell B aromatitzat (CX). El procés continua tal com ha estat descrit

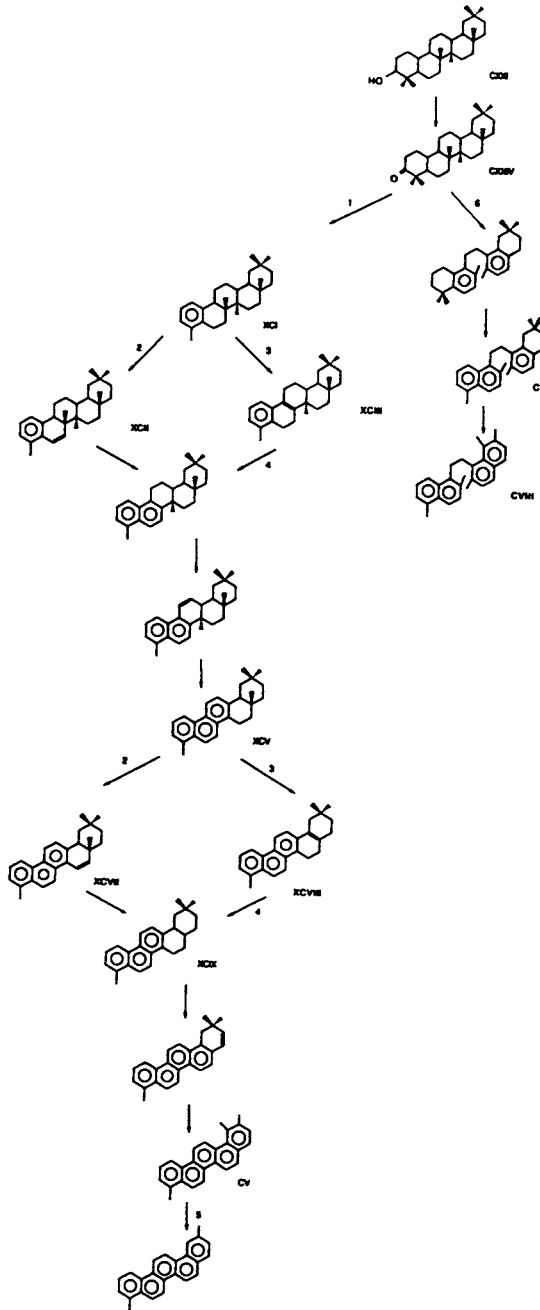


Figura 20. Procés de diagènesi dels triterpenoides.

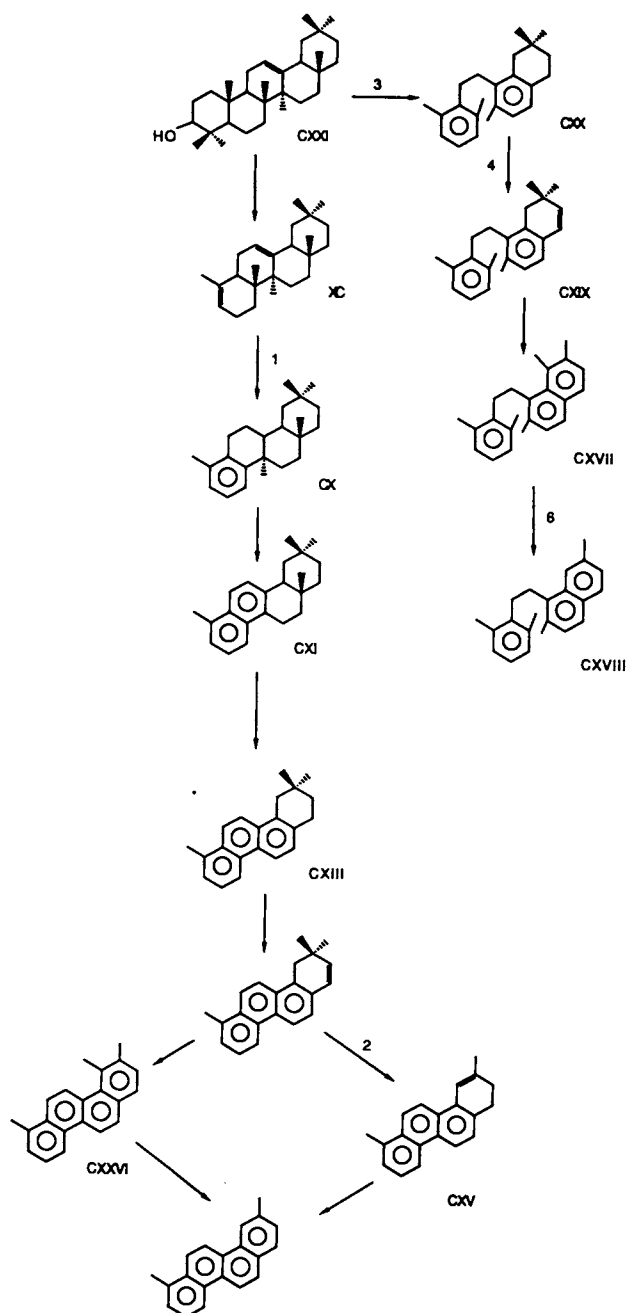


Figura 21. Procés de diagènesi dels des-A-triterpenoides.

anteriorment mitjançant deshidrogenació i desmetilació, donant lloc a la formació de compostos amb dos, tres o quatre anells aromàtics. Un aspecte important d'aquest esquema de transformacions consisteix en la identificació del 3,7-dimetil-1,2-dihidrocrisè (CXV), que molt probablement és un producte originat a partir del 3, 3, 7-trimetil-3,4-dihidrocrisè mitjançant reordenament del doble enllaç i desmetilació (2). Posteriorment, el compost CXV per deshidrogenació pot donar lloc a l'1,9-dimetilcrisè, el qual pot ésser originat per desmetilació de l'1, 9, 10-trimetilcrisè (CXVI).

Tal com es mostrava al procés d'aromatització dels triterpenoides, una via alternativa a aquest consisteix en l'obertura de l'anell C mitjançant un procés microbià fotomimètic (3) (Corbet *et al.*, 1980). En aquest cas s'obtenen els seco-C-des-A-triterpens; els intermedis d'aquest procés han estat identificats per primera vegada al present estudi i corresponen al compost amb l'anell B i D aromatitzat (CXX), el qual per deshidrogenació (4) forma un doble enllaç; la formació del compost amb un doble enllaç addicional (compost CXVII) implica la transposició d'un grup metil (5). Finalment té lloc la desmetilació (6) que forma l'1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2,7-dimetil-1-naftil)età (CXVIII).

Desfuncionalització d'esteroides

Altres processos diagenètics que es poden reconstruir a Rubielos són els corresponents als esteroides (figura 22). Aquests són d'una importància cabdal per a la determinació del grau de maduresa dels combustibles fòssils (Seifert i Moldowan, 1979), per l'àmplia distribució d'aquests compostos en les mostres geològiques tant antigues com recents (de Leeuw i Baas, 1986). Els precursors, normalment esterols (A), per oxidació (1) són transformats en estanones (B), les quals donen lloc als estanols (C). Ara bé aquests també es poden formar directament a partir dels esterols (A). Els estanols poden ser deshidratats (2) i formar els esterens, on el doble enllaç se situa generalment en posició 2 (D). Per reducció de l'esteradiè (P) es pot obtenir el 5-esterè (G) que pot isomeritzar (3) a posició 4 (F). En un següent estadi de diagènesi es produeix un reordenament estructural (Kirk i Shaw, 1975) que dona lloc a la formació de diasterens (H). Tant els esterens com els diasterens en medi reductor es transformen en els corresponents compostos saturats, esterans (I) i diasterans (J), respectivament.

Els esterens o les estanones insaturades també poden ser precursors de processos d'aromatització. En un primer estadi de diagènesi es formen esterans o antrasteroides amb un anell aromatitzat (K i M, respectivament). Aquests, tal com s'ha vist per primera vegada al present estudi, poden perdre el grup metil de l'anell aromàtic (6), probablement en un estadi

de diagènesi posterior, donant lloc als compostos desmetilats corresponents (O i N, respectivament).

CONCA DE LA Cerdanya

DESCRIPCIÓ GEOLÒGICA

La conca de la Cerdanya s'originà al Miocè superior (Tortonian) ara fa uns 7 milions d'anys. El llac original degué tenir uns 25 Km² de superfície i una àrea font d'uns 120 Km². Els principals ions en dissolució del llac eren els silicats, el sodi i el ferro (II), tots ells provinents majoritàriament de les roques de l'àrea font (granits del Paleozoic). Els fòssils més habituals trobats a la conca són fulles de plantes dicotiledònies (betulàcies, salicàcies i aceràcies) i monocotiledònies, juntament amb algues diatomees, majoritàriament *Melosira*, que configuren un paleoclima subtropical amb estius llargs i hiverns no molt llargs, sense grans pluges (de las Heras *et al.*, 1989).

Aquesta conca està orientada a l'ENE-WSW, té 25-30 Km de llarg per 4-7 Km d'ample i es desenvolupà al final de la falla de la Tet. Durant el Miocè superior al N i E de la conca dominaren les seqüències de ventalls al·luvials, mentre que al SW dominaren les marginals i lacustres obertes. A bastants nivells d'aquestes darreres seqüències apareixen fosfats, distribuïts com a nòduls senzills o amalgamats, i vetes fines.

La seqüència lacustre té dues unitats estratigràfiques, una fàcies d'aigües somes corresponent als ventalls al·luvials i deltaics, i una segona fàcies, lacustre profunda, que es pot dividir en tres unitats (Julià, 1984): A) Unitat inferior formada per graves, sorres arcòsiques i lutites de fins a 100 m de gruix amb nivells de lignit. B) Unitat intermèdia diatomítica, de fins a 250 m constituïda per lutites blau-verdoses i diatomites, corresponent al llac obert i profund. Aquesta conté nivells de fosfats de calci i ferro (II) amb fàcies diatomítiques de laminació fina deguda molt probablement a una sedimentació estacional (Margalef, 1958). C) Unitat superior formada per uns 100 m de lutites, gresos i conglomerats, amb nivells de lignits.

Litologia

Els materials que formen la conca Neògena de la Cerdanya (fins a 1.000 m), són essencialment silicoclàstics (Pous *et al.*, 1986) amb dipòsits lacustres potents de fins a 250 m, que afloren al SW (Sta. Eugènia-Bor), vegeu figures 1 i 2. Aquests dipòsits lacustres estan formats majoritàriament

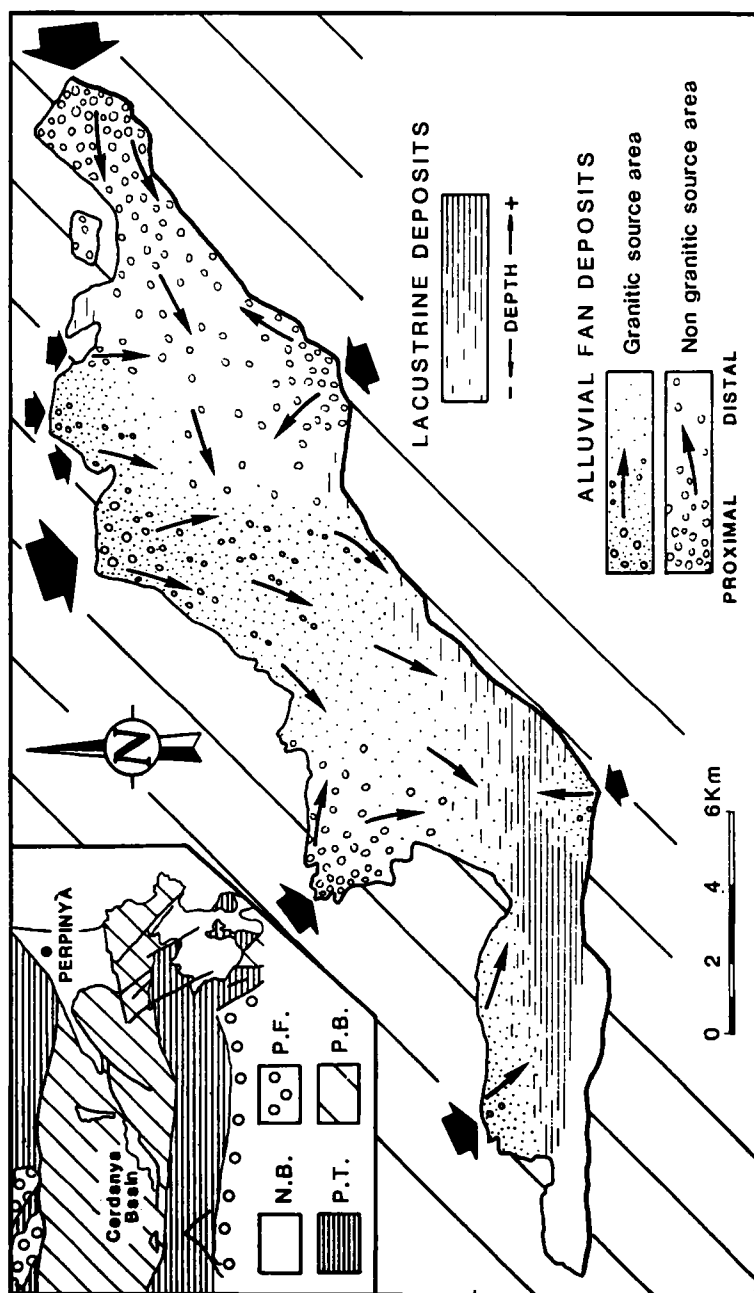


Figura 1. Situació geològica de la conca de la Cerdanya (extret de las Heras *et al.*, 1989).

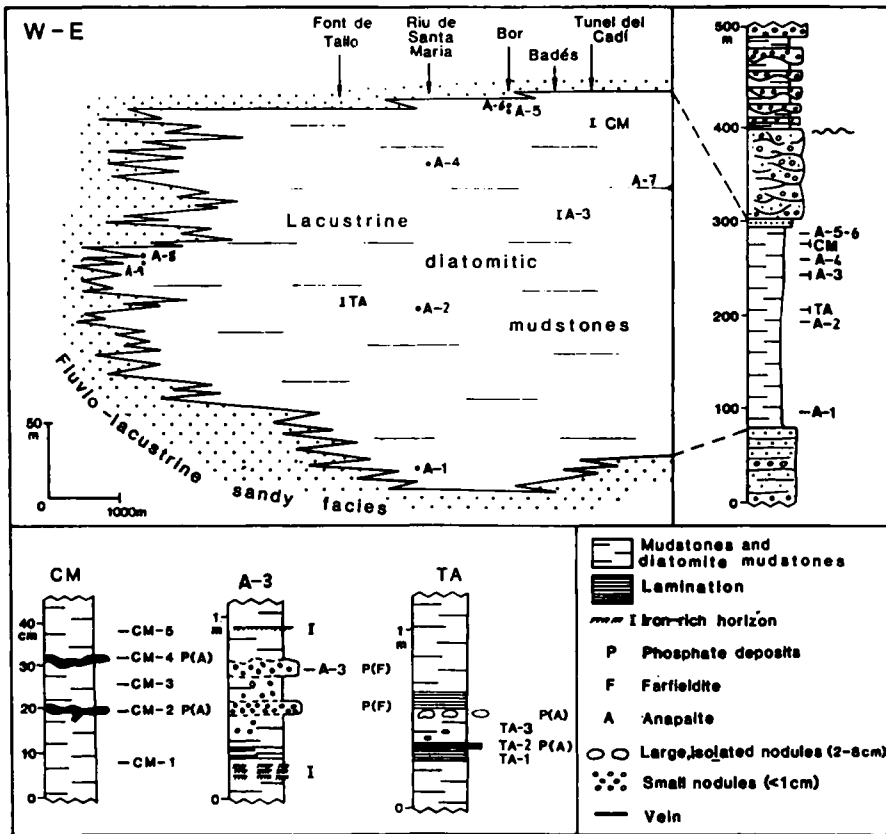


Figura 2. Columna estratigràfica amb la situació de les mostres estudiades (extret de las Heras *et al.*, 1989).

per lutites laminades blau-verdoses i diatomites (principalment de l'espècie *Melosira*). En algunes fàcies diatomítiques de llac obert apareixen unes laminacions molt fines, que han estat atribuïdes a variacions estacionals (Margalef, 1958). A més, també s'hi han trobat làmines espaiades de sorres i ostràcodes. Els fosfats de Ca-Fe corresponents a una diagènesi primerenca es troben en alguns horitzons de les seqüències lacustres (Roca *et al.*, 1987). La composició mineralògica dels fosfats ha estat determinada per difracció de raigs X i correspon a anapaïta $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i fairfieldita $(\text{Ca}_2\text{Mn,Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (taula 1).

Aquests fosfats diagenètics apareixen com a: a) Capes d'esferulites de fairfieldita fins a 10 cm d'amplada). Les esferulites, que són de mida mil·li-mètrica, estan o bé escampades en matrius diatomítiques o bé empaqueta-

Taula 1.

Mostra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	TA-1	TA-2	TA-3	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5
Litologia	D	D	F(F)	D	D	D	L	L	C	D	F(A)	D	D	F(A)	D	F(A)	D
COT (1)	2,8	3,4	0,5	1,6	1,8	–	44,7	50,0	–	2,5	1,3	3,6	0,3	0,8	0,4	0,6	0,4
P ₂ O ₅ (1)	0,1	0,1	18	0,1	0,1	–	–	–	–	0,3	15	1,0	0,1	16	0,4	16	0,3
Bitumen total (2)	750	1800	1000	660	2300	–	–	–	–	4800	1000	6700	380	990	910	790	485
Bitumen total (3)	27	54	205	41	130	–	–	–	–	190	77	190	130	120	230	130	140
Fracció polar (4)	96	91	85	89	91	–	–	–	–	92	85	94	76	92	77	91	97
Fracció aromàtica (4)	1	7	13	9	11	–	–	–	–	5	7	5	21	7	12	9	2
Fracció alifàtica (4)	3	3	2	1	8	–	–	–	–	3	8	1	3	1	11	1	1
Alcans totals (2)	5	10	2	12	13	9	123	141	46	26	6	18	0,5	5,5	1,5	4	1
A	0,97	0,93	0,91	0,89	0,87	0,54	0,98	0,99	0,98	0,92	0,94	0,88	0,74	0,47	0,45	0,58	0,71
Hopans totals (2)	0,18	2,0	0,01	0,94	0,26	–	–	–	–	7,0	1,3	1,5	0,10	0,26	0,01	0,20	0,01
B	0,04	0,2	0,005	0,008	0,02	–	–	–	–	0,26	0,21	0,08	0	0,05	0	0,05	0
Àcids totals (2)	31	31	4	37	22	6	134	260	40	45	8	49	13	42	5,5	29	23
C	0,62	0,80	0,18	0,78	0,63	0,63	0,57	0,92	0,66	0,62	0,41	0,66	0,78	0,26	0,78	0,26	0,71

Litologia: D, diatomita; F, fosforita (F, fairfieldita; A, anapaïta); L, lignit; C pissarra carbonosa; COT, carboni orgànic total. (1) % de sediment (2) µg/g de sediment (3) mg/g COT (4) % d'extracte soluble.

Raons: A) $C_{25-35}/(C_{14-21} + C_{25-35})$. B) Hopans/*n*-alcans. C) $C_{24-32}/(C_{14-20} + C_{24-32})$.

des molt juntes i localment amalgamades. b) Nòduls (fins a un diàmetre de 15 cm), essencialment constituïts per anapaïta de forma fibrosa. Els cristalls euhèdrics d'anapaïta no fibrosa apareixen a les parts inerts (fissures i geodes). c) Vetes d'anapaïta (fins a 1 cm de gruix), sovint fibroses o de textura anhèdrica. Habitualment estan ordenades subparal·lelament a les lutites, si bé també s'han observat vetes deformades.

L'anapaïta i altres minerals de fosfat de la sèrie de la fairfieldita han estat descrits en seqüències de pissarres bituminoses del llac Eocè de Messel (Taborszky, 1977; Dietrich, 1978) i probablement, en sediments subjacents del llac Erie (Nriagu i Dell, 1974) i en dipòsits sapropèlics del llac Bosumtwi (Ghana) (Talbot *et al.*, 1984). En el primer cas i en el darrer, les seqüències de fosfat es dipositaren al fons de llacs meromíctics (Irion, 1977; Talbot *et al.*, 1984). En llacs recents, el ferro ha estat descrit com a limitant de la solubilitat dels fosfats generats en aigües intersticials de sediments localitzats alguns centímetres per sota de la columna sedimentària [Greifensee, Suïssa (Emerson, 1976) o el llac Malawi a l'Est d'Àfrica (Muller i Forstner, 1973)].

La presència d'anapaïta i fairfieldita a la conca de la Cerdanya indica una relació alta de $\text{Fe}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ en les aigües intersticials, així com unes condicions lleugerament òxido-reductores (Nriagu i Dell, 1974). L'escassa o nul·la bioturbació dels dipòsits lacustres oberts, la preservació de fines làmines i l'abundància de restes d'organismes delicats (fulles de plantes i insectes) coincideix amb aquestes condicions sedimentàries.

ANÀLISI DE LA MATÈRIA ORGÀNICA

Alguns paràmetres globals de les mostres estudiades són descrits a la taula 1: litologia, composició global (carboni orgànic total, COT), contingut de fosfat (P_2O_5) i bitumen. A la figura 2 es mostra l'estratigrafia i disposició de les mostres a la conca.

Com a representació de les lutites laminades blau-verdoses i les diatomes generalment presents a la conca, s'escolliren les mostres A-1, A-2, A-4, A-5 i A-6. La mostra A-3 és un exemple representatiu dels dipòsits de fosfat que apareixen com a capes de fairfieldita esferulítica. Les mostres CM-2 i CM-4 són constituïdes per vetes d'anapaïta localitzades a la part alta de la conca. Les capes adjacents CM-1, CM-3 i CM-5 han estat analitzades amb finalitats comparatives. La mostra TA-2 és constituïda per anapaïta en forma de veta i s'obtingué del mig de la seqüència lacustre. També s'escolliren les mostres adjacents TA-1 i TA-3. Finalment se seleccionaren dos carbons A-7, A-8 i el nivell subjacent A-9.

El contingut de fosfat d'aquestes mostres, expressat com a percentat-

ge de P_2O_5 , es presenta a la taula 1. Les mostres TA-2, A-3, CM-2 i CM-4 (capes de fosfat) contenen entre un 15 i un 18% de P_2O_5 . Aquests valors destaquen de la resta de mostres i representen un enriquiment molt gran respecte de les quantitats de fosfat de roques normals. Per exemple les calcàries estudiades tenen una mitjana de 0,04% de P_2O_5 , i les lutites un 0,17% (Ehlers i Blatt, 1982). Aquesta diferència sorprenent s'observa fins i tot entre les capes adjacents de la sèrie TA i CM. En aquestes seqüències no s'aprecia una variació gradual del contingut de fosfat sinó canvis pronunciats en pocs centímetres, des de l'ordre del 15% P_2O_5 fins a la concentració mitjana de 0,28%. Tan sols la mostra TA-3 conté un valor una mica més elevat, 0,99%. Aquestes discontinuïtats en les concentracions de fosfat indiquen l'existència de diferències bé en les aportacions al sistema o bé en les condicions deposicionals.

El COT de les mostres considerades en aquest estudi es mostra a la taula 1. S'observa una gran variabilitat en els valors, de 0,3 a 3,5, corresponents respectivament a sediments dipositats en condicions òxiques i anòxiques. Malgrat tot, el rang de COT de les mostres de fosfat és molt estret, entre 0,5 i 1,3. Això, tant es reflecteix a les seqüències TA com a les CM, on les capes de fosfat tenen una composició diferent de les capes adjacents. A la sèrie TA el carboni orgànic dels sediments rics en fosfat decreix en relació amb les altres mostres (elevat COT). En canvi, a la sèrie CM (baix COT) el contingut s'incrementa respecte de la resta de diatomites intercalades.

En relació amb la quantitat de bitumen (extracte lipídic total), les concentracions són en general del mateix ordre de magnitud que les mostrades en altres dipòsits fosfàtics: Formació Phosphoria (USA), Pèrmic (Powell *et al.*, 1975); Beetle Creeck (Australia), Càmbric (Sanstrom, 1980); Negev (Israel), Senonià (Amit i Bein, 1982); Conca de Gafsa (Tunísia), Eocè inferior (Belayouni i Trichet, 1984). A la taula 1 es dóna el percentatge de components polars i hidrocarburs alifàtics i aromàtics. La major part de matèria orgànica extractable correspon a la fracció polar, tot indicant un nivell important de preservació de les entrades de lípids sedimentaris originals. Aquest no és precisament el cas de la formació Phosphoria, un dels exemples més ben documentats de petrolis originats a partir d'una fosforita, que mostra una elevada proporció d'hidrocarburs saturats en extractes de roca (21-77%) (Powell *et al.*, 1975).

ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ LIPÍDICA

A la figura 3 es presenten els cromatogrames corresponents a la fracció d'hidrocarburs alifàtics de les mostres estudiades.

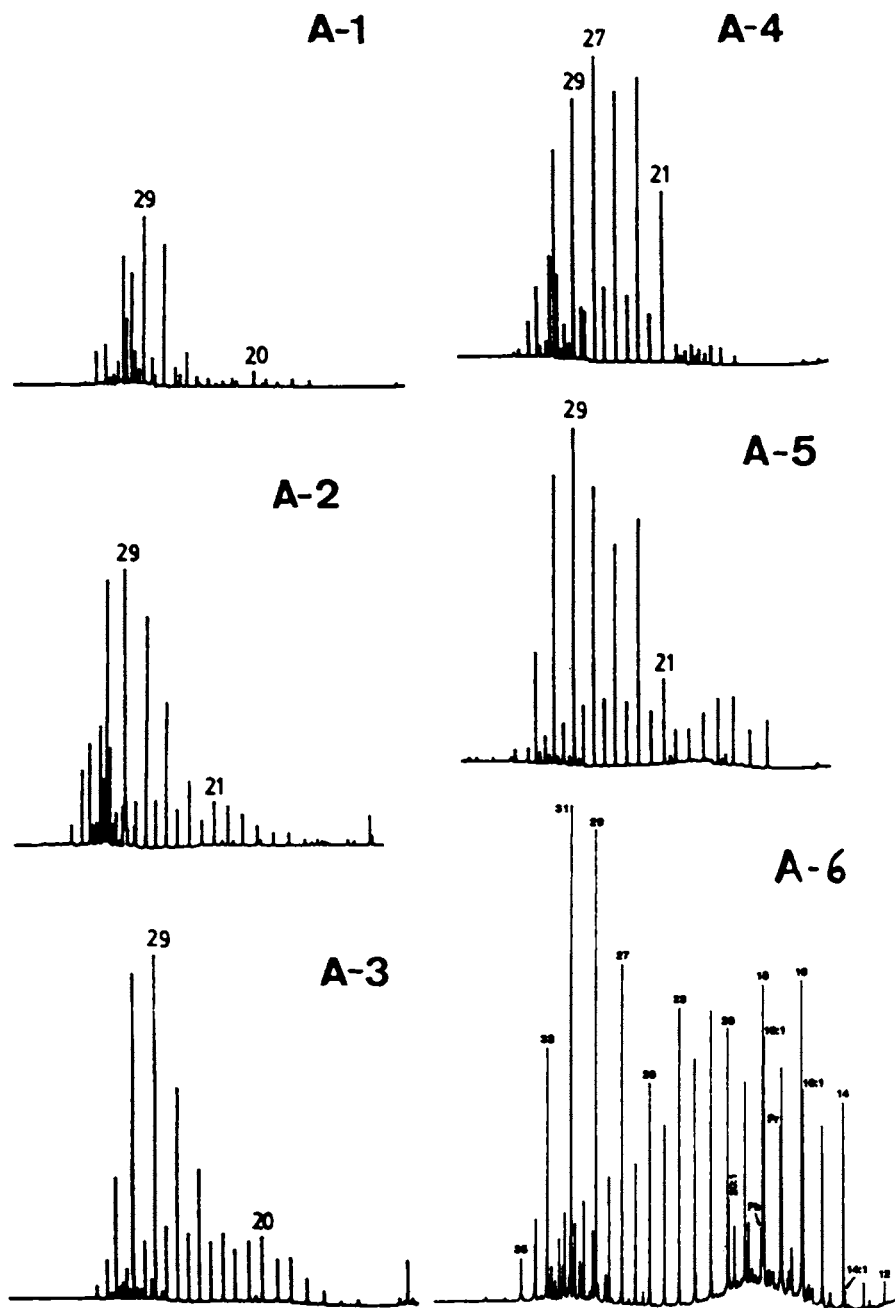


Figura 3. (Continua).

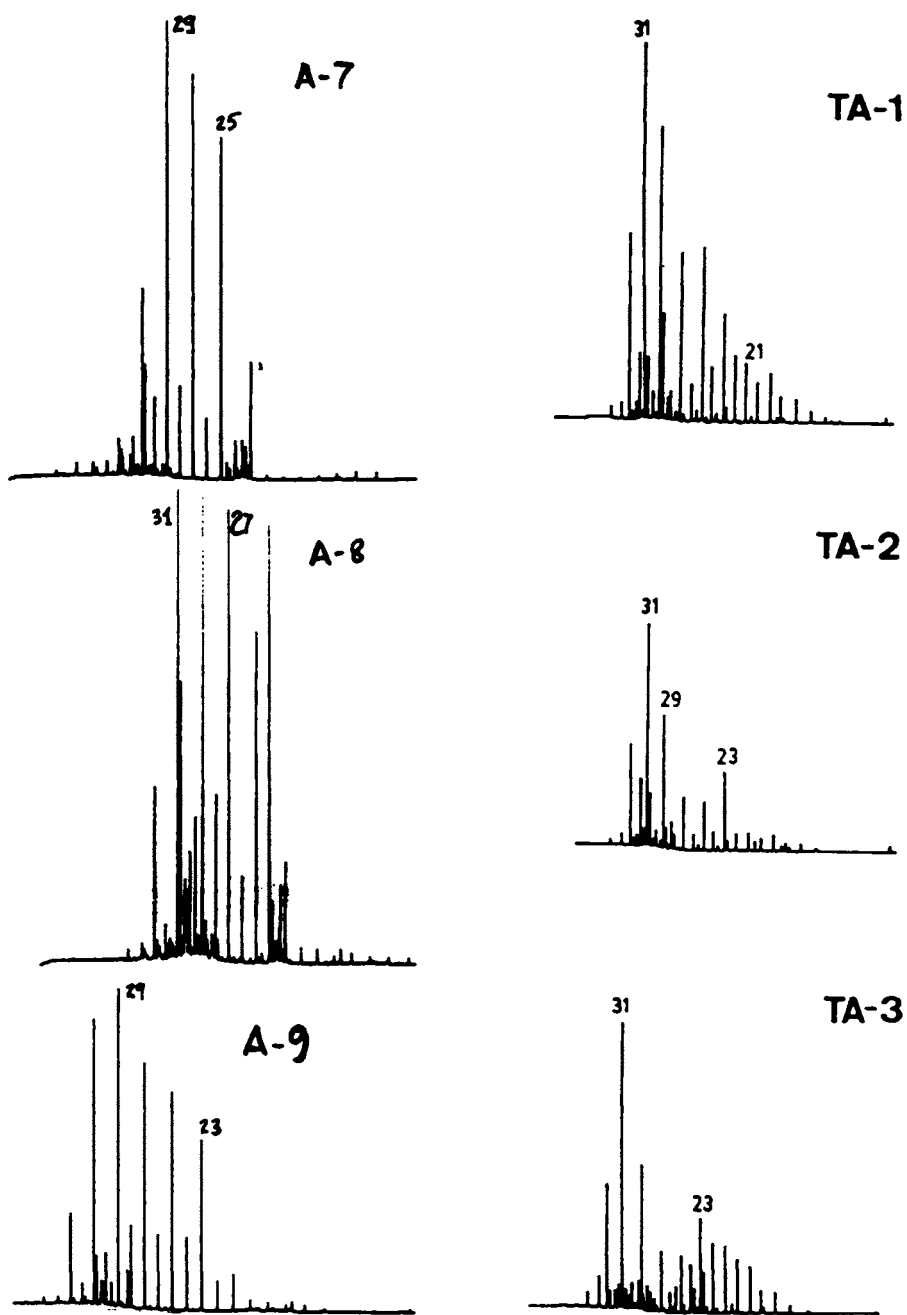


Figura 3. (Continua).

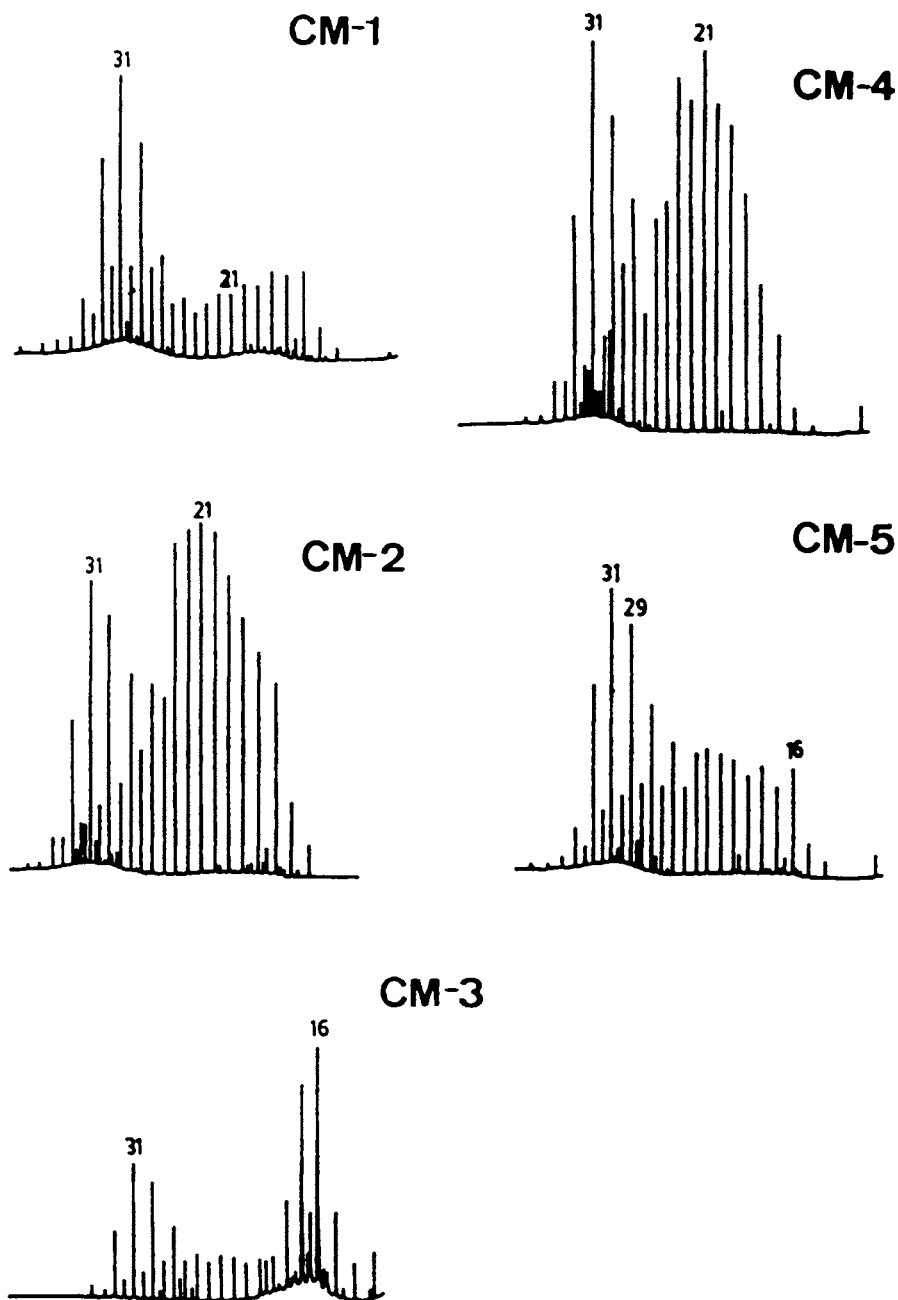


Figura 3. Cromatogrames de la fracció d'hidrocarburs alifàtics de les mostres estudiades.

D'acord amb les distribucions observades, les mostres es poden agrupar de la manera següent:

Lignits A-7, A-8 i mostra de la capa subjacent (A-9). Es caracteritzen per una distribució modal d'alcans centrada a C_{29} amb fort predomini dels homòlegs de nombre de carbonis senar. La resta d'alcans són poc importants, excepte a A-9 on es troba un petit mode amb màxim a C_{23} . Aquestes mostres corresponen a zones de la vora del llac amb aportacions terrestres al·lòctones en massa que originaren els lignits.

Mostres de la sèrie CM, també situades a la vora de l'antic llac. En general la concentració de *n*-alcans és molt baixa. A CM-2 i CM-4 es troba una distribució majoritària sense predomini parell-senar centrada entre C_{21} i C_{23} . Com a minoritària es troba una distribució amb predomini senar entre C_{25} i C_{33} , amb màxim a C_{31} . La composició de les mostres CM-1 i CM-5, si bé és similar, contrasta amb les anteriors, i consisteix en una mescla de *n*-alcans sense preferència parell-senar, a la qual se sobreposa una distribució d'homòlegs entre C_{27} - C_{33} amb fort predomini senar i màxim a C_{31} . Finalment, la mostra CM-3 presenta una distribució modal entre C_{14} - C_{18} amb màxim molt destacat a C_{16} - C_{17} .

Mostres de llac obert: A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, TA-1, TA-2 i TA-3, corresponents a zona central de la conca. Es caracteritzen per una distribució més uniforme de *n*-alcans que comprèn els homòlegs entre C_{25} i C_{33} amb preferència dels hidrocarburs de longitud de cadena senar. En alguns casos, aquesta distribució predominant també inclou el tricosà (A-4, A-5) i l'heneicosà (A-4). La mostra A-6, a més de la distribució general, també conté una mescla d'alcans i alquens entre C_{14} i C_{20} , amb preferència dels de nombre d'àtoms de carboni parell. Finalment, les mostres de la sèrie TA contenen una distribució d'isoprenoides irregulars (cua-cua) de 25 àtoms de carboni, tal com es mostra al fragmentograma *m/z* 183 de la figura 4.

En general les raons pristà/fità són properes a la unitat, excepte a les mostres de la sèrie TA que presenten un predomini de fità (raó pristà/fità 0.6).

A la figura 5 es mostra la distribució dels 1-alcànols. En general predomina una mescla modal que comprèn des del tetracosanol al triacontanol amb preferència dels homòlegs de longitud de cadena parell. En alguns casos TA-1, TA-2, CM-1, CM-3, CM-4 i, sobretot a TA-3, CM-2 i CM-5, s'observa el predomini del docosanol enlloc de la distribució modal esmentada.

Els 1,15-alcandiols i els corresponents cetoalcohols presenten distribucions entre C_{28} i C_{34} amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell. D'entre les mostres de la vora del llac només es troben en concentracions elevades A-7, CM-2 i CM-4, i el 1,15-triacontandiol n'és el

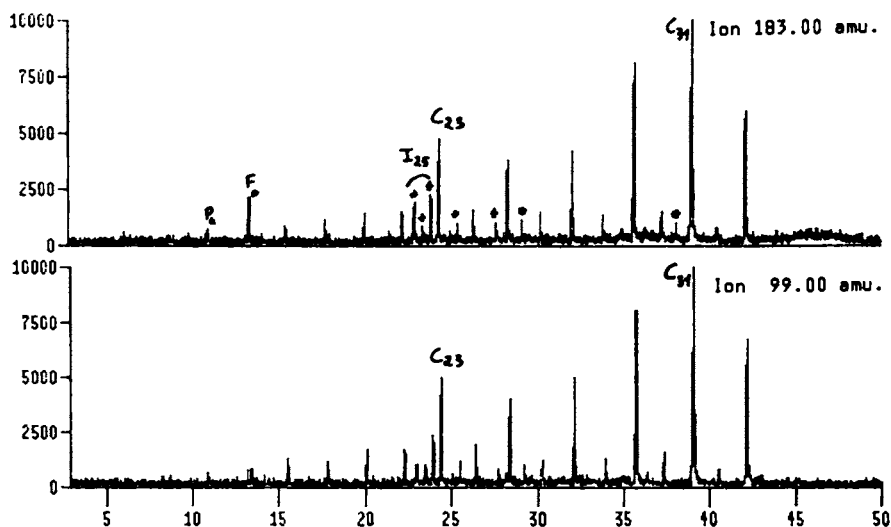


Figura 4. Fragmentograma de la mostra TA-2 corresponent als alcanes (m/z 99) i isoprenoides (m/z 183). També es destaquen el pristà (P) i fità (F). Amb C es marquen els alcanes i amb * els isoprenoides.

compost majoritari. A les mostres de llac obert les distribucions són diferents, i comprenen homòlegs entre C_{26} i C_{36} amb un màxim de concentració per a 1,15-dotriacontandiol (figura 6). Aquest compost destaca per la seva abundància a la fosforita A-3. Entre la resta de mostres només es troben concentracions significatives a A-5 i A-6.

Els aldehyds de totes les mostres de la conca de la Cerdanya comprenen mescles d'homòlegs entre C_{15} - C_{26} sense predomini parell-senar i el màxim que varia entre C_{20} i C_{22} . A la figura 7 es mostra la distribució d'aldehyds de la mostra A-5, representativa de les distribucions abans esmentades. No obstant això, a les mostres de la sèrie TA també són significatives les concentracions d'aldehyds de predomini parell entre C_{24} i C_{28} .

Els cromatogrames corresponents a les distribucions de cetones es mostren a la figura 8. Aquestes comprenen mescles de metilcetones entre C_{13} i C_{33} amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar. A les mostres de la sèrie TA i A-4, el màxim correspon a la 2-pentacosanona, mentre que a les mostres A-8 i A-9 el màxim és a C_{29} . A-1 i A-7 tenen el màxim a C_{31} . Finalment, les mostres A-2, A-3 i A-5 tenen màxim a C_{23} i un segon màxim menys important a C_{21} (A-3) i C_{27} (A-2 i A-5). En alguns casos (sèrie CM i A-6) es troben distribucions sense predomini parell-senar amb màxim a C_{23} .

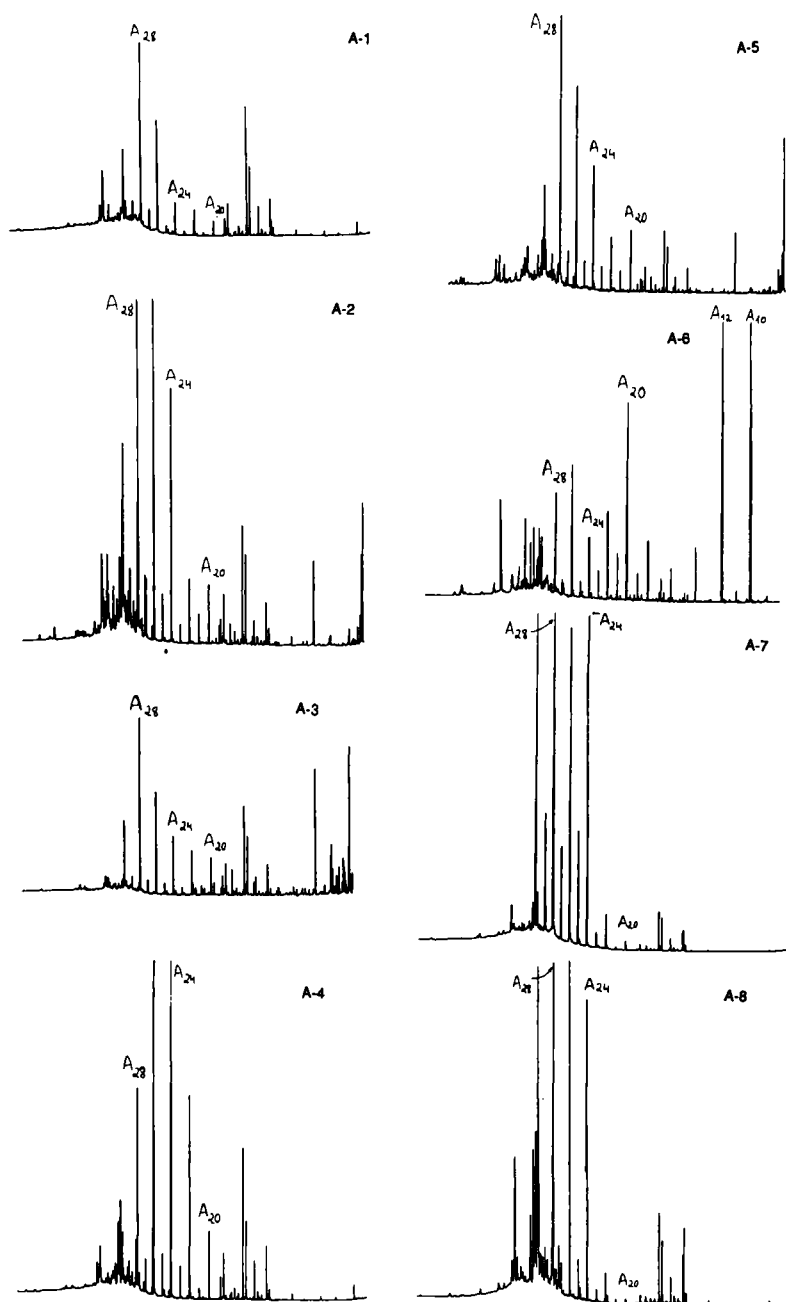


Figura 5. (Continua).

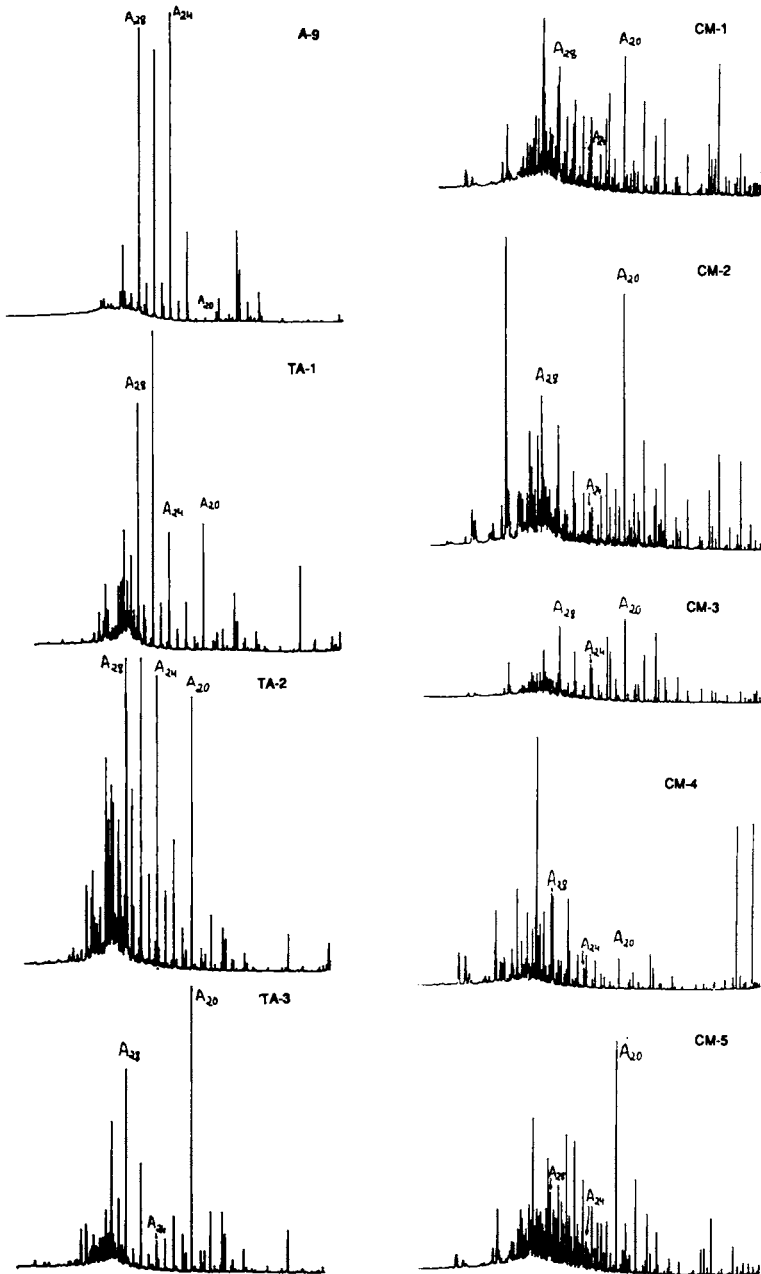


Figura 5. Cromatogrames de la cinquena fracció corresponents als alcohols (A) de les mostres de la Cerdanya.

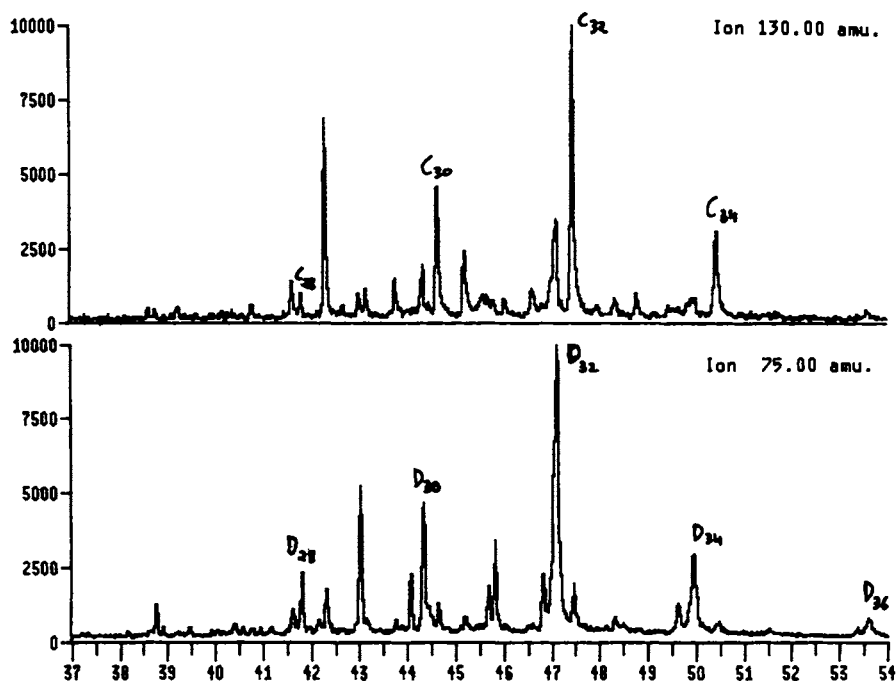


Figura 6. Fragmentograma corresponent als 1, 15-alcandriols (D, m/z 75) i cetoalcohols corresponents (C, m/z 130) de la mostra A-1.

La 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona es troba en concentracions superiors (TA, A-2 i A-4), semblants (A-1, A-7, A-8 i A-9), i inferiors (CM, A-3, A-5 i A-6) a la metilcetona majoritària.

La distribució dels àcids carboxílics és representada mitjançant els diagrames de la figura 9, que mostren les abundàncies dels diferents homòlegs. A-1, A-7, A-8 i A-9 tenen una distribució majoritària d'homòlegs en-

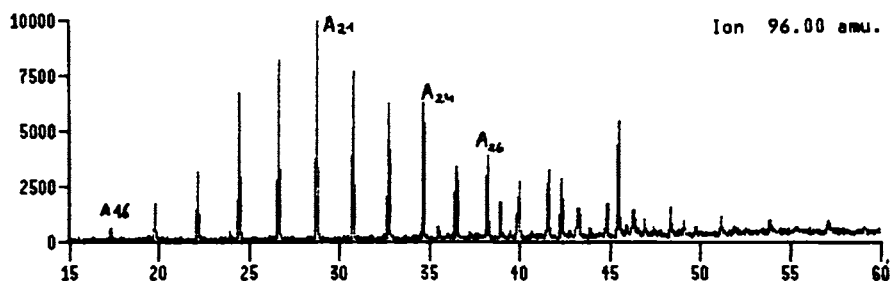


Figura 7. Fragmentograma dels aldehyds (A, m/z 96) de la mostra A-5.

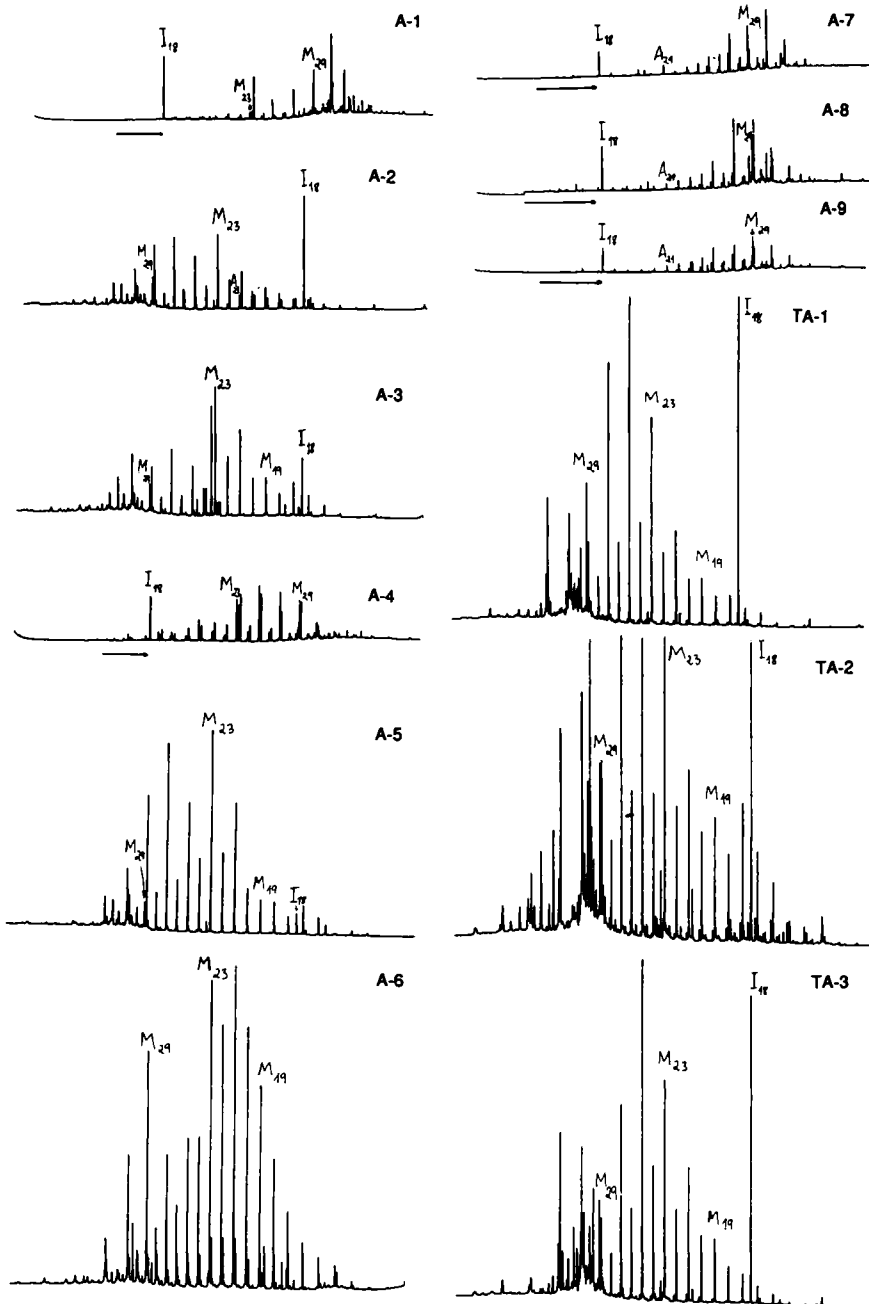


Figura 8. (Continua).

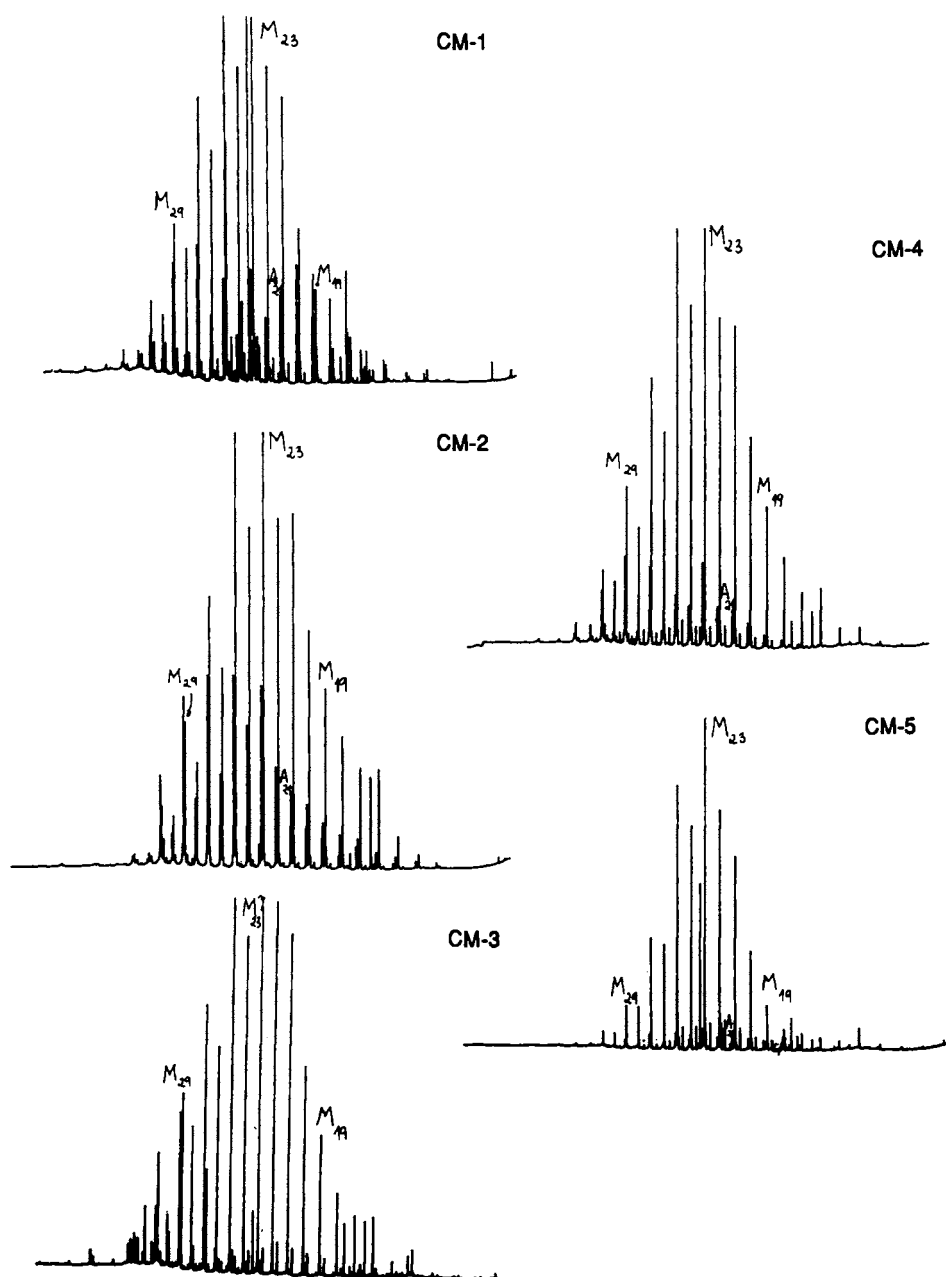


Figura 8. Cromatogrames de la quarta fracció corresponents als aldehyds(A) i cetones (M) de les mostres de la Cerdanya.

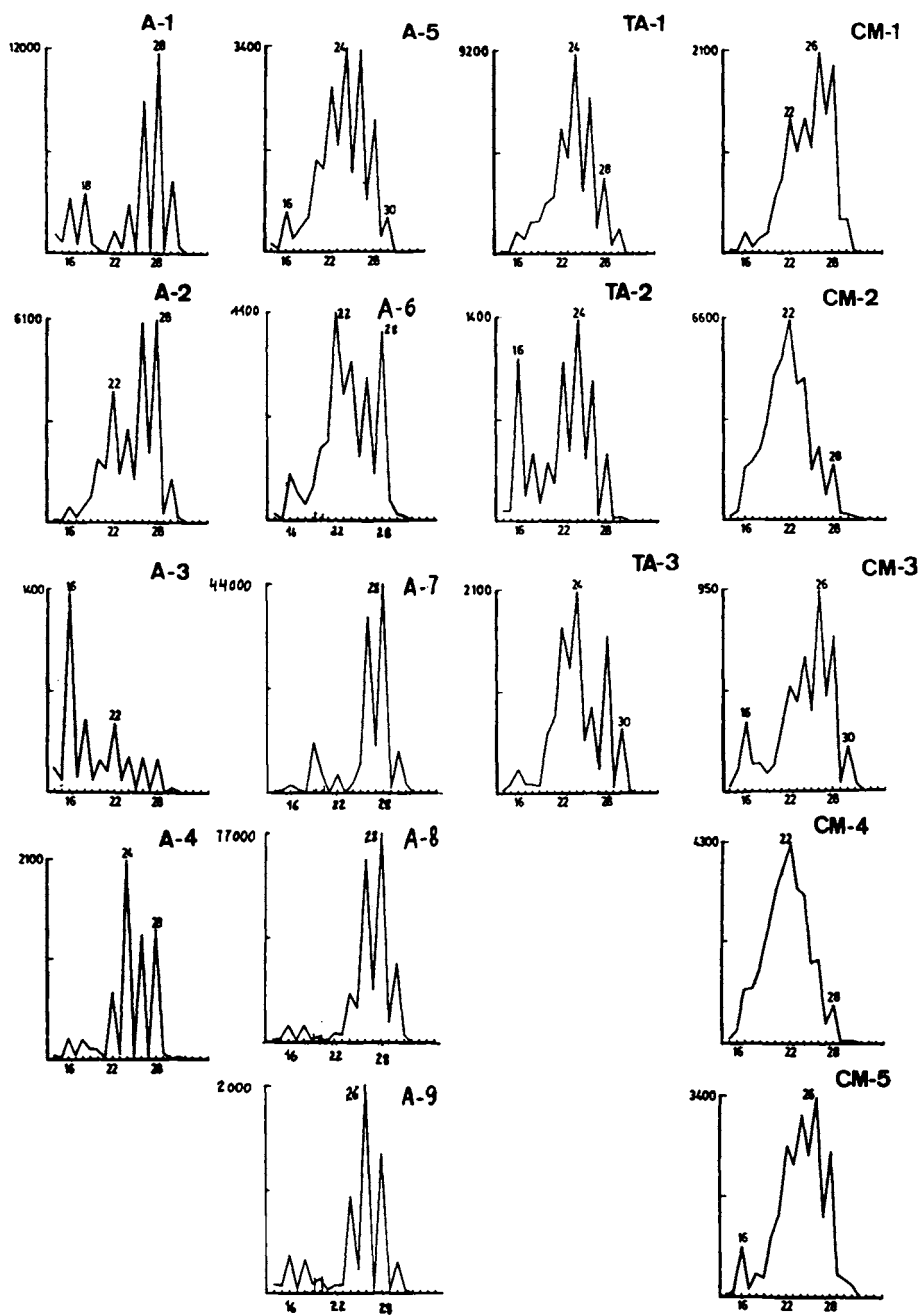


Figura 9. Diagrames de distribució dels àcids carboxílics de les mostres de la Cerdanya.

tre C_{24} i C_{30} amb màxim a C_{26} - C_{28} . En canvi A-3 i TA-2 tenen l'àcid hexacosanoic com a majoritari. La resta de mostres presenta una distribució d'àcids carboxílics amb concentracions elevades dels homòlegs de longitud de cadena parell entre C_{20} i C_{24} . D'entre aquestes a CM-2 i CM-4 quasi no hi ha predomini parell-senar.

Els hidroxiàcids es troben a totes les mostres. Predominen els homòlegs de longitud de cadena parell, normalment els superiors a C_{24} . A la figura 10 es mostren unes distribucions representatives de les diferents famílies d'hidroxiàcids identificades.

Els α -hidroxiàcids han estat trobats en concentracions significatives a A-1, A-3 i A-9, amb distribucions que comprenen els homòlegs entre C_{24} i C_{30} i màxim a C_{28} .

Els hidroxiàcids substituïts en posicions centrals de la cadena normalment no presenten predomini parell-senar. A les mostres estudiades han

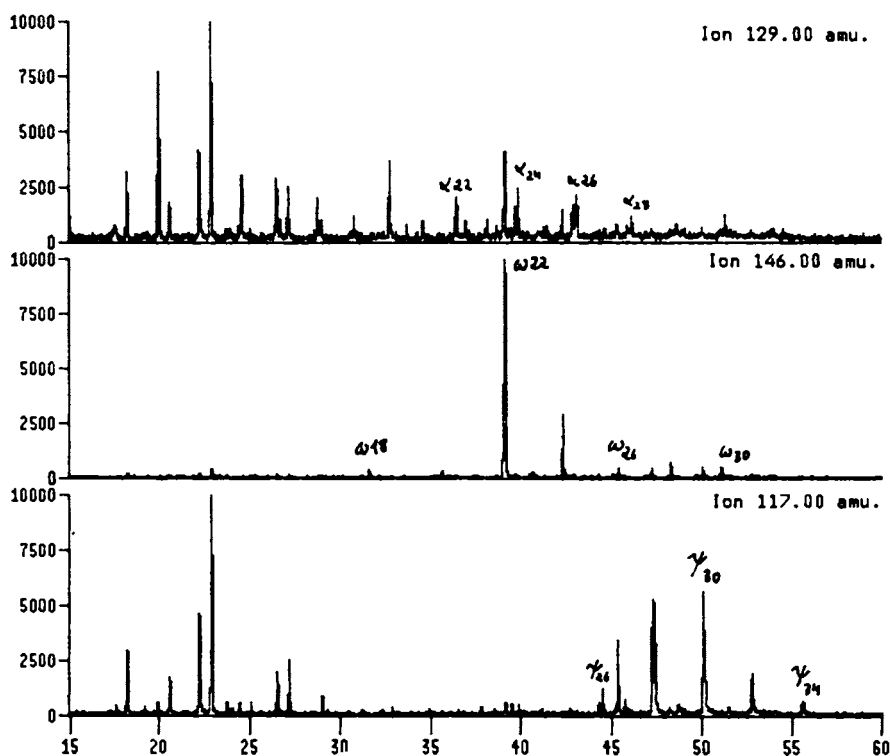


Figura 10. Fragmentograma representatiu de les distribucions d'hidroxiàcids de les mostres de la Cerdanya. (α)-hidroxiàcids (m/z 129), (ω -1)-hidroxiàcids (m/z 117), ω -hidroxiàcids (m/z 146) d'A-3.

estat trobats els homòlegs entre C_{24} i C_{36} amb màxim a C_{28} (A-3), C_{33} (A-4) i C_{34} (A-1).

Les distribucions dels (ω -1)-hidroxiàcids, presenten predomini dels homòlegs amb nombre parell d'àtoms de carboni. Generalment comprenen compostos entre C_{24} i C_{32} amb màxim a C_{26} (A-7 i A-8), C_{32} (A-2) i C_{28} - C_{30} per a tota la resta de mostres.

Finalment les distribucions dels ω -hidroxiàcids presenten més diferències. En general es troben distribucions d'homòlegs entre C_{16} i C_{32} amb predomini dels de nombre d'àtoms de carboni parell, encara que el màxim és molt variable. Normalment està situat als homòlegs de longitud de cadena superior a C_{24} , però les mostres A-7, A-8, CM-3, TA-2 i A-3 tenen una distribució característica amb màxim a l'àcid 22-hidroxidocosanoic. La mostra A-4 té quantitats importants de ω -hidroxiàcids insaturats, també amb predomini dels homòlegs entre C_{28} i C_{34} de longitud de cadena parell.

Els àcids dicarboxílics només són abundants a la sèrie CM, on es troben distribucions sense predomini parell-senar. De les mostres restants tan sols és destacable la concentració de l'àcid docosandioic a la mostra A-3.

Compostos cíclics

Sesquiterpenoides. Han estat identificats els derivats aromatitzats del cadinà a A-2, A-5, A-6 i les sèries TA i CM. A la sèrie TA a més de cadalè es troba cuparè. A la figura 11 es presenta un fragmentograma corresponent als cadinoides de la mostra A-2 que és representatiu de les distribucions esmentades. S'observa el predomini de cadalè (XLIb), el compost totalment aromatitzat d'estructura cadinoide.

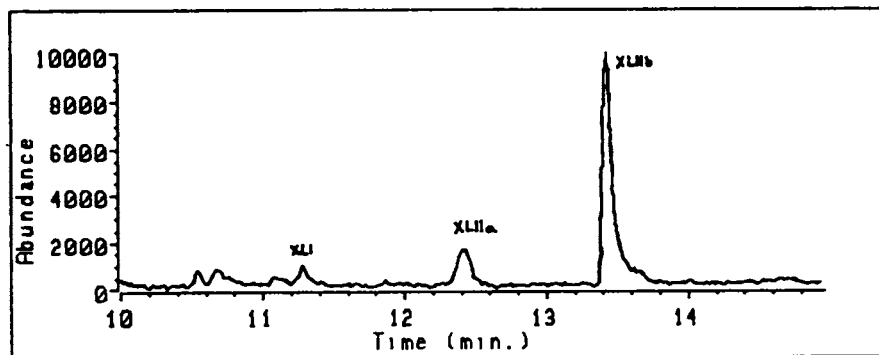


Figura 11. Fragmentograma dels cadinoides de la mostra A-2.

Diterpenoides. Els abietanoides aromatitzats es troben a la sèrie CM, i a les mostres A-1, A-2, A-7, A-8, TA-1 i TA-2. Aquests es presenten a la figura 12 mitjançant el corresponent fragmentograma. Els compostos de major grau d'aromatització són els més abundants. Hi predomina el retè (XLVII). A la figura 12 pot observar-se que, d'acord amb l'ordre d'elució, primer apareixen els compostos amb un anell aromatitzat (primer XLIVb i després XLIVa) i a continuació els compostos amb dos anells aromatitzats (primer XLVI i després XLV).

Esteroides. Les distribucions d'esteroides comprenen homòlegs entre C_{27} i C_{30} . Es troben en forma d'esterans, esterens, esteroides aromàtics, estanols, esterols i estanones. Normalment predominen els homòlegs de 29 àtoms de carboni, especialment en el cas dels lignits A-7, A-8 i A-9. Els homòlegs de 27 àtoms de carboni tan sols són majoritaris a la mostra A-2 i a les corresponents a la sèrie CM.

A la figura 13 es representen els fragmentogrames que corresponen a la distribució dels esteroides i antrasteroides amb un anell aromàtic de la mostra TA-2. Hi predominen els homòlegs de 29 i 30 àtoms de carboni.

Els estanols i 4-metilestanols presenten distribucions semblants a les abans esmentades, amb màxims de concentració per als homòlegs C_{29} i C_{30} , respectivament (figura 14).

Hopanoides. Les concentracions dels compostos hopànics s'indiquen a la taula 1. A la figura 15 es presenten les distribucions representatives de les mostres de la Cerdanya mitjançant el fragmentograma m/z 191. La composició d'aquestes distribucions es mostra a la taula 2.

Dins la sèrie CM, els hopans tan sols es troben en concentracions significatives a les mostres CM-2 i CM-4, mentre que les mostres adjacents

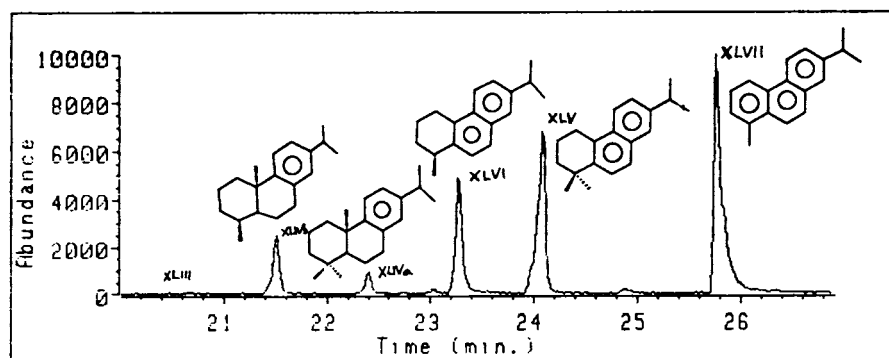


Figura 12. Fragmentograma corresponent als abietanoides aromatitzats de la mostra A-2. Abietà (XLIII), amb un anell (XLIVa i b), dos anells (XLV i XLVI) i tres anells (XLVII) aromatitzats.

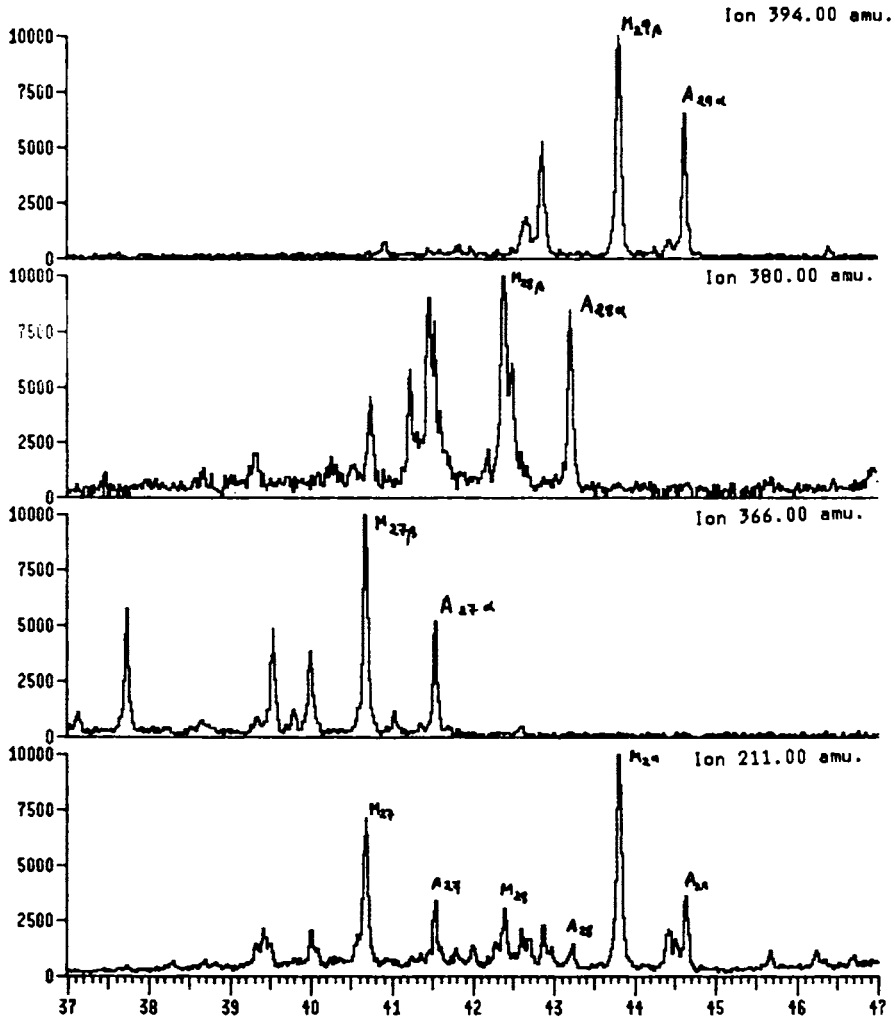


Figura 13. Fragmentograma corresponent als esteroides aromatitzats de la mostra TA-2.

de la mateixa sèrie resten per sota dels nivells de detecció (taula 1). Les mostres amb un COT elevat es caracteritzen per l'abundància d'hopans tant saturats com insaturats.

En general, els perfils són bastant uniformes. Hi predominen el 22, 29, 30-trisnor-17(21)-hopè, el 17(21)-hopè i un hopè desconegut. També s'hi troben els homòlegs saturats de la sèrie $\beta\beta$ (C_{27} , C_{29} , C_{30} i C_{31}). Alguns dels components minoritaris són el 13(18)-hopè, el 21-hopè i el 30-ho-

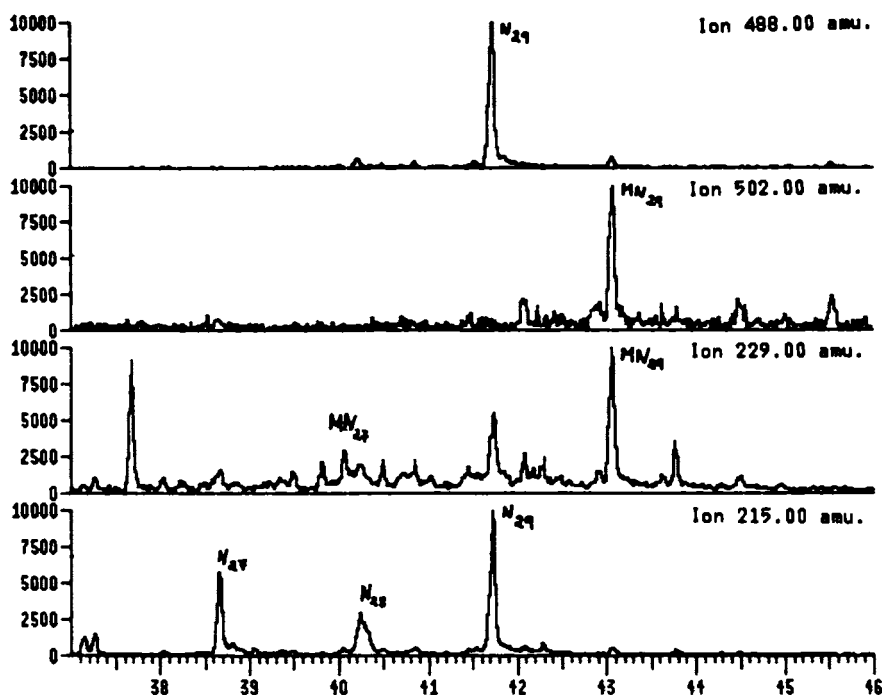


Figura 14. Fragmentogrames corresponents als estanols (N) i 4-metilestanols (MN) de la mostra A-2.

mohopè, així com els hopans saturats de la sèrie $\alpha\beta$ (C_{29} , C_{30} i C_{31}) i de la sèrie $\beta\alpha$ el C_{29} . El predomini de les sèries de 17 β , 21 β -hopans indica que aquestes mostres són immadures tèrmicament. D'acord amb això, l'aparició d'alguns homòlegs de les sèries 17 α , 21 β a la mostra CM-2 està probablement relacionada amb aportacions microbianes (ten Haven, 1986). De

Taula 2.

- | | |
|---|--|
| 1. 22, 29, 30-trisnor-17(21)-hopè | 9. 30-17 β (H), 21 β (H)-norhopà |
| 2. 22, 29, 30-17 β (H)-trisnorhopà | 10. hopè |
| 3. bisnorhopè | 11. 2-hopè |
| 4. 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopà | 12. 17 α (H), 21 β (H)-homohopà |
| 5. 17(21)-hopè | 13. 17 β (H), 21 β (H)-hopà |
| 6. 30-17 β (H), 21 α (H)-norhopà | 14. 21(22)-hopè |
| 7. 17 α (H), 21 β (H)-hopà | 15. 30-homohopè |
| 8. 13(18)-hopè | 16. 17 β (H), 21 β (H)-homohopà |

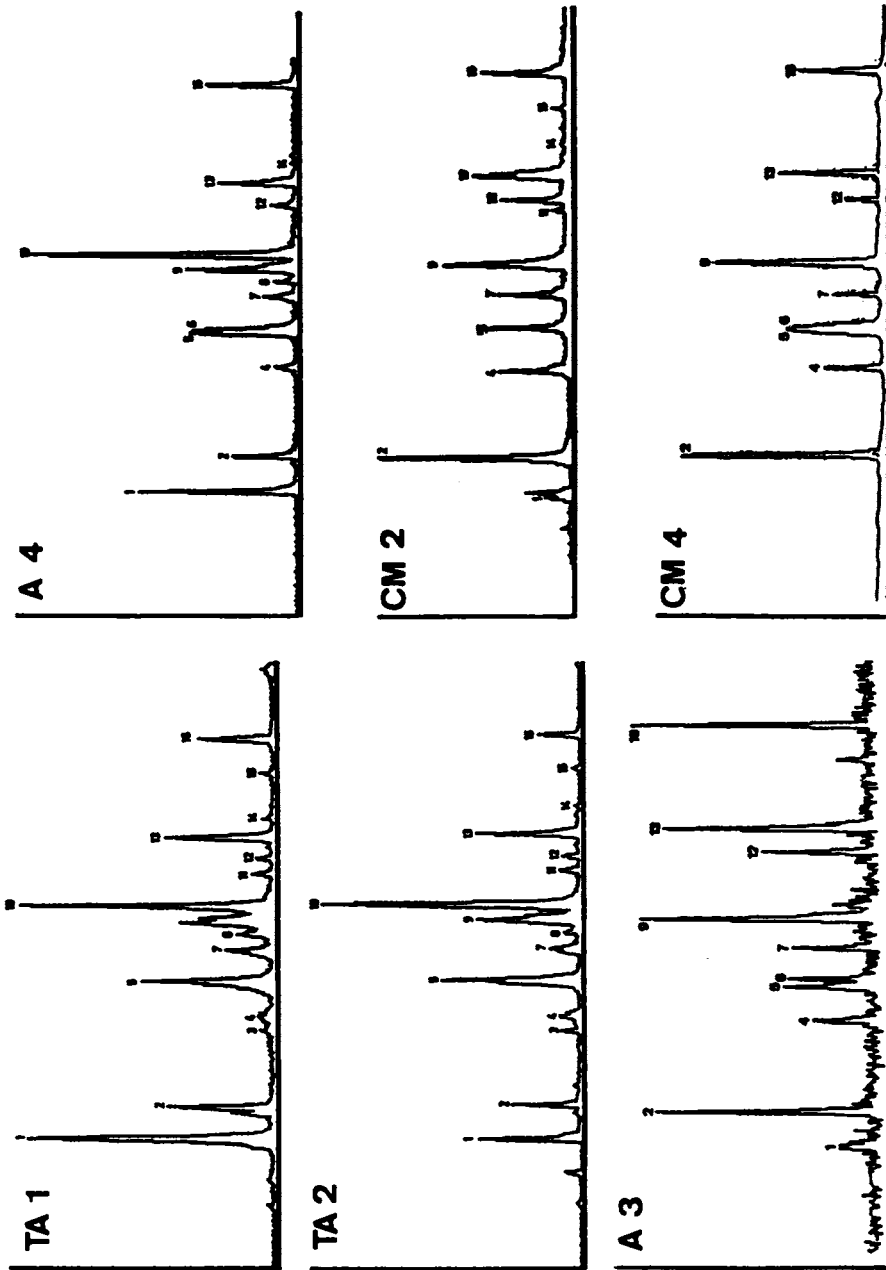


Figura 15. Fragmentograma dels hopans (m/z 191) d'algunes mostres de la conca. Identificacions a la taula 2.

fet, les mostres considerades són immadures a causa de la manca d'escalament de les seqüències sedimentàries on es troben. La presència de 17(21)-hopè a la mostra CM-2 també concorda amb el caràcter immadur de la composició d'hopans.

A més d'immaduresa tèrmica, les distribucions d'hopans amb predomini dels compostos insaturats són indicatives d'un bon grau de preservació de la composició lipídica original. Aquest fenomen depèn de les condicions de sedimentació (òxic versus anòxic). La proporció d'hopans insaturats està per tant relacionada amb el COT de les mostres. Per exemple, a les mostres TA-1 i A-4 (COT 2,5 i 1,6 respectivament) el pic m/z 191 del 22, 29, 30-trisnor-17(21)-hopè predomina sobre el del 22, 29, 30-17 β -trisnorhopà, mentre que a la mostra TA-2 (COT 1,3%) ambdós compostos tenen concentracions similars. D'acord amb això, a les mostres A-3, CM-2 i CM-4 (COT 0,5, 0,8 i 0,6 respectivament) els hopans tenen concentracions molt baixes (tan sols el 17(21)-hopè es troba en quantitats significatives) i les sèries de 17 β , 21 β -hopans són dominants.

Tan sols la mostra A-8 presenta una distribució singular. Aquesta es caracteritza pel predomini dels hopans de la sèrie $\beta\beta$ amb màxim a C_{31} . També es troben 17(21)-hopens, 2-metilhopens, el 22, 30-bisnorhopà i alguns bisnorhopens.

Els hopanoides aromatitzats tan sols han estat trobats a la mostra A-2 en forma de benzohopans amb distribucions entre C_{32} i C_{35} i màxim a C_{32} .

D'entre els hopanoides oxigenats, els hopanols només són presents en quantitats significatives a la mostra A-4 i a totes les de la sèrie TA; aquestes presenten distribucions d'homòlegs entre C_{27} i C_{32} i màxim a C_{30} .

Les hopanones i els hopanals han estat trobats a les mostres CM-2 i CM-4 on presenten distribucions entre C_{27} i C_{35} , amb predomini de la 22, 29, 30-17 β , 21 β -trisnorhopanona. A les mostres A-1, A-2, A-3 i A-4, la 30-nor-17 β , 21 β -hopanona és l'homòleg que es troba en concentració màxima. Finalment a les mostres A-7, A-8 i A-9 i a la sèrie TA, la 17 β , 21 β -hopanona es troba en major abundància. Un exemple representatiu d'aquestes distribucions es mostra a la figura 16 mitjançant el fragmentograma m/z 191 corresponent a la mostra TA-2.

Entre els àcids hopanoics predomina l'àcid 17 β , 21 β -bishomohopanoic a totes les mostres de la conca, i es troben els homòlegs entre C_{30} i C_{33} amb concentracions variables.

Els hopanoides sofrats tan sols han estat trobats a les mostres de la sèrie TA. Les distribucions són similars al llarg de tota la seqüència, i també la concentració relativa. Aquestes comprenen mescleres d'hopaniltiofens de la sèrie $\beta\beta$ entre C_{33} i C_{35} amb predomini de l'homòleg C_{34} . Això s'il·lustra a la figura 17, on es mostra el fragmentograma dels 5-metil-2-hopaniltiofens (m/z 111) i 2-hopaniltiofens (m/z 97) de la mostra TA-1.

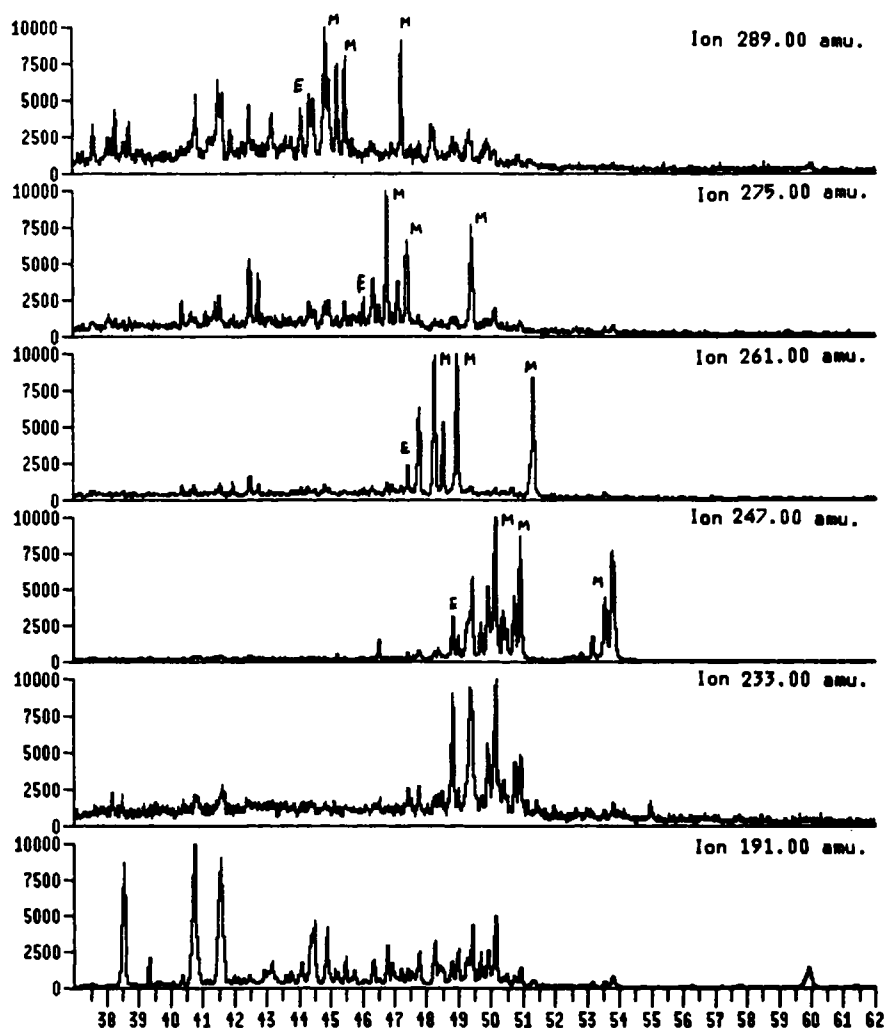


Figura 16. Fragmentograma corresponent a metil (M), etil (E) hopanones i hopanals de la mostra TA-2.

Triterpanoides. A les mostres A-7 i A-8 (lignits) són molt abundants, mentre que a mostres com A-3 llur concentració es molt baixa. Aquests exemples representen els casos extrems dins la conca de la Cerdanya, la resta de mostres es troba entre elles. Entre els compostos alicíclics han estat trobats triterpans deshidratats que formen distribucions d'abeooleanens i abeoursens a la mostra A-8 (LXXXV, LXXXVI, LXXXVII).

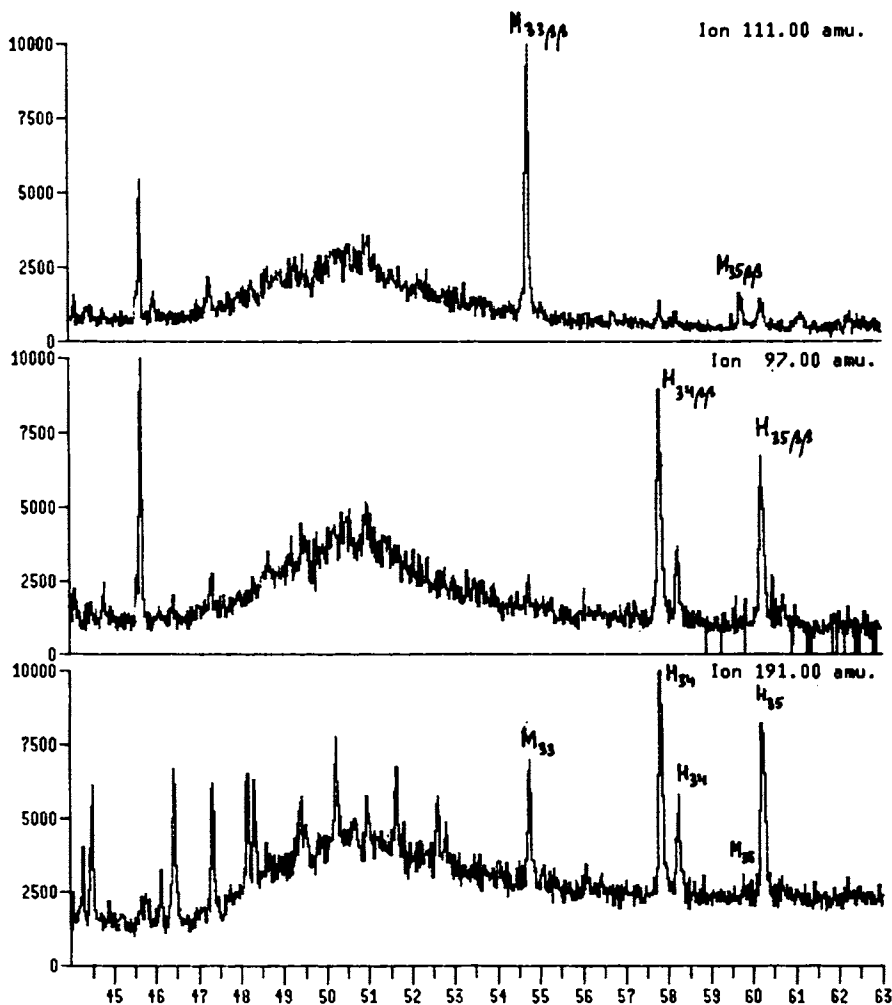


Figura 17. Fragmentograma corresponent als hopanoides sofrats (m/z 191), 2-hopaniltiofens (H, m/z 97) i 5-metil-2-hopaniltiofens (M, m/z 111) de la mostra TA-1.

L'abeolupè (CXXXI) tan sols ha estat trobat a la mostra TA-1. Els triterpans aromatitzats han estat trobats principalment a les mostres A-7, A-8 i a les mostres de la sèrie TA, concretament els derivats amb un, tres i quatre anells aromatitzats d'estructures XCI, XCV, XCVI, XCVII, XCVIII, XCIX, C, CII i CIII. Finalment ha estat trobat el seco-C-triterpà (CVI) abundant a A-7.

Els compostos d'estructura des-A-triterpanoide aromatitzada són molt abundants a les mostres A-1, A-2, TA-1 i A-8. Comprenen els des-A-lupans CXXIX, CXXXII i CXXXVI i un des-A-lupè (CXXX), i també els des-A-oleanens i des-A-ursens (LXXXIX i XC). La proporció de des-A-triterpans és màxima a A-1, mitjana a A-2, mínima a A-3 i A-4. Els des-A-triterpans aromàtics es troben sobretot a les mostres A-2, A-4 i A-8, TA-1 i TA-2, en concret els oleanoides i ursanoides CXI, CXII, CXIII, CXIV.

La distribució de triterpanones és màxima a les mostres A-5, A-6 i A-8. Les distribucions trobades es representen als fragmentogrames de la figura 18, on es mostren la 12(13)-oleenona (CXXIV), 13(18)-oleenona (CXXV) i 12(13)-ursenona (CXXVII). A la mostra A-2 i la sèrie TA, el compost majoritari és la friedelanona.

APORTACIONS PREDOMINANTS

A la conca de la Cerdanya, les mostres estudiades, representen segons la localització i la litologia, determinats ambients deposicionals i uns tipus d'aportacions específiques.

Les mostres A-7 i A-8 corresponen a dos lignits, i A-9 al sediment subjacent del darrer. Les dues primeres mostres es caracteritzen per un

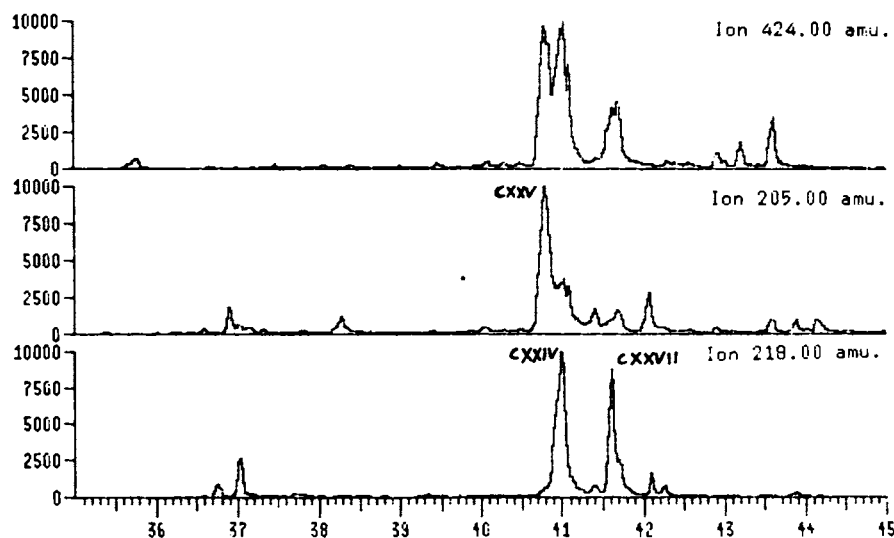


Figura 18. Fragmentograma corresponent a les triterpanones (m/z 424) amb un doble enllaç en posició 13 (18) (m/z 205) i 12(13) (m/z 218) de la mostra A-8.

predomini de les aportacions terrestres. Així els alcans i metilcetones amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar superior a C_{25} i els alcohols i àcids del mateix rang i predomini parell són majoritaris. Tots aquests compostos provenen de cutícules de plantes superiors. Aquestes dades concorden amb l'abundància de sesquiterpenoides i diterpenoides (Simoneit *et al.*, 1986), i també d'esteroides amb una elevada concentració dels homòlegs C_{29} (Volkman, 1986). A més d'aquests, també abunden els triterpenoides, tant oxigenats (majoritaris a A-8), com aromàtics (majoritaris a A-7). En aquesta darrera mostra predominen els compostos aromàtics d'estructura des-A-triterpanoide i seco-C-triterpanoide, que reflecteixen l'existència d'activitat bacteriana que transforma els triterpanoides d'origen terrestre esmentats (Corbet *et al.*, 1980). La mostra A-9 és similar a les anteriors i hi predominen les aportacions terrestres. No obstant això, la seva composició lipídica es distingeix de les altres per la presència d' α -hidroxiàcids amb predomini parell, que possiblement és indicativa de retreballament bacterià dels compostos lineals d'origen terrestre.

Ara bé, l'activitat bacteriana també es posa de manifest per les aportacions lipídiques directes. Així, les tres mostres descrites també presenten distribucions d'hopans, hopanones i àcids hopanoics que majoritàriament són de la sèrie 17 β , 21 β , i també 17(21)-hopens. A més han estat identificats 2-metilhopens, amb què es pot precisar que part d'aquestes aportacions bacterianes corresponen a bacteris metilòtrofs (Bisseret *et al.*, 1985). Tanmateix, la presència de (ω -1)-hidroxiàcids és característica de cianobacteris (Matsumoto *et al.*, 1988).

A les seqüències on es troben nivells de fosforita, predominen les aportacions terrestres i bacterianes. No obstant això, cadascuna presenta una composició diferenciada. Així, a la sèrie CM l'aportació terrestre es reflecteix en la presència de sesquiterpenoides aromatitzats, però l'aportació majoritària és bacteriana. Malgrat que la concentració d'hopanoides no és gaire abundant, els alcans, cetones, aldehids i àcids són compostos per distribucions d'homòlegs de longitud de cadena inferior a C_{24} sense predomini parell-senar. Aquestes són característiques de retreballament bacterià en medi òxic tal com ha estat descrit anteriorment a la conca de Libros. Aquesta activitat bacteriana molt probablement és també la responsable de l'abundància de docosanol (Cranwell, 1981a), alcandiols i cetoalcohols (de Leeuw *et al.*, 1981), ω -hidroxiàcids de predomini parell (Nichols *et al.*, 1982), i àcids dicarboxílics (Johns i Onder, 1975). Finalment, l'activitat bacteriana en medi òxic probablement es tradueix en una baixa concentració de 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona.

La sèrie TA també és una sèrie de formació de fosforita. Ara bé, contrasta amb la sèrie anterior per l'abundància de matèria orgànica que fou dipositada en un medi anòxic. Això es correlaciona amb la seva localització

a la conca. Així, aquesta correspon a la zona central del llac, mentre que la sèrie CM s'acumulà en una zona lateral. L'aportació majoritària en aquestes mostres és terrestre, tal com es dedueix de la distribució d'alcans superiors a C_{25} amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar i dels alcohols i àcids del mateix rang i predomini parell. D'acord amb això, abunden els sesquiterpenoides i diterpenoides, i esteroides amb predomini dels homòlegs de C_{29} .

A aquestes aportacions se'n sobreposen d'altres d'origen diferent. Així, a totes les mostres hi ha concentracions importants de docosanol atribuïdes a aportacions bacterianes, o distribucions de metilcetones, alcandriols i cetoalcohols molt semblants a les corresponents a la sèrie CM. L'aportació bacteriana també es reflecteix en l'abundància de derivats hopanoides (hopanols, hopanones, àcids hopanoics i hopatofens). Aquests darrers són indicadors específics de la presència de bacteris sulfatoreductors. Una altra aportació bacteriana específica és representada pel 2, 6, 10, 15, 19-pentametilicosà i dos dels seus isòmers que corresponen a contribucions d'arqueobacteris (Pauly i van Vleet, 1986).

Finalment, a la resta de mostres (A-1 fins a A-6), tant la distribució d'alcans, alcohols i àcids, com la presència de sesquiterpenoides, diterpenoides i triterpenoides són indicatives de predomini de les aportacions terrestres. Aquestes són molt abundants a la mostra A-1, on es troba una gran concentració de des-A-triterpens. A la mostra A-4, en canvi, són majoritaris els des-A-triterpens aromatitzats.

Les aportacions bacterianes d'aquestes mostres són semblants a les corresponents a la resta de mostres de la conca. L'activitat bacteriana també és probablement responsable de l'abundància de l'àcid hexadecanoic, el 22-hidroxidocosanoic, l'1,15-dotriacontanol i el corresponent cetoalcohol de la mostra A-3. D'altra banda, el predomini dels alcans amb longitud de cadena parell de la mostra A-6 correspon probablement a una aportació bacteriana específica. Finalment, aportacions de cianobacteris poden haver originat la distribució de (ω -1)-hidroxiàcids, o bé dels hidroxiàcids substituïts en posicions centrals de la cadena.

AMBIENT DEPOSICIONAL

Les mostres estudiades de la conca de la Cerdanya es poden classificar en dos tipus, segons que correspongui a fàcies situades a zones laterals de l'antic llac (A-7, A-8 i A-9 i CM), o a fàcies de llac profund (TA, A-1, A-2, A-3, A-4, A-5 i A-6).

Aquestes diferències es reflecteixen en una relació pristà/fità màxima a A-8 i mínima a TA-1 que és indicativa d'un grau d'anòxia creixent en

apropar-se al centre deposicional del llac. Aquestes variacions laterals també indiquen que el lignit A-8 correspon a la zona d'entrada d'aigües del llac, a causa de la seva major varietat i bon grau de preservació de biomarcadors propis d'aportacions terrestres tals com les triterpanones. En canvi A-7 correspon a un lignit generat a la zona de sortida d'aigües; els compostos triterpenoides d'estructura parcialment aromatitzada hi són majoritaris, tot reflectint el major grau d'evolució diagenètica de la matèria orgànica dipositada en el sistema lacustre. Dins aquesta mostra A-7 també es troben quantitats importants d'alcandiols i cetoalcohols no atribuïbles a deixalles terrestres sinó produïts d'una manera autòctona pels microorganismes.

La gradació d'oxicitat paral·lela a les variacions laterals anteriorment comentada és encara més palesa per la presència de determinats biomarcadors. Així, a la sèrie TA (fons del llac) s'han observat compostos sofrats i fenilisoprenoides que podrien ser indicatius d'aportacions de bacteris verds del sofre (Summons i Powell, 1987) els quals es podrien haver originat gràcies al sulfat format a partir dels granits (que contenen pirita) de l'àrea font del llac. Aquest caràcter anòxic es reflecteix en els paràmetres següents (descrits a la conca de Rubielos): relacions 17(21)-hopè/17 β , 21 β -hopà i 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona/pentacosanona superiors a la unitat. En canvi, a les mostres de la sèrie CM (zona litoral) la majoria d'indicadors mostren una forta acció microbiana en medi aeròbic (metilcetones, aldehids, àcids i els mateixos alcans) (vegeu discussió de la conca de Libros). Per aquest motiu els compostos sofrats que requereixen condicions reductores per a llur formació no s'hi troben.

Finalment cal esmentar les variacions observades en la composició de les diatomites A-1 i A-4, corresponents, respectivament, a un sediment dipositat en les primeres i darreres etapes d'evolució del llac. Els biomarcadors provinents d'aportacions al·lòctones, com ara els triterpenoides de les plantes superiors, no es troben a la mostra A-4. En canvi en aquesta darrera són molt importants els esteroides provinents de la producció algal de les diatomees. Això es podria correlacionar amb un increment de l'eutrofització en l'evolució del llac.

El fet, però, més significatiu del llac és l'existència d'un ambient deposicional favorable a la formació de fosforites, aspecte que és descrit en l'apartat següent.

PROCESSOS DE DIAGÈNESI

Formació de fosforites

Els dipòsits de fosfat estan àmpliament distribuïts tant geogràfica com cronoestratigràficament, des del Pre-càmbric fins a l'Holocè. Malgrat que faci molt de temps que s'estan estudiant —fins i tot durant l'expedició Challenger 1872-76 (Murray i Renard, 1891)—, el coneixement sobre llur origen i els processos de formació és encara bastant limitat.

A part de les teories referents a algunes situacions restringides (acumulacions d'esquelets de peixos, dipòsits de guano, etc.) la hipòtesi del reemplaçament ha estat la més acceptada. Aquesta hipòtesi implica la substitució dels ions dels materials prèviament existents, normalment carbonats, per l'ió fosfat, en un procés similar a la dolomitització de les calcàries (Ames, 1959). Entre d'altres exemples, el mecanisme de reemplaçament ha estat proposat com a explicació de la formació de calcàries de foraminífers fosfatitzades de la costa de Florida (Gorsline i Milligan, 1963), en la justificació de l'increment en la proporció d'apatita en els testimonis de sediment carbonatat recuperats a les costes de Califòrnia (D'Anglejan, 1968) i en l'aparició de fluoro-carbonato-apatita en el marge continental de la costa del Nord d'Espanya (Lucas *et al.*, 1978). Malgrat tot, la majoria de les fosforites no evidencia un origen per reemplaçament. A més, les condicions geoquímiques i les vies per les quals el reemplaçament tindria lloc encara no són conegudes.

Una teoria més recent, que no està en contradicció amb l'anterior, relaciona la gènesi dels dipòsits de fosfat amb els processos diagenètics que tenen lloc en àrees d'elevada sedimentació de matèria orgànica, com són les costes on hi ha fenòmens d'afloraments d'aigües profundes (*upwellings*) (Burnett, 1977; Birch, 1979). La gran productivitat biològica d'aquestes zones comporta l'acumulació de grans quantitats de matèria orgànica planctònica. Aquesta experimenta una mineralització parcial que augmenta la concentració dels ions fosfat a la dissolució intersticial sedimentària, tot produint-se la precipitació del fosfat de calci.

El desenvolupament d'aquest procés depèn més del grau de productivitat que no de la de concentració del fòsfor intersticial (Bentor, 1980). És a dir, l'elevada massa biogènica de les aigües superficials actua com a font de fòsfor, que es diposita al fons de la plataforma continental amb les deixalles de sedimentació. Una columna d'aigua moderadament reductora permet de disminuir les pèrdues de transport. En una etapa posterior la diagènesi de la matèria orgànica allibera els ions fosfat que es fixen bé per desplaçament o bé per precipitació. Processos físics com l'esventament

dels sediments dipositats són els responsables de la concentració posterior dels minerals de fòsfat. Aquesta teoria és suportada pel fet que s'han identificat dues regions on, en l'actualitat es generen fosforites en les esmentades condicions: la costa de Perú i Xile (Veeh *et al.*, 1973; Burnett i Veeh, 1977) i el Sud-est d'Àfrica, (Baturin *et al.*, 1972; Veeh *et al.*, 1974). A més, les mesures de paleolatitud i les reconstruccions paleogeogràfiques han permès de relacionar bastants dipòsits de fòsfat antics amb marges de plataformes continentals on probablement es produïren afloraments i per tant, alta productivitat primària (Cook i McElhinny, 1979).

La importància de la matèria orgànica sedimentària per a la generació de fòsfats és accentuada en aquesta teoria. Aquest aspecte ha estat remarcat per diversos autors (Murray i Renard, 1891; Brongersma-Sanders, 1957; Sheldon 1964; Baturin *et al.*, 1972) i ha estimulat diversos estudis sobre la matèria orgànica present en acumulacions de fosforites marines.

Ara bé, també han estat trobats fòsfats en altres ambients on no tenen lloc aquests afloraments, com són els llacs. Aquest és el cas de la conca de la Cerdanya, que permet d'ampliar els coneixements sobre els processos de generació de sediments fòsfàtics que han estat obtinguts a partir de l'estudi de sistemes marins.

Per a la formació de roques fòsfàtiques fa falta una adequada aportació de fòsfat. En aquest sentit, les algues diatomees contenen grans quantitats de fòsfor. Els sediments de fòsfat intercalats entre les diatomites de la conca de la Cerdanya poden ser comparats en principi amb altres jaciments de fòsfats associats a llocs de diatomees (Baturin, 1972; Burnett, 1977), sílexs (Bein i Amit, 1982) o pissarres silíciques (Sandstrom, 1980). Ara bé, les formacions de fòsfats descrites corresponen a àrees situades als marges de plataformes continentals, on els afloraments d'aigües fredes i fenòmens relacionats donen lloc a una alta productivitat amb aigües riques en plàncton. Aquest, òbviament, és un sistema bastant diferent del de la conca de la Cerdanya, en la qual la productivitat sembla que depengui de les quantitats d'aportacions detrítiques terrestres.

La singularitat dels sediments fòsfàtics de la conca de la Cerdanya es reflecteix per exemple en la composició d'hidrocarburs alifàtics. Un tret característic que ha estat observat en molts sediments amb seqüències fòsfàtiques (siguin sílexs, margues calcàries, pissarres o fosforites) és el gran predomini d'aportacions marines en la fracció d'hidrocarburs (Sandstrom, 1980; Amit i Bein, 1982; Bein i Amit, 1982; Belayouni i Trichet, 1984; Powell *et al.*, 1975) que es correspon amb llur origen marí. En canvi els alcans d'origen terrestre són molt abundants i habitualment predominants d'entre els hidrocarburs de les mostres de la conca de la Cerdanya.

Independentment dels processos que indueixen la incorporació de nutrients al sistema, una etapa preliminar per a la generació de fòsfats és el

desenvolupament d'una important biomassa a les aigües superficials i la conseqüent deposició de fòsfor combinada o associada amb les deixalles biogèniques. En aquest sentit, la matèria orgànica sedimentària té un paper important en el procés. D'acord amb això, el COT és un dels paràmetres més rellevants per a l'estudi de les formacions de fosfats.

El COT dels sediments de fosfat estudiats d'una ampla distribució, tant geogràfica com cronoestratigràfica, tenen rangs de 0,11-1,98% (Powell *et al.*, 1975), 0,2-1,5% (Sandstrom, 1980) 0,31-5,36% (Amit i Bein, 1982; Bein i Amit, 1982) i 0,78-1,85% (Belayouni i Trichet, 1983, 1984). Quan es comparen aquests resultats amb els trobats als sediments no fosfàtics (Powell *et al.*, 1975; Sandstrom, 1980), s'observa que la mitjana dels valors de COT de les fosforites és intermèdia entre les característiques de les roques calcàries i les pissarres (respectivament 0,3 i 0,99%).

A la conca de Gafsa, Belayouni i Trichet (1983) observaren que el rang de les capes fosfàtiques (0,8-2%) era també intermedi entre els valors de les calcàries no fosfàtiques (< 0,5%) i les fàcies de sílex, marga i pissarra no fosfàtica (2-8%). El mateix fenomen s'observa a la conca de la Cerdanya. El contingut de COT de les fosforites oscil·la entre 0,5 i 1,3%, corresponents a un interval molt estret entre la dispersió dels valors observats a la conca (0,3-3,5%; taula 1). Aquest valor intermedi en el contingut de COT reflecteix les condicions lleugerament oxido-reductores necessàries per a la fosfatogènesi (Belayouni i Trichet, 1983, 1984).

Les seqüències sedimentàries de la conca de la Cerdanya posen de manifest aquestes processos. Així, els baixos nivells de carboni orgànic a les sèries CM corresponen a un episodi òxic. En aquesta seqüència, a les capes de fosfat s'observa un enriquiment en COT i representa uns valors intermedis de baixa oxicitat. En canvi, els nivells importants de COT a les mostres TA són indicatius d'ambients altament reductors; contràriament, en aquesta seqüència els dipòsits de fosfat tenen valors inferiors de COT. Per tant, la generació de fosfats no es produeix en condicions altament oxidants ni reductores. En els ambients òxics ho impedeix l'escassa acumulació de matèria orgànica (Burnett, 1977; Veeh *et al.*, 1973) i la inestabilitat dels minerals de fosfat de ferro (anapaïta) (Nriagu i Dell, 1974). En condicions molt reductores els nutrients són reciclats i retornen a l'aigua sobrenedant (Val Klump i Martens, 1981).

Un objectiu important dels estudis de la matèria orgànica present als dipòsits de fosfats, consisteix en el reconeixement d'aportacions específiques o processos diagenètics característics de la fosfatogènesi. En aquest sentit, la composició lipídica dels sediments de la conca de la Cerdanya permet d'il·lustrar alguns dels fenòmens associats a la formació de fosfats.

A la sèrie CM, les roques fosfàtiques (mostres CM-2 i CM-4) contenen una distribució modal de *n*-alcans C₁₆-C₂₆ amb màxim a C₂₁ sense pre-

domini senar-parell (figura 3) que és representativa de les contribucions de microorganismes. Aquesta distribució no s'observa en les mostres adjacents de la mateixa seqüència. La composició d'àcids grassos també es correlaciona amb la composició de *n*-alcans. Així, els homòlegs terrestres, que generalment predominen en totes les mostres de la conca, no són els components majoritaris de CM-2 i CM-4 (taula 1). Els àcids grassos d'aquestes mostres es caracteritzen per una distribució modal de C_{14} - C_{28} amb màxim a C_{22} sense preferència parell-senar (figura 5). Aquesta distribució no es troba en els sediments no fosfàtics adjacents, i el paral·lisme amb el mode dels alcans C_{16} - C_{26} suggereix un origen microbià per a ambdues distribucions.

L'increment de la contribució microbiana a les mostres CM-2 i CM-4 també es pot observar en la gran proporció d'hopans entre els hidrocarburs alifàtics (figura 3), que contrasta amb la baixa quantitat d'aquests components en les mostres no fosfatades de la mateixa seqüència. La importància dels microorganismes per a la formació dels dipòsits de fosfat marí és coneguda (Piper i Codispoti, 1975; Powell *et al.*, 1975; Sandstrom, 1980; Amit i Bein, 1982). La composició de lípids a la sèrie CM mostra que l'activitat microbiana també està associada a l'aparició de capes fosfàtiques en sistemes lacustres. De fet, l'existència d'uns lípids terrestres predominants en aquestes sèries facilita la caracterització d'aquestes contribucions microbianes.

Les contribucions microbianes també són molt importants en la resta de mostres de fosfat estudiades a la conca. Aquestes es poden reconèixer per la gran quantitat d'hidrocarburs hopànics i l'increment de la proporció d'àcids grassos C_{14} - C_{21} . Tanmateix, alguns d'aquests trets, com la importància quantitativa dels hopans i hopens, també s'observen en roques no fosfàtiques, i són representatius de l'acció de microorganismes desenvolupats sota condicions reductores. Així, a la sèrie TA, l'elevat contingut d'hopans del sediment fosfàtic (TA-2) no és superior al dels no fosfàtics, ja que aquests components són presents en grans quantitats en tots els nivells de la sèrie. Malgrat això, un aspecte diferencial de la mostra TA-2 és la gran proporció d'àcids grassos C_{14} - C_{21} versus els homòlegs d'origen terrestre.

PART EXPERIMENTAL

PREPARACIÓ DEL MATERIAL

Dissolvents. Tots els dissolvents que s'utilitzen són de qualitat per a anàlisi, i es purifiquen addicionalment per destil·lació en una columna de 80×4 cm reblerta amb anells Raschig de 12 mm, equivalent a 12 plats teòrics. La puresa es comprova tot concentrant 100 ml de dissolvent a quasi sequedat, mitjançant evaporació rotatòria al buit, tot reconstruint-ho a 100 μ l. El concentrat s'analitza per cromatografia de gasos tot injectant 1 μ l sense divisió de flux. Tan sols s'accepten els dissolvents que donen lloc a un nivell de pics inferior als 2 ng en el detector d'ionització de flama (F.I.D.) i total absència de la mescla complexa no resolta (U.C.M.). Si aquestes condicions es refereixen a 20 g de roca, el criteri de puresa representa un nivell d'artefactes per sota d'1 ng/g a nivell de compostos individuals. Els dissolvents un cop purificats es guarden en ampolles de vidre amb tap roscat i protegit internament per una làmina de paper d'alumini.

L'aigua emprada a les anàlisis és o bé de qualitat Milli Q (Low Organic Waters) o bé desionitzada i destil·lada sobre KMnO_4 . També es conserva dins ampolles de vidre netes, amb tap de rosca protegit per paper d'alumini.

Metall. El material metàl·lic es renta en un bany d'ultrasons (Selecta) amb 1% de detergent alcalí (Extran AP 13, Merck) en aigua desionitzada durant deu minuts. A continuació s'esbandeix amb aigua de l'aixeta, aigua destil·lada i finalment acetona destil·lada. S'asseca a 60°C en estufa d'aire forçat i s'emmagatzema recobert de paper d'alumini.

Vidre. El material de vidre també es renta d'acord amb el procediment descrit per al material metàl·lic. Les columnes de fraccionament que no caben dins el bany, es renten per atac amb mescla cròmica durant 12 hores i després s'esbandeixen amb aigua corrent, aigua destil·lada i finalment acetona destil·lada. Els extractors Soxhlet, juntament amb el didal de cel·lulosa, es netegen per reflux amb mescla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}/2:1$ durant 12 hores. Tot el material s'emmagatzema convenientment tapat amb paper d'alumini.

Productes. L'alúmina i la sílica emprades (Merk, 70-230 mesh), així com la llana de vidre, es renten a reflux amb diclorometà durant 12 hores en un extractor Soxhlet. El dissolvent s'evapora posteriorment sota llum d'infraroig.

Per a l'ús cromatogràfic l'alúmina i la sílica s'activen respectivament a 280°C durant 12 hores i a 105°C durant 24 hores. A continuació ambdós absorbents són desactivats per addició d'un 5% en pes d'aigua destil·lada; aquest procés es duu a terme gota a gota amb agitació suau. Els absorbents s'utilitzen 12 hores després de la desactivació. L'hidròxid de potassi (Scharlau) es renta amb *n*-hexà per agitació al bany d'ultrasons. Els altres reactius com el HCl 25% w/w (Merck) i el BF₃/MeOH 10% w/w (Fluka) són emprats sense tractament previ.

RECOLLIDA DE MOSTRES

Mostreig. Les mostres obtingudes en mines o afloraments estratigràfics es recullen de la manera següent. Primer s'excava amb un pic uns 20 cm de fondària en el punt de mostreig per tal d'eliminar la primera capa alterada de material. A continuació, amb un pic més petit i net es recull la mostra no alterada per l'erosió, en pots de vidre prèviament netejats. Aquests s'emmagatzemen tapats, a les fosques i a temperatura ambient.

Liofilització. Previ al procés de trituració, s'elimina l'aigua de les roques en una liofilitzadora (Telstar) que disposa de cambra freda a pressió i temperatura controlada. Les mostres es congelen a -40°C en una safata d'alumini tot mantenint un buit de 0,2 Tor durant 3 o 5 dies segons la humitat i porositat de la roca.

Trituració. Les roques, un cop liofilitzades es molen en un molí de cercols fins a la mida de 250 µm. Per tal d'evitar contaminacions es renta el molí i els cercols amb aigua i acetona destil·lada, quan són secs es mol una petita part de mostra que es desestima. La resta de roca que es mol es recull i guarda novament en pots de vidre a temperatura ambient.

ANÀLISI DE LA FRACCIÓ LIPÍDICA

Extracció de les mostres. Aquest procés es duu a terme en un aparell Soxhlet dipositant uns 20 g de mostra en el didal de cel·lulosa, que es cobreixen amb llana de vidre. L'extracció de la fracció lipídica es fa amb CH₂Cl₂:MeOH 2:1 v/v durant 36 hores.

Separació de la fracció àcida i neutra. L'extracte provinent del Soxhlet es duu a quasi sequedat per evaporació rotatòria al buit i es digereix amb 40 ml de KOH/MeOH al 6% w/w durant 12 hores a temperatura ambient. A continuació se separa la fracció neutra per extracció de la mescla amb 6×30 ml de *n*-hexà. Posterior addició d'una dissolució aquosa de HCl al 25% fins a pH = 2 i reextracció amb 6×20 ml de *n*-hexà permet obtenir la fracció àcida.

Derivatització de la fracció àcida. La fracció d'àcids grassos separada, es concentra a quasi sequedat i s'esterifica mitjançant un dels agents metilants següents:

a) *Trifluorur de bor/metanol.* S'afegeixen 2 ml de BF₃/MeOH 10% w/w (Fluka) a la fracció concentrada i es manté la mescla a les fosques, a temperatura ambient durant dotze hores. A continuació s'addicionen 3 ml d'aigua "Milli Q" i després 3 ml de NaHCO₃ 2N per tal de destruir el complex trifluorur de bor-metanol. Els esters metílics s'extreuen amb *n*-hexà 3×30 ml.

b) *Diazometà.* S'afegeixen 2 ml d'una dissolució de diazometà en diètil èter a la fracció concentrada, i la mescla es deixa reaccionar durant 4 hores a temperatura ambient. El dissolvent s'evapora posteriorment al llum d'infraroig sota corrent de nitrogen. La dissolució etèria de diazometà es prepara en un reactor adequat (Afora) addicionant 1 ml de NaOH 6 N sobre una dissolució aquosa saturada amb N, N', N'-1-metil-3-nitro-1-nitrosoguanidina (Ega-Chemie).

Anàlisi de la fracció neutra

Eliminació del sofre. A la fracció neutra diluïda en 6×30 ml de *n*-hexà se li pot eliminar el sofre tot afegint-li 1 g de coure electrolític (Merck) activat recentment, mantenint agitació periòdica durant 2 hores i posterior decantació. L'activació es fa mitjançant rentatges successius amb 3×5 ml de HCl 35.5% (Merck); 2×30 ml H₂O; 1×20 ml acetona i 1×20 ml *n*-hexà.

Cromatografia en columna. L'extracte neutre, lliure de sofre elemental, es concentra a 1 ml i es disposa a la part superior d'una columna de 250×9 mm de diàmetre interior (D.I.) reblerta amb 8 g de sílica a la part inferior i 8 g d'alúmina a la superior, ambdós suports desactivats amb el 5% d'aigua.

Se'n recullen sis fraccions per elució successiva amb:

- 1) 20 ml *n*-hexà (hidrocarburs alifàtics)
- 2) 20 ml *n*-hexà/CH₂Cl₂ (90:10 v/v) (hidrocarburs aromàtics mono i dicíclics)
- 3) 40 ml *n*-hexà/CH₂Cl₂ (80:20 v/v) (hidrocarburs aromàtics policíclics)
- 4) 20 ml *n*-hexà/CH₂Cl₂ (25:75 v/v) (cetones i aldehids lineals)
- 5) 40 ml CH₂Cl₂/MeOH (95:5 v/v) (cetones cícliques i alcohols lineals)
- 6) 40 ml CH₂Cl₂/MeOH (90:10 v/v) (alcohols cíclics)

Derivatització de les fraccions més polars. Les fraccions cromatogràfiques 5 i 6 de l'extracte de neutres, i també la fracció àcida, són derivatitzades per reacció de la fracció concentrada amb 200 µl de BSTFA [N,O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (Fluka)] i escalfament a 300 °C durant 30 minuts.

Anàlisi per cromatografia de gasos. Totes les mostres s'analitzen per cromatografia de gasos d'alta resolució amb columnes de sílica fosa de 25 m de longitud i 0,25 mm D. I. revestides amb mescleres de metilfenilpolisiloxans del tipus SE-52 o SE-54. S'han utilitzat dos cromatògrafs de gasos Carlo Erba model 4160 i 4130 equipats amb injector de divisió de flux *split-splitless* i detector d'ionització de flama (F. I. D.). L'anàlisi s'efectua amb la temperatura del forn programada de 60 a 300°C a 6 °C/min i el temps final mantingut a 300°C. Les temperatures de l'injector i el detector són respectivament de 300 i 330°C. S'utilitza hidrogen com a gas portador. Les mostres s'injecten dissoltes en isooctà sense divisió de flux (*splitless*), deixant l'agulla dins l'injector durant 5 s abans d'injectar, segons la tècnica d'agulla calenta. L'obertura de la vàlvula de divisió de flux (purga) es fa als 35 s de la injecció.

Quantificació. L'anàlisi quantitativa es duu a terme a partir dels registres obtinguts per cromatografia de gasos, mitjançant un ordinador Hewlett-Packard equipat amb digitalitzador electrònic programat d'acord amb Grimalt (1983). Segons la fracció considerada, s'utilitzen els patrons externs següents:

- 1) tetradecà, docosà, dotriacontà i hexatriacontà
- 2, 3) fenantrè, crisè i benzo-(g, h, i)-perilè
- 4, 5) colestano, friedelanona i tridecanona
- 6) colestanol i coprostanol trimetilsilil derivats
- àcids) heptadecanoat de metil i heneicosanoat de metil

Tant les mostres com els patrons són reinjectats en el cromatògraf fins que s'aconsegueix una reproductibilitat del 5% en les àrees dels pics.

L'índex de preferència de carbonis (I. P. C.) emprat en l'estudi de les mescles de compostos de cadena lineal, es defineix com a quocient entre les abundàncies dels homòlegs d'un determinat rang (habitualment C_{17} - C_{31}), dels homòlegs de longitud de cadena senar dividit pels de longitud de cadena parell per als alcans i cetones, mentre que per als alcohols, aldehids i àcids el quocient és a l'inrevés. Aquesta raó és funció del predomini normal d'aquests homòlegs: senar per als alcans i cetones i parell per als alcohols, aldehids i àcids carboxílics.

Anàlisi per cromatografia de gasos-espectrometria de masses. L'aparell emprat és un Hewlett-Packard model 5995 equipat amb una font d'ionització per impacte electrònic (70 eV) i analitzador quadripolar. Les temperatures d'anàlisi són de 300°C a l'injector, 200°C a la font d'ions, 300°C a la interfase i 230°C a l'analitzador. La programació de temperatura del cromatògraf de gasos és de 60-125° C a 15°C/min; de 115-300° C a 4°C/min tot mantenint 15 min la temperatura final. Les columnes emprades són també capil·lars de sílica fosa de 25 m i 0,25 mm D. I. i com a fase estacionària SE-52 o SE-54. Com a gas portador s'utilitzà heli a un flux de 2 ml/min. Les mostres s'injecten en isooctà sense divisió de flux. L'escombratge amb un rang de massa entre m/z 40 i 600 a una velocitat d'una dècada per segon.

Anàlisi elemental. Les anàlisis es realitzaren en dos analitzadors elementals Carlo Erba model 1106 (C, H i N) i Carlo Erba model 1500 (C, H i S).

CONCLUSIONS

Ha estat dut a terme un extens estudi de la fracció lipídica de la matèria orgànica sedimentària d'una sèrie representativa de conques lacustres fòssils, com les de Ribesalbes, Campins, Libros, Rubielos i Cerdanya. Aquest ha inclòs l'anàlisi, entre d'altres, d'hidrocarburs, alcohols, aldehids, cetones, àcids, hidroxiàcids, tiolans i tiofens, amb estructura lineal, ramificada (p. e.: isoprenoides) o policíclica (esterans, hopans, oleanans, ursans i lupans).

Un primer resultat d'aquest treball analític ha consistit en la descripció de nous compostos o noves sèries homòlogues de compostos no trobats prèviament en mostres geològiques, que ha permès d'estendre el nombre de biomarcadors o marcadors moleculars en geoquímica orgànica. Així:

a) Han estat trobades sèries de 2-alcanols, 3-alcanols, 4-alcanols, 5-alcanols i 6-alcanols, que comprenen distribucions entre C_{23} i C_{33} amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar. Aquestes són paral·leles a les distribucions de n -alcans sedimentaris provinents de les ceres cuticulars de les plantes superiors i molt probablement són originades per oxidació microbiana d'aquests compostos. En treballs anteriors, els únics alcohols lineals descrits en medis sedimentaris consistien en distribucions de 1-alcanols, i en alguns casos, de 2-alcanols corresponents a aportacions algals i microbianes específiques.

b) Han estat identificades distribucions d'etil, propil, butil i pentilcetones que comprenen un rang entre C_{23} i C_{33} amb predomini dels homòlegs de nombre de carboni senar. Aquestes distribucions són paral·leles a les de n -alcans característics de les ceres de plantes superiors i a les de metilcetones generades per oxidació microbiana dels anteriors, que fins ara constituïen les úniques mesclures conegudes de cetones lineals en medis sedimentaris. La semblança entre aquestes distribucions i les característiques dels ambients deposicionals on aquestes cetones han estat trobades, són indicatives d'un origen per retreballament microbià dels n -alcans sedimentaris.

c) Han estat identificades distribucions modals de n -aldehids entre C_{14} i C_{28} sense predomini parell-senar i màxim entorn del n -docosanal.

Aquestes són complementàries de les distribucions de *n*-aldehids entre C_{24} i C_{30} amb fort predomini dels de nombre de carboni parell, provinents de les plantes superiors, recentment descrites. Les sèries de *n*-aldehids mostrades indiquen que aquests compostos no poden ésser sistemàticament atribuïts a aportacions terrestres, sinó també a contribucions bacterianes.

d) Dins la fracció d'alcandiols analitzada, han estat identificats per primera vegada els 1,13-14-15-i-17-triacontandiols, els 1, 13- i 14-hentriacontandiols i l'1, 19-hexatriacontadiol.

e) Paral·lelament al cas anterior, dins les mescles complexes de cetoalcohols analitzades han estat identificats els següents compostos no descrits prèviament en mostres sedimentàries: 1-hidroxil-11-, 12-, 13- i 14-triacontanona, 1-hidroxil-16-dotriacontanona i 1-hidroxil-17-, 19- i 21-tetracontanona.

f) Entre els àcids carboxílics analitzats han estat trobats per primera vegada en una mostra geològica diversos compostos amb funcions oxigenades al mig de la cadena que representen una ampliació considerable, quant a la varietat estructural dels àcids *n*-alcanoics prèviament descrits. Així, han estat identificades distribucions d'hidroxiàcids entre C_{25} i C_{35} amb el grup hidroxil situat en posicions centrals de la cadena hidrocarbonada. Han estat trobats oxoàcids (p. e.: àcid 17-oxotetratricosanoic), oxoàcids dicarboxílics (p. e.: àcid 16-oxohentriacontadioic) i hidroxiàcids dicarboxílics (p. e.: àcid 16-hidroxitetratricosanoic). Molt probablement tenen un origen bacterià.

g) D'una manera temptativa ha estat identificat el 2, 5, 7, 8-tetrametil-2-propilcromà (VII) que representa el primer compost cromànic de cadena curta (<24) descrit en una mostra sedimentària.

h) D'una manera temptativa ha estat identificada la 3, 9, 13-trimetil-6-(1', 5'-dimetilhexil)-2-tetradecanona (XV), la primera cetona d'estructura isoprenoide altament ramificada, descrita en mostres sedimentàries.

i) Entre els compostos isoprenoides d'aquest tipus d'estructura, també ha estat identificat el 2-isobutil-4-[6'-(3', 9', 13'-trimetiltetradecil)]tiofè (XXXIXb).

j) Amb estructura isoprenoide regular han estat identificats d'una manera temptativa per primera vegada dos compostos de 15 i 35 àtoms de carboni amb un grup benzotiofènic: el 3, 6-dimetil-2-(3-metilbutil) benzotiofè (XL) i el 3, 6-dimetil-2-(3, 7, 11, 15, 19-pentameteicosanil) benzotiofè.

k) Entre els compostos d'estructura hopanoide han estat identificats el 30-(2'-metilientienil) hopà (LXXXI), el 30-[2'-(5'-metilientienil)] hopà (LXXXII), el 30-(2'-metilientiolanil) hopà (LXXXIX) i el 30-[2'-(5'-metilientiolanil)] hopà (LXXX). Aquests compostos formen mescles d'esteroisòmers de configuració 17 β , 21 β (H); 17 α , 21 β (H) i 17 β , 21 α (H). Anteriorment a aquest estudi només el 30-(2'-metilientienil)-17 β , 21 β (H)-hopà ha-

via estat descrit en mostres sedimentàries. Per tant la identificació de tots aquests compostos representa una notable extensió de la varietat estructural d'aquestes famílies d'organosofrats presents en mostres sedimentàries i una contribució al coneixement de llur cicle diagenètic.

Entre els productes, d'aromatització diagenètica dels triterpenoides, les famílies de compostos noves més importants que han estat identificades comprenen:

l) Seco-C-des-A-triterpens. Han estat trobats 1-(2, 6-dimetil-1-benzil)-2-(2, 7, 8-trimetil-1-naftil)età (CXVII), 1-(2, 6-dimetil-1-benzil)-2-(2, 7-dimetil-1-naftil)età (CXVIII), 1-(2, 6-dimetil-1-benzil)-2-(2, 7, 7-trimetil-1-(7, 8-dihidronaftil)età (CXIX) i 1-(2, 6-dimetil-1-benzil)-2-[2, 7, 7-trimetil-1-(5, 6, 7, 8-tetrahidronaftil)] età (CXX), que representen els primers compostos d'aquest tipus d'estructura trobats en mostres sedimentàries.

m) Seco-C-triterpens. Han estat identificats l'1-(2, 5-dimetil-1-naftil)-2-(2, 7, 8-trimetil-1-naftil) età (CVIII) i l'1-(2, 5, 6-trimetil-1-naftil)-2-(2, 7, 8-trimetil-1-naftil) età (CIX), que permeten de completar la sèrie diagenètica d'aromatització dels seco-C-triterpens, ja que fins ara els compostos amb estructura totalment aromatitzada eren desconeguts.

* * *

Pel que fa a les característiques deposicionals de les conques estudiades, l'anàlisi de la composició lipídica ha permès de posar de manifest que:

a) La matèria orgànica sedimentària de les conques de Libros i Rubielos és dominada per aportacions provinents de plantes superiors. Una part d'aquestes ha experimentat un grau considerable de retreballament bacterià produït en medi òxic. En aquest sentit, les transicions entre els sistemes deposicionals òxics i anòxics de la conca de Rubielos es reflecteixen en diversos canvis de la composició lipídica sedimentària que permeten d'establir alguns índexs d'oxicitat: 17(21)-hopè/17 β , 21 β -hopà; 2-colestè/octacosà i 6, 10, 14-trimetil-2-pentadecanona/2-pentacosanona.

b) Les aportacions provinents de plantes superiors també són predominants a la conca de Campins, per bé que aquesta es distingeix de les anteriors per l'elevat caràcter reductor del medi deposicional. En aquestes condicions, els processos de sulfatoreducció foren molt importants i es produí una quantitat notable de compostos organosofrats que altrament només són generats en sistemes hipersalins.

c) Els hidrocarburs sofrats també són abundants a la conca de Ribesalbes, que d'acord amb la seva composició lipídica correspon a un ambient deposicional hipersalí. En aquesta conca predominen les aportacions

algals, que es reflecteixen en una gran proporció de compostos isoprenoïdes altament ramificats. Les aportacions bacterianes també es troben en gran abundància i són representades per quantitats elevades de compostos d'estructura hopanoïde.

d) A la conca de la Cerdanya predominen aportacions terrestres i bacterianes. Les primeres es troben en quantitats importants a gairebé tota la seqüència sedimentària, però les segones esdevenen majoritàries a les fàcies on s'han generat fosforites. La gradació d'oxicitat dins aquesta conca és en gran part relacionada amb la distància al centre deposicional de l'antic llac. Així les mostres situades en fàcies laterals corresponen a condicions deposicionals òxiques, i els sediments localitzats en fàcies centrals presenten uns ambients anòxics. No obstant això, tant a les unes com a les altres es troben seqüències de formació de fosforita.

* * *

Finalment, l'estudi de la composició lipídica en aquestes conques lacustres terciàries també ha permès d'aprofundir en el coneixement d'alguns dels processos biogeoquímics que es produeixen durant la diagènesi. Mereixen especial atenció els resultats assolits en relació amb:

- a) Les vies diagenètiques d'aromatització de compostos triterpenoides.
- b) Els processos de formació de compostos organosofrats.
- c) Les condicions deposicionals per a la generació de fosforites.

a) Els compostos triterpenoides identificats a la conca de Rubielos han permès de establir algunes etapes intermèdies encara desconegudes entre els processos d'aromatització dels lípids sedimentaris. Així, la identificació del 2, 2, 4a, 6a, 9-pentametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 6a, 7, 8, 13, 14, 14a, 14b-tetradecahidropicè (XCIII) i del 2, 2, 9-trimetil-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexahidropicè (XCVIII) han posat de manifest que durant la formació d'estructures parcialment aromatitzades es pot produir la pèrdua de grups metil angulars, simultàniament a la formació de dobles enllaços conjugats. En un estadi posterior de maduració, l'aromatització del cicle desmetilat continua mitjançant la formació de més insaturacions. Aquesta via representa un camí alternatiu a la pèrdua de metil quan s'acompleix l'aromatització total d'un anell addicional, que és la via diagenètica descrita fins ara.

b) La presència abundant de compostos organosofrats a les conques de Ribesalbes i Campins, i a les zones més reductores de la conca de la Cerdanya, posa de manifest que, malgrat anteriors presumpcions, la formació d'aquests compostos no va ineludiblement associada a sistemes deposicionals hipersalins. Elevada anòxia, absència de ferro o d'altres metalls

pesants i disponibilitat de sulfats i matèria orgànica, semblen les tres condicions principals per a la generació de compostos organosofrats. En aquest sentit, a la conca de Libros aquests compostos no es troben. El sistema deposicional òxic no ho permeté malgrat la gran disponibilitat de sulfats. Els compostos organosofrats en general es formen per combinació d'espècies reduïdes de sofre amb lípids bacterians. No s'han observat diferències significatives que permetin de distingir de una manera selectiva els compostos organosofrats generats en sistemes hipersalins.

c) Els dipòsits fosfàtics de la Cerdanya foren generats en condicions subòxiques, tal com ho posa de manifest la proporció de carboni orgànic que correspon a les capes de fosforita (COT entre 0,5 i 1,3%). En aquest sentit, en seqüències deposicionals òxiques (COT 0,3-0,4%) la generació de fosfats s'observa en períodes intermedis de menor grau d'oxidació (COT 0,6-0,8%). En canvi, en seqüències anòxiques (COT 2,5-3,5%), la formació de fosfats es produeix en transicions d'anòxia a subòxia (COT 1,3%).

Independentment del fet que els fosfats s'hagin incorporat a aquests sediments en associació amb:

- a) La matèria orgànica detrítica d'origen terrestre.
- b) Els residus sedimentaris de diatomees.

La importància de l'activitat microbiana en relació amb la fosfatogènesi és ben palesa. Aquestes aportacions microbianes són especialment significatives a les seqüències òxiques, on els increments de carboni orgànic i fosfat es reflecteixen en augments molt importants de la proporció d'hopans. Aquests resultats indiquen que la generació de fosfat és un fenomen molt més dependent de les condicions ambientals de deposició i dels processos diagenètics, que de les aportacions específiques de matèria orgànica o de la composició mineralògica del sediment.

BIBLIOGRAFIA

- AIZENSHTAT Z., BAEDECKER M. J., KAPLAN I. R: Distribution and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from Gulf of Mexico and Western Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1881-1898 (1973).
- AKPORIAYE D. E., FARNANT R. D., KIRK D. N: Deuterium incorporation in the backbone rearrangement of cholest-5-ene. *J. Chem. Res. (S)* 210-211 (1981).
- ALBAIGES J: Identification and geochemical significance of long chain acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. *Adv. Org. Geochem.* 1979 (Ed. Douglas i Maxwell) 19-28. Pergamon Press (1980).
- ALBAIGES J. TORRADAS, J. M: Significance of an even *n*-paraffin predominance of a Spanish crude oil. *Nature* **250**, 567-568 (1974).
- ALBAIGES J., ALBRECHT P: Fingerprinting marine pollutant hydrocarbons by computerized gas chromatography mass spectrometry. *Intern. J. Environ. Chem.* **6**, 171-190 (1979).
- ALBAIGES J., ALGABA J., GRIMALT J: Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1983 (Ed. Schenck *et al.*) *Org. Geochem* **6**, 223-236. Pergamon (1984).
- ALBAIGES J., ALGABA, J., CLAVELL E., GRIMALT J: Petroleum geochemistry of the Tarragona Basin (Spanish Mediterranean off-shore). *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, 441-450. Pergamon (1986).
- ALBRO P. W: Bacterial Waxes. "Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes". (Ed. Kolattukuddy) 419-445. Elsevier (1976).
- ALBRECHT P., OURISSON G: Biogenic substances in sediments and fossils. *Angew. Chem. Intern. Ed.* **10**, 209-286 (1971).
- ALEXANDER G., HAZAI I., GRIMALT J. O., ALBAIGES J: Occurrence and transformation of phyllocladane in brown coals from Nograd Basin, Hungary. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2065-2073 (1987).
- ALLAN J., BJØRØY M., DOUGLAS A. G: Variation in the content and distribution of high molecular weight hydrocarbons in a series of coal maceral of different ranks. *Adv. Org. Geochem.* 1975 (Ed. Campos i Goñi) 633-654. *Enadimsa* (1977).
- ALLEN J. E., FORNEY F. W., MARKOVETZ A. J: Microbial subterminal oxidation of alkanes and alkenes. *Lipids* **6**, 448-457 (1971).

- AMES L. L. Jr: The genesis of carbonate apatites. *Econ. Geol.* **54**, 829-841 (1959).
- AMIT O., BEIN A.: Organic matter in Senonian phosphorites from Israel— Origin and diagenesis. *Chem. Geol.* **37**, 277-287 (1982).
- ANADÓN P.: La conca de Campins. Tesi de Llicenciatura. Universitat de Barcelona (1973).
- ANADÓN P.: Las facies lacustres del Oligoceno de Campins (Vallés Oriental). Provincia de Barcelona. Cuadernos de Geología Ibérica, **10**, 271-294 (1986).
- ANADÓN P., CAWLEY J., JULIÀ R.: Oil source rocks in lacustrine sequences from tertiary grabens, western mediterranean rift system, Northeast Spain. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.* **72**, 983 (1988 a).
- ANADÓN P., CABRERA L., JULIÀ R.: Anoxic-oxyc cyclical lacustrine sedimentation in the Miocene Rubielos de Mora Basin. "Lacustrine Petroleum Source Rocks". (Ed. Fleet *et al.*) *Geol. Soc. Spec. Publ.* **40**, 353-367 (1988 b).
- ANADÓN P., CABRERA L., JULIÀ R., ROCA E., ROSELL L.: Lacustrine oil shale basins in tertiary grabens from NE Spain (Western European rift system). Record of lacustrine basins and their environmental signals. (Ed. Talbot i Kelts) *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* **70**, 7-28 (1989).
- AQUINO NETO F. R., TRENDL J. M., ALBRECHT P. A.: Synthetic intermediates derived from triterpenoids by retro-Michael reaction in the vapour phase. *Tetrahedron* **42**, 5621-5626 (1986).
- ARPINO P., ALBRECHT P., OURISSON G.: Series homologues aliphatiques dans un sediment Eocène d'origine lacustre. *C. R. Acad. Sci.* **270**, 1760-1763 (1970).
- AZOULAY, E., CHOUTEAU J., DAVIDOVICS. G.: Isolement et caracterisation des enzymes responsables de l'oxydation des hydrocarbures. *Biochim. Biophys. Acta* **77**, 554-567 (1963).
- BAKER E. A., MARTIN J. T.: Cutin of plant cuticles. *Nature* **199**, 1268-1270 (1963).
- BARNES M. A., BARNES W. C.: Oxic and anoxic diagenesis of diterpenes in lacustrine sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1981 (Ed. Bjorøy *et al.*) 289-298. Wiley & Sons (1983).
- BARNES P. J., BRASSELL S. C., COMET P., EGLINTON G., McEVOY J., MAXWELL J. R., WARDROPER A. M. K., VOLKMAN J. K.: Preliminary lipid analysis of core section 18, 24 and 30 from Hole 402 (Ed. Montadert *et al.*) *Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj.* **48**, 965-976 (1979).
- BATURIN G. N.: Phosphorous in interstitial waters of sediments of southeastern Atlantic. *Oceanology* **12**, 849-855 (1972).
- BATURIN G. N., MERKULOVA K. I., CHALOV P. I.: Radiometric evidence for recent formation of phosphatic modules in marine shelf sediments. *Mar. Geol.* **13**, 34-41 (1972).
- BAYONA J. M.: Tesi Doctoral. Caracterització biogeoquímica d'aportacions orgàniques a la Mediterrània Occidental. Universitat Autònoma de Barcelona (1985).

- BEIN A., AMIT O: Depositional environments of the Senonian chert, phosphorite and oil shale sequence in Israel as deduced from their organic matter composition. *Sedimentology* **29**, 81-90 (1982).
- BELAYOUNI H., TRICHET J: Preliminary data on the origin and diagenesis of the organic matter in the phosphate basin of Gafsa (Tunisia). *Adv. Org. Geochem.* 1981 (Ed. Bjorøy *et al.*) 328-335. Wiley & Sons (1983).
- BELAYOUNI H., TRICHET J: Hydrocarbons in phosphatized and non-phosphatized sediments from the phosphate basin of Gafsa. *Org. Geochem.* **6**, 741-754 (1984).
- BENDORAITIS J. G: Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum. Aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes. *Adv. Org. Geochem.* 1973 (Ed. Tissot i Biener) 209-224. Technip (1974).
- BENTOR J: Phosphorites- The unsolved problems. "Marine phosphorites- Geochemistry, occurrence, genesis, a Symposium". Xth Internat. Congr. Sedimentol. Jerusalem (Ed. Bentor) Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Spec. Publ. **29**, 3-18 (1980).
- BERTI G., BOTTARI F: Constituents of ferns. *Progress in Phytochemistry*. Vol. I. 589-685 (Ed. Reinhold i Lipschitz) Interscience (1968).
- BIRCH G. F: The nature and origin of mixed apatite (glauconite pellets from the continental shelf off South Africa). *Mar. Geol.* **29**, 331-334 (1979).
- BISSERET P., ZUNDEL M., ROHMER M: Prokaryotic triterpenoids 2. 2 β -methylhopanoids from *Methylobacterium organophilum* and *Nostoc muscorum*. A new series of prokaryotic triterpenoids. *Eur. J. Biochem.* **150**, 29-34 (1985).
- BLUMER M., MULLIN M. M., THOMAS D. W: Pristane in zooplankton. *Science* **140**, 974 (1963).
- BOEHM P. D., QUINN J. G: Benthic hydrocarbons of Rhode Island Sound. *Estua. Coast. Mar. Sci.* **6**, 471-494 (1978).
- BOITEAU R. P., RATSIMAMANGA R: Triterpenoides en physiologie vegetale et animale. Ed. Gauthier-Villars (1964).
- BOON J. J., DE LEEUW J. W., VAN DER HOEK G. J., VOSJAN J. H: Significance and taxonomic value of iso and anteiso monoenoic fatty acids and branched β -hydroxyacids in *Desulfovibrio desulfuricans*. *J. Bact.* **129**, 1183-1191 (1977a).
- BOON J. J., DE LANGE F., SCHUYL P. J. W., DE LEEUW J. W., SCHENCK P. A: Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze II. Occurrence and significance of the hydroxy fatty acids. *Adv. Org. Geochem.* 1975 (Ed. Campos i Goñi) 255-272. Enadimsa (1977b).
- BOON J. J., DE LEEUW J. W., BURLINGAME A. L: Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze, III. Structural analysis of the monoenoic and polycyclic fatty acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 631-644 (1978).
- BOON J. J., HINES H., BURLINGAME A. L., KLOK J., RIJSPTRA W. I. C., DE LEEUW J. W., EDMUNDS K. E., EGLINTON G: Organic geochemical studies of Solar Lake laminated cyanobacterial mats. *Adv. Org. Geochem.* 1981 (Ed. Bjorøy *et al.*) 207-227. Wiley & Sons (1983).

- BORDET C., MICHEL G: Structure et biogenèse des lipides a haut poids moleculaire de *Nocordia asteroides*. Bull. Soc. Chim. Biol. **51**, 527-548 (1969).
- BOYD G: Biological hydroxylation reactions. "Biological Hydroxylation Mechanisms". (Ed. Boyd i Smellie) 1-9, Academic Press (1972).
- BRASSELL S. C: The lipids of deep sea sediments; their origin and fate in the Japan Trench. Ph. D. Thesis. University of Bristol (1980).
- BRASSELL S. C. i EGLINTON G: Steroids and triterpenoids in deep sea sediments as environmental and diagenetic indicators. Adv. Org. Geochem. 1981 (Ed. Bjorøy *et al.*) 684-697. Wiley & Sons (1983).
- BRASSELL S. C., COMET P. A., EGLINTON G., ISAACSON P. J., McEVOY J., MAXWELL J. R., THOMSON I. D., TIBBETS P. J., VOLKMAN J. K: The origin and fate of lipids in the Japan Trench. Adv. Org. Geochem. 1979 (Ed. Douglas i Maxwell) 375-392. Pergamon Press (1980).
- BRASSELL S. C., WARDROPER A. M. K., THOMSON I. D., MAXWELL J. R., EGLINTON G: Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. Nature **290**, 693-696 (1981).
- BRASSELL S. C., McEVOY J., HOFFMAN C. F., LAMB N. A., PEAKMAN T. M., MAXWELL J. R: Isomerization, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis. Adv. Org. Geochem. 1983 (Ed. Schenck *et al.*) Org. Geochem. **6**, 11-23. Pergamon (1984).
- BRASSELL S. C., LEWIS C. A., DE LEEUW J. W., DE LANGE F., SINNINGHE DAMSTÉ J. S: Isoprenoid tiophenes: novel products of sediment diagenesis? Nature **320**, 160-161 (1986a).
- BRASSELL S. C., EGLINTON G., FU JIA MO: Biological marker compounds as indicators of the depositional history of the Maoming oil shale. Adv. Org. Geochem. 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) Org. Geochem. **10**, 927-941. Pergamon (1986b).
- BRAUN V., HANTKE K: Biochemistry of bacterial cell envelopes. Ann. Rev. Biochem. **43**, 89-121 (1974).
- BRONGERSMA-SANDERS M: Mass mortality in the sea. Geol. Soc. Amer. Mem. **67**, 941-1010 (1957).
- BROOKS J. D., GOULD K., SMITH J: Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. Nature **222**, 257-259 (1969).
- BUDZIKIEWICZ H., WILSON J. M., DJERASSI C: Mass spectromery in structural and stereochemical problems XXXII. Pentacyclic triterpenes. J. Am. Chem. Soc. **85**, 3688-3699 (1963).
- BUDZIKIEWICZ H: Biochemical applications of mass spectrometry (Ed. Waller) 251 pàgs. Wiley Interscience (1972).
- BURNETT W. C: Geochemistry and origin of phosphorite deposits from off Peru and Chile. Geol. Soc. Am. Bull. **88**, 813-823 (1977).
- BURNETT W. C., VEEH H. H: Uranium series disequilibrium studies in phosphorite nodules from the west coast of South America. Geochim. Cosmochim. Acta **41**, 755-765 (1977).
- CALDICCOTT A. B., EGLINTON G: Cutin acids from bryophytes: an ω -1 hydroxy alkanolic acid in two liverwort species. Phytochem. **15**, 1139-1143 (1976).

- CARDOSO J. N., CHICARELLI M. I: The organic geochemistry of the Paraíba valley and Maraú oil shales. *Adv. Org. Geochem.* 1981 (Ed. Bjorøy *et al.*) 828-833. Wiley & Sons (1983).
- CARDOSO J. N., EGLINTON G: The use of hydroxyacids as geochemical indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 723-730 (1983).
- CARDOSO J. N., EGLINTON G. HOLLOWAY P. J: The use of cutin acids in the recognition of higher plant contribution to recent sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1975 (Ed. Campos i Goñi) 273-287. Enadimsa (1977).
- CARDOSO J. N., GASKELL S. J., QUIRK M. M., EGLINTON G: Hydroxy and fatty acid distributions in Rostherne Lake sediment (England). *Chem. Geol.* 38, 107-128 (1983).
- CARPENTER W., DUFFIELD A. M., DJERASSI C: Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CXLIV. Unusual fragmentations in low voltage spectra of aliphatic ketones. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 160-164 (1968).
- CHAFFEE A. L., FOOKES C. J. R: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Org. Geochem.* 12, 261-271 (1988).
- CHAFFEE A. L., JOHNS R. B: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. Angularly fused pentacyclic tri- and tetra- aromatic components of Victorian brown coal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 2141-2155 (1983).
- CHAFFEE A. L., JOHNS R. B: Aliphatic components of Victorian brown coal. *Org. Geochem.* 8, 349-365 (1985).
- CHAFFEE A. L., STRACHAN M., JOHNS R. B: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48, 2037-2043 (1984).
- CHAFFEE A. L., HOOVER D. S., JOHNS R. B., SCHWEIGHARD F. K: Biological markers extractable from coal. "Biological markers in the sedimentary record" (Ed. Johns) 311-345. Elsevier (1986).
- CHANG H. K., MASAHARU N., BARTLE K. D., WISE S. A., BAYONA J. M., MARKIDES K. E., LEE M. L: Identification and comparison of low molecular weight neutral constituents in two different coal extracts. *Fuel* 67, 45-47 (1988).
- CONNAN J., BOUROLLEC, J., DESSERT D., ALBRECHT P: The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha paleoenvironments from Guatemala. A molecular approach. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* 10, 29-50. Pergamon (1986).
- COOK P. J., McELHINNY M. W: A re-evaluation of the spatial and temporal distributions of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. *Econ. Geol.* 74, 315-330 (1979).
- COOPER B. S., MURCHISON D. G: Organic geochemistry of coal. "Organic Geochemistry. Methods and results". (Ed. Eglinton i Murphy) 699-726. Springer-Verlag (1969).
- COOPER J. E., BRAY E. E: A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1113-1127 (1963).

- CORBET B: Origine et transformations des triterpènes dans des sédiments récents. Ph. D. Thesis. Université Louis Pasteur. Estrasbourg (1980).
- CORBET B., ALBRECHT P., OURISSON G: Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum J. Am. Chem. Soc. **102**, 1171-1173 (1980).
- CRANWELL P. A: Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators derived from terrestrial and aquatic biota of palaeoenvironmental trophic levels. Chem. Geol. **14**, 277-304 (1974).
- CRANWELL P. A. Organic Geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. Chem. Geol. **20**, 205-221 (1977).
- CRANWELL P. A: Extractable and bound lipid components in a freshwater sediment. Geochim. Cosmochim. Acta **42**, 1523-1532 (1978).
- CRANWELL P. A: Branched/cyclic alkanols in lacustrine sediments (Great Britain) recognition of iso- and anteiso- branching and stereochemical analysis of homologous alkan-2-ols. Chem. Geol. **30**, 15-26 (1980).
- CRANWELL P. A: Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. Org. Geochem. **3**, 79-89 (1981a).
- CRANWELL P. A: The stereochemistry of 2- and 3-hydroxy fatty acids in a recent lacustrine sediment. Geochim. Cosmochim. Acta **45**, 547-552 (1981b).
- CRANWELL P. A: Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. Org. Geochem. **7**, 25-37 (1984 a).
- CRANWELL P. A: Extractable and bound lipid components in a freshwater lake. Geochim. Cosmochim. Acta **48**, 25-37 (1984 b).
- CROTEAU R., FAGERSON I. S: The chemical composition of the cuticular wax of cranberry. Phytochem. **10**, 3239-3245 (1971).
- CYR T. D., PAYZANT J. D., MONTGOMERY D. S., STRAUZ O. P: A homologous series of novel hopane sulfides in petroleum. Org. Geochem. **9**, 139-143 (1986).
- D'ANGLEJAN B. F: Phosphate diagenesis of carbonate sediments as a mode of in situ formation of marine phosphorites: Observations in a core from the Eastern Pacific. Canadian J. Earth Sci. **5**, 81-87 (1968).
- DASTILLUNG M: Lipides de sédiments récents. Ph. D. Thesis. Université Louis Pasteur. Estrasbourg (1976).
- DASTILLUNG M., ALBRECHT P., OURISSON G: Aliphatic and polycyclic alcohols in sediments. Hydroxylated derivatives of hopane and 3-methylhopane. J. Chem. Res. S:168; M:2353-2374 (1980a).
- DASTILLUNG M., ALBRECHT P., OURISSON G: Aliphatic and polycyclic ketones in sediments C₂₇-C₃₅ ketones and aldehydes of the hopane series. J. Chem. Res. S:166-167; M:2353-2374 (1980b).
- DEVON T. K., SCOTT A. I: Handbook of naturally occurring compounds. Vol. 2. Terpenes. 576 pags. Academic Press (1972).
- DIDYK B. M., SIMONEIT B. R. T., BRASSELL S. C., EGLINTON G: Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. Nature **272**, 216-222 (1978).

- DIETRICH R: Das Messelitproblem: Messelit und Anapait aus dem Olschiefer-vorkommen bei Messel. *Aufschluss*. **29**, 229-233 (1978).
- DJERASSI C., BUDZIKIEWICZ H., WILSON J. M: Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. Unsaturated pentacyclic triterpenoids. *Tetrahedron Lett.* **7**, 263-270 (1962).
- VAN DORSSELAER A: Triterpènes des sédiments. Ph. D. Thesis. Université Louis Pasteur. Estrasburg (1974).
- VAN DORSSELAER A., ENSMINGER A., SPYCKERELLE C., DASTILLUNG M., SIESKIND O., ARPINO P., ALBRECHT P., MAXWELL S. R., EGLINTON G: Degraded and extended hopane derivatives (C_{27} to C_{35}) as ubiquitous geochemical markers. *Tetrahedron Lett.* 1349-1352 (1974).
- DOUGLAS A. G., DOURAGHI-ZADEH K., EGLINTON G., MAXWELL J. R., RAMSAY J. N: Fatty acids in sediments including the Green River shale (Eocene) and Scottish torbanite (Carboniferous). *Adv. Org. Geochem.* 1966 (Ed. Hobson i Speers) 315-334. Pergamon Press (1970).
- DOUGLAS A. G., DOURAGHI-ZADEH K., EGLINTON G: The fatty acid of the alga *Botryococcus braunii*. *Phytochem.* **8**, 285-293 (1968).
- DUNLOP R. W., JEFFERIES P. R: Hydrocarbons of the hypersaline basins of Shark Bay, Western Australia. *Org. Geochem.* **8**, 313-321 (1985).
- EGLINTON G., HAMILTON R. J: The distribution of alkanes. "Chemical Taxonomy" (Ed. Swain) 187-208. Academic Press (1963).
- EGLINTON G., HAMILTON R. J: Leaf cuticular waxes. *Science* **156**, 1322-1334 (1967).
- EGLINTON G., HUNNEMAN D. H: Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxyacids 1. The constituents cutin acids of apple cuticle. *Phytochem.* **7**, 313-322 (1968).
- EGLINTON G., HUNNEMAN D. H., MCCORMICK A: Gas-chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxyacids III. The mass spectra of the methyl esters trimethylsilylether of aliphatic hydroxy acids. A facile method of double bond location. *Organic Mass Spectrom.* **1**, 593-611 (1968a).
- EGLINTON G., HUNNEMAN D. H., DOURAGHI-ZADEH K: Gas chromatographic-Mass spectrometric studies of long chain hydroxyacids II. The hydroxyacids and fatty acids of a 5000-year old lacustrine sediment. *Tetrahedron* **24**, 5929-5941 (1968 b).
- EHLERS E. G., BLATT H: "Petrology. Igneous, sedimentary and methamorphic" 492-507 W. H. Freeman & Co. (1982).
- EKWEAZOR C. M., OKOGUN J. I., EKONG D. E. U., MAXWELL J. R: Preliminary geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria). I. Analyses of crude oils for triterpanes. *Chem. Geol.* **27**, 11-28 (1979a).
- EKWEAZOR C. M., OKOGUN J. I., EKONG D. E. U., MAXWELL J. R: Preliminary geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria). II. Analyses of crude oils for triterpenoid derivatives. *Chem. Geol.* **27**, 29-37 (1979 b).

- ELGAMAL M. H. A., FAYEZ M. B. E., KEMP R. R.: The mass spectra of some triterpenoid dehydration products. *Org. Mass Spectrom.* **2**, 175-194 (1969).
- EMERSON S.: Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 925-934 (1976).
- ENSMINGER M.: Triterpènes de sédiments. Evolution de composés polycycliques sédimentaires Ph. D. Thesis. Université Louis Pasteur. Estrasburg (1974).
- FARRINGTON J. W., QUINN J. G.: Biogeochemistry of fatty acids in recent sediments from Narraganset Bay, Rhode Island. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 259-268 (1973).
- FÖRSTER H. J., BIEMANN K., HAIGH W. G., TATTIE N. H., COLVIN J. R.: The structure of novel C₃₅ pentacyclic terpenes from *Acetobacter xylinum*. *Biochem. J.* **135**, 133-143 (1973).
- FRANÇOIS R.: A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 17-27 (1987).
- FRANICH R. A., VOLKMAN J. K.: Constituent acids of *pinus radiata* stem cutin. *Phytochem.* **21**, 2687-2689 (1982).
- FU JIANG, GUOYING S., PINGAN P., BRASSELL S. C., EGLINTON G., JIGANG J.: Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter). *Org. Geochem.* **10**, 119-126. Pergamon (1986).
- FULCO A. J.: Chain elongation, 2-hydroxylation and decarboxylation of long chain fatty acids by yeast. *J. Biol. Chem.* **242**, 3608-3613 (1967).
- FULCO A. J.: Metabolic altering of fatty acid. *Ann. Rev. Biochem.* **43**, 215-241 (1974).
- GAGOSIAN R. B., SMITH, S. O.: Steroid ketones in surface sediments from the southwest African shelf. *Nature* **277**, 287-289 (1979).
- GAGOSIAN R. B., SMITH S. O., LEE C., FARRINGTON J. W., FREW N. M.: Steroid transformation in recent marine sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1979 (Ed. Douglas i Maxwell) 407-419. Pergamon Press (1980).
- GALBRAITH M. N., MILLER C. J., RAWSON J. W. L., RITCHIE E., SHANNON J. S., TAYLOR W. C.: Moretenol and other triterpenes from *Ficus macrophylla* Desf. *Aust. J. Chem.* **226**-239 (1965).
- GASKELL S. J., EGLINTON G.: Sterols on a contemporary lacustrine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1121-1128 (1976).
- GIGER W., SCHAFFNER C.: Unsaturated steroid hydrocarbons as indicators of diagenesis in immature Monterey Shales. *Naturwiss.* **68**, 37-38 (1981).
- GOOSSENS H., DE LEEUW J. W., SCHENCK P. A., BRASSELL S. C.: Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* **312**, 440-442 (1984).
- GOOSSENS H., RIJSPSTRA W. I. C., DÜREN R. R., DE LEEUW J. W., SCHENCK P. A.: Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a comparative study of lipid moieties in bacteria and recent sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter). *Org. Geochem.* **10**, 683-696. Pergamon (1986).

- GORSLINE D. S., MILLIGAN D. B.: Phosphate deposits along the margin of Pourtales Terrace. *Deep-Sea Res.* 10, 259-262 (1963).
- VAN GRAAS G., DE LANGE F., DE LEEUW J. W., SCHENCK P. A.: De-A-steroid ketones and de-A-aromatic steroid hydrocarbons in shale indicate a novel diagenetic pathway. *Nature* 299, 437-439 (1982).
- GREINER A. Ch., SPYCKERELLE C., ALBRECHT P.: Aromatic hydrocarbons from geological sources I. New naturally occurring phenanthrene and chrysene derivatives. *Tetrahedron* 32, 257-260 (1976).
- GREINER A. Ch., SPYCKERELLE C., ALBRECHT P., OURISSON G.: Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique. V. Derivés mono- et diaromatiques du hopane. *J. Chem. Res. (M)*. 3828-3836 (1977).
- GRIMALT J.: Geoquímica orgànica de sistemes deltaics. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1983).
- GRIMALT J., ALBAIGÉS J.: Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂ n-alkane distributions with even carbon number preference in sedimentary environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1379-1384 (1987).
- GRIMALT J. O., ALBAIGÉS J.: Characterization of depositional environments of the Ebre Delta (Western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Mar. Geol.* (1990). 95, 207-224.
- GRIMALT J. O., TORRAS E., ALBAIGÉS J., Bacterial reworking of sedimentary lipids during sample storage. *Adv. Org. Geochem.* 1987 (Ed. Novelli i Matavelli) *Org. Geochem.* 13, 741-746. Pergamon (1989).
- HALL P. B., DOUGLAS A. G.: The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits. *Adv. Org. Geochem.* 1981 (Ed. Bjørøy *et al.*) 576-587. Wiley & Sons (1983).
- HAMBERG M. B., BJÖRKHEM I.: ω -oxidation of fatty acids. I. Mechanism of microsomal ω -1 and ω -2 hydroxylation. *J. Biol. Chem.* 246, 7411-7416 (1971).
- HAUG P., SCHNOES H. R., BURLINGAME A. L.: Isoprenoid and dicarboxylic acids isolated from Colorado Green River Shale (Eocene) *Science* 158, 772-773 (1967).
- TEN HAVEN H. L.: Organic and inorganic geochemical aspects of mediterranean Late Quaternary sapropels an Messinian evaporitic deposits. Ph. D. Thesis. University of Delft (1986).
- HAYASAKA S., KLISHE D. A.: Structural effects on *Arthrobacter* methylene hydroxylase activity. *J. Bacteriol.* 108, 1141-1146 (1971).
- HAYATSU R., BOTTO R. E., SCOTT R. G., MCBETH R. L., WINANS R. E.: Thermal catalytic transformations of pentacyclic triterpenoids: Alteration of geochemical fossils during coalification. *Org. Geochem.* 11, 245-250 (1987).
- HAZAI I., ALEXANDER G., SZÉKELY T., ESSIGER B., RADEK D.: Investigations of hydrocarbon constituents of a young subbituminous coal by gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 367, 117-133 (1986).
- HEINZ E., TULLOCH A. P., SPENCER J. F. T.: Stereospecific hydroxylation of long chain compounds by a species of *Turolopsis*. *J. Biol. Chem.* 244, 882-888 (1969).

- HENDERSON W., WOLLRAB V., EGLINTON G: Identification of steroids and triterpanes from a geological source by capillary gas-liquid chromatography and mass spectrometry. *Chem. Commun.* 710-712 (1968).
- HENDERSON W., WOLLRAB V., EGLINTON G: Identification of steranes and triterpanes from a geological source by capillary gas-liquid chromatography and mass spectrometry. *Adv. Org. Geochem.* 1968 (Ed. Schenck i Havenaar) 181-207. Pergamon Press (1969).
- DE LAS HERAS F. X., GRIMALT J. O., ALBAIGÉS J., JULIÀ R., ANADÓN P: Origin and diagenesis of the organic matter in Miocene freshwater lake lacustrine phosphates (Cerdanya Basin, Eastern Pyrenees) *Org. Geochem.* 14, 667-677 (1989).
- HERNÁNDEZ SAMPELAYO P., CINCUÉNEGUI M: Cuenca de esquistos bituminosos de Ribesalbes. *Bol. I. G. M. E.* 46:1 (1926).
- HILLS I. R., SMITH G. W., WHITEHEAD E. V: Pentacyclic triterpanes from petroleum and their significance *Adv. Org. Geochem.* 1966 (Ed. Hobson i Speers) 89-110. Pergamon Press (1970).
- Història Natural dels Països Catalans. *Enciclopèdia Catalana* vol. 1 (1988).
- HOLLERBACH A: Organische Substanzen biologischen Ursprungs in Erdölen und Kohlen. *Erdöl Kohle* 33, 362-367 (1980).
- HOLLOWAY P. J: The composition of suberin of the cork layers from some *Ribes* species. *Chem. Phys. Lipids* 9, 171-179 (1972a).
- HOLLOWAY P. J: The composition of suberin from the cork of *Quercus suber* L. and *Betula pendula* Roth. *Chem. Phys. Lipids* 9, 158-170 (1972b).
- HOLLOWAY P. J: Cutins of *Malus pumila* fruits and leaves. *Phytochem.* 12, 2913-2920 (1973).
- HOLLOWAY P. J: Suberins of *malus pumila* stem and root corks. *Phytochem.* 21, 2517-2522 (1982).
- HOLZER G., ORÓ J., TORNABENE T. G: Gas chromatographic-Mass spectrometric analysis and neutral lipids from methanogenic and thermoacidophilic bacteria. *J. Chromatogr.* 186, 795-809 (1979).
- HUC A. Y: Aspects of depositional processes of organic matter in sedimentary basins. *Adv. Org. Geochem.* 1987 (Ed. Mattavelli i Novelli) *Org. Geochem.* 13, 263-272. Pergamon (1988).
- HUNNEMAN D. H., EGLINTON G: Gas chromatographic-Mass spectrometric identification of long chain hydroxyacids in plants and sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1968 (Ed. Schenck i Havenaar) 157-166. Pergamon Press (1969).
- HUSSLER G., CHAPPE B., WEHRUNG P., ALBRECHT P: C₂₇-C₂₉ ring a monoaromatic steroids in cretaceous black shales. *Nature* 294, 556-558 (1981).
- HUSSLER G., ALBRECHT P: C₂₇-C₂₉ Monoaromatic anthrasteroid hydrocarbons in Cretaceous black shales. *Nature* 304, 262-263 (1983).
- HUSSLER G., ALBRECHT P: Novel series of hopanoid aromatic markers in carbonates. *Adv. Org. Geochem.* 1983 (Ed. Schenck *et al.*) *Org. Geochem.* 6, 39-49. Pergamon Press (1984).

- IKAN R., BAEDECKER M. J., KAPLAN I. R: C₁₈-isoprenoid ketone in a recent marine sediment. *Nature* **244**, 154-155 (1973).
- IKAN R., BAEDECKER M. J., KAPLAN I. R: Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediment III. Aliphatic and steroidal alcohols. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 195-203 (1975).
- IRION G: Der eozäne See von Messel. *Naturu. Museum* **107**, 213-218 (1977).
- ISHIWATARI R., HANYA T: Organic geochemistry of a 200 m core sample from Lake Biwa. 2. Vertical distribution of mono and dicarboxylic acids and polynuclear aromatic hydrocarbons. *Proc. J. Acad.* **51**, 436-441 (1975).
- ISHIWATARI R., OGUVA K., HORIE S: Organic geochemistry of a lacustrine sediment (Lake Haruna, Japan). *Chem. Geol.* **29**, 261-280 (1980).
- JANTZEN E: Gas-chromatography-Mass spectrometry applications in microbiology. 257 págs. Plenum (1984).
- JOHNS R. B., ONDER D. M: Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 129-136 (1975).
- JOHNS R. B., GILLAN F. T., VOLKMANN J. K: Early diagenesis of phytol esters in a contemporary temperate intertidal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 183-188 (1980).
- JOHNSON R. W., CALDER J. A: Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1943-1955 (1973).
- JOSHI M. M., HOLLIS J. P: Interaction of *Beggiatoa* and rice plant: Detoxification of hydrogen sulfide in the rice rhizosphere. *Science* **195**, 179-180 (1977).
- JULIA R: Síntesis geológica de la Cerdanya, Girona. "El borde mediterráneo español: evolución del Orogéno bético y geodinámica de las depresiones neógenas" (Ed. López-Ruiz) CSIC. Granada, 95-98 (1984).
- KAPLAN I. R., BAEDECKER M. J: Biological productivity in the Dead Sea part II. Evidence for phosphatized glycerophosphate lipid in sediment. *Israel. J. Chem.* **8**, 529-533 (1970).
- KARLINER J., DJERASSI C: Terpenoids. LVII. Mass spectra and Nuclear Magnetic Resonance studies of pentacyclic triterpene hydrocarbons. *J. Org. Chem.* **31**, 1945-1956 (1966).
- KAWAMURA K., ISHIWATARI R: Tightly bound β -hydroxyacids in a recent sediment. *Nature* **297**, 144-145 (1982).
- KAWAMURA K., ISHIWATARI R: Fatty acid geochemistry of a 200 m sediment core from Lake Biwa Japan. Early diagenesis and paleoenvironmental information. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 251-266 (1984 a).
- KAWAMURA K., ISHIWATARI R: Tightly bound aliphatic acids in Lake Biwa sediments. Their origin and stability. *Org. Geochem.* **7**, 121-126 (1984 b).
- KESTER A. S., FOSTER J. W: Diterminal oxidation of long chain alkanes by bacteria. *J. Bacteriol.* **85**, 859-869 (1963).
- KILLINGER A. Der Abbau von Undecan durch ein marines Bakterium. *Arch. Mikrobiol.* **73**, 160-176 (1970).
- KIMBLE B. J: The geochemistry of triterpenoid hydrocarbons. Ph. D. Thesis. University of Bristol (1972).

- KIMBLE B. J., MAXWELL J. R., PHILP R. P., EGLINTON G: Identification of steranes and triterpanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry. *Chem. Geol.* **14**, 173-198 (1974).
- KIRK D. N., SHAW P. M: Backbone rearrangement of steroidal 5-enes. *J. Chem. Soc. Perkin I.* 2284-2294 (1975).
- KLOK J., BAAS M., COX H. C., DE LEEUW J. W., RIJPSRA W. I. C., SCHENCK P. A: Qualitative and quantitative characterization of the total organic matter in a recent marine sediment (Part II). *Org. Geochem.* **6**, 265-278 (1984).
- KOLATTUKUDY P. E: Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin. *Science* **208**, 990-1000 (1980).
- KOLATTUKUDY P. E., WALTON T. J: The biochemistry of plant cuticular lipids. *Prog. Chem. Fats Other Lipids* **13**, 119 (1972).
- KOLATTUKUDY P. E., AGRAWAL V. P: Structure and composition of aliphatic constituents of potato suber skin (suberin). *Lipids* **9**, 682-691 (1974).
- KUSUNOSE E., KUSUNOSE M., COON M. J: Enzymatic ω -oxidation of fatty acids. *J. Biol. Chem.* **239**, 1374-1380 (1964).
- LAFLAMME R. I., HITES R. A: The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 1165-1181 (1978).
- LAFLAMME R. I., HITES R. A: Tetra and pentacyclic naturally occurring aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1687-1691 (1979).
- LALONDE R. B., FERRARA L. M., HAYES M. P: Low temperature, polysulfide reactions of conjugated ene carbonyls. A reaction model for the geological origin of S-heterocycles. *Org. Geochem.* **11**, 563-571 (1987).
- LAMBERTON J. A: The dibasic acids of Japan wax. *Aust. J. Chem.* **14**, 323-324 (1961).
- LAMBERTON J. A., REDCLIFFE A. H: The chemistry of sugar cane wax. *Aust. J. Chem.* **13**, 261-268 (1960).
- DE LEEUW J. W: Sedimentary lipids and polysaccharides as indicator for sources of input, microbial activity and short term diagenesis. *Organic Marine Geochemistry* (Ed. Sohn) ACS Symposium Series 305, 33-61 (1986).
- DE LEEUW J. W., BAAS M: Early stage diagenesis of steroids. "Biological markers in sedimentary sediments" (Ed. Johns). 101-123. Elsevier (1986).
- DE LEEUW J. W., VAN DER MEER F. W., RIJPSRA W. I. C., SCHENCK P. A: On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. *Adv. Org. Geochem. 1979* (Ed. Douglas i Maxwell) 211-217. Pergamon Press (1980).
- DE LEEUW J. W., RIJPSRA W. I. C., SCHENCK P. A: Occurrence of C_{30,31,32} alkan-1,15-diols and alkan-15-one-1-ols in Unit I and II Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2281-2285 (1981).
- DE LEEUW J. W., COX H. C., VAN GRAAS G., VAN DER MEER F. W., PEAKMAN T. M., BAAS J. M. A., VAN DE GRAAF B: Limited double bond isomerization and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. *Geochim. Acta* **53**, 903-909 (1989).

- LEO R. F., PARKER P. L: Branched chain fatty acids in sediments. *Science* **152**, 649-650 (1966).
- LINDEMAYER A., SMITH L: *Biochim. Biophys. Acta* **93**, 445-461 (1965). Cytochromes and other pigments of baker's yeast grown aerobically and anaerobically.
- LUCAS J., PREVOT L., LAMBOY M: Les phosphorites de la marge nord de l'Espagne. *Chimie, mineralogie, genèse. Oceanologica Acta* **1**, 55-711 (1978).
- LÜDERITZ O: Recent results on the biochemistry of the cell wall lipopolysaccharides of *Salmonella* bacteria. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **9**, 649-669 (1970).
- MABERY C. F., SMITH A. M: On the composition of certain petroleum oils and of refining residues. *Am. Chem. J.* **13**, 232-243 (1891).
- MACKENZIE A. S., PATIENCE R. L., MAXWELL J. R., VANDENBROUKE M. DURAND B: Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin -I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1709-1721 (1980).
- MAHOOD H. W., ROGERS I. H: Separation of resin acids from fatty acids in relation to environmental studies. *J. Chromatogr.* **109**, 281-286 (1975).
- MARGALEF R: Registro fósil de fluctuaciones climáticas de corto período en el área pirenaica y en época miocena. *Actas III Congr. Int. Est. Pirenaicos* **31-32** (1958).
- MATIC M: The chemistry of plant cuticles: a study of cutin from *Agave americana* L. *Biochem. J.* **63**, 168-176 (1956).
- MATSUMOTO G. I., SHIOYA M., NAGASHIMA H: Occurrence of 2-hydroxyacids in microalgae. *Phytochem.* **23**, 1421-1423 (1984).
- MATSUMOTO G. I., WATANUKI K., TORII T. Hydroxyacids in Antarctic lake sediments and their geochemical significance. *Adv. Org. Geochem. 1987* (Ed. Mattavelli i Novelli) 785-790. Pergamon (1988).
- MATTERN G., ALBRECHT P., OURISSON G: 4-Methylsterols and sterols in Messel Shale (Eocene). *Chem. Comm.* 1570-1571 (1970).
- MCEVOY J: The origin and diagenesis of organic lipids in sediment from the San Miguel Gap. Ph. D. Thesis. University of Bristol (1983).
- MCEVOY J., GIGER W: Origin of hydrocarbons in Triassic Serpiano oil shales. Hopanoids. *Adv. Org. Geochem. 1985* (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, 943-950. Pergamon (1986).
- MENDOZA Y. A., GULAÇAR F. O., HU L., BUCHS A: Unsubstituted and hydroxy substituted fatty acids in a recent lacustrine sediment (Lake Lemán, Geneva, Switzerland) *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **31**, 107-127 (1987a).
- MENDOZA Y. A., GULAÇAR F. D., BUCHS A: Part II. Comparison of extraction techniques for bound carboxylic acids in recent sediments. 2. β -hydroxyacids. *Chem. Geol* **62**, 321-330 (1987b).
- MIURA V., FULCO A. J: ω 1, ω 2 and ω 3 hydroxylation of long chain fatty acids amides and alcohols by a soluble enzym system from *Bacillus Megaterium*. *Biochim. Biophys. Acta* **388**, 305-317 (1975).
- MORRISON R. I., BICK W: Long chain methyl ketones in soils. *Chem. Ind.* 596-597 (1966).

- MORRISON R. I., BICK W.: The wax fraction of soils: separation and determination of some components. *J. Sci. Food Agric.* **18**, 351-255 (1967).
- MULLER G., FORSTNER U.: Recent iron ore formation in Lake Malawi, Africa. *Min. Dep. (Berl.)* **8**, 278-290 (1973).
- MURRAY J., RENARD A. F.: "Deep sea deposits, scientific results of the exploration voyage of H. M. S. Challenger, 1872-1876". 525 pàgs. Longman (1891).
- NACCARATO W. F., GELMAN R. A., KAWALEK J. C., GILBERTSON J. R.: Characterization and metabolism of free fatty alcohols from *Scherichia coli*. *Lipids* **7**, 275-281 (1972).
- NICHOLS P. D., KLUMP D. W., JOHNS R. B.: Lipid components of the seagrasses *posidonia australis* and *heterozostera tasmanica* as indicators of carbon source. *Phytochem.* **21**, 1613-1621 (1982).
- NICHOLS P. D., VOLKMANN J. K., PALMISANO A. C., SMITH G. A., WHITE D. C.: Occurrence of an isoprenoid C₂₅ diunsaturated alkene and high neutral lipid content in Antarctic sea-ice diatoms communities. *J. Phycol.* **24**, 90-96 (1988).
- NIP M., TEGELAAR E. W., BRINKHUIS H., DE LEEUW J. W., SCHENCK P. A., HOLLOWAY P. J.: Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point PyGC and Curie point PyGC-MS: Recognition of a new highly aliphatic and resistant biopolymer. *Adv. Org. Geochem.* 1985. (Ed. Leytheauser i Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, 769-778. Pergamon (1986).
- NISHIMOTO S.: A taxonomic study of *n*-alkanes in aquatic plants. *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A*, **38**, 159-163 (1974).
- NISSENBAUM A., BAEDECKER M. J., KAPLAN I. R.: Organic geochemistry of Dead Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 709-727 (1972).
- NRIAGU J. D., DELL C. I.: Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *Am. Mineral.* **59**, 934-946 (1974).
- NURMINEN T., SUOMALAINEN H.: Occurrence of long chain fatty acids and glycolipids in the cell envelope fractions of baker's yeast. *Biochem. J.* **125**, 963-969 (1971).
- OURISSON G., ALBRECHT P., ROHMER M.: The hopanoids. The paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure Appl. Chem.* **51**, 709-729 (1979).
- OURISSON G., ALBRECHT P., ROHMER M.: The microbial origin of fossil fuels. *Sci. Am.* **251**, 44-51 (1984).
- PANGBORN M. C., ANDERSON R. J.: The chemistry of the lipids of *Tubercle Bacilli*; XLI. Part 1. The composition of the *Timothy Bacillus* wax. Part 2. The isolation of the d-Eicosanol-2 and d-Octadecanol-2 from the unsaponifiable matter of the *Timothy Bacillus* wax. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 10-14 (1936).
- PARK C., BERGER L. R.: Fatty acids of extractable and bound lipids of *Rhodocrobium vanniellii*. *J. Bacteriol.* **93**, 230-236 (1967).
- DE PASCUAL J. T., BERMEJO B. J.: Estudio de la gomorresina del *Cistrus ladana-firus* (L.). *Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.* **62b**, 569-582 (1966).

- PATTERSON D. G., HALEY M. J., MIDGLEY T., DJERASSI C: Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. 261. The effect of stereochemistry on the course of the characteristic Ring D fragmentation of steroid hydrocarbons. *Org. Mass Spectrom.* **19**, 531-538 (1984).
- PAULY G. G., VAN VLEET E. S: Archaeobacterial ether lipids: natural tracers of biogeochemical processes. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, 859-867. Pergamon (1986).
- PEAKMAN T. M., FARRIMOND P., BRASSEL S. C., MAXWELL J. R: De-A-steroids in immature shales. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, 779-789. Pergamon (1986).
- PEREIRA W. E., ROSTAD C. E: Terpenoid marker compounds derived from biogenic precursors in volcanic ash from Mount St Helens. Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2287-2291 (1983).
- PERMANYER A., GARCIA VALLES M: Generación de hidrocarburos en sedimentos lacustres terciarios: las cuencas de Ribesalbes y Campins (NE de España). *Rev. Invest. Geològiques* **42/43**, 23-44 (1987).
- PERRY G. J., VOLKMAN J. K., JOHNS R. B., BAVOR H. J: Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1715-1725 (1979).
- PETERSON J. A., BASU D., COON M. J: Enzymatic ω -Oxidation. I. Electron carriers in fatty acid and hydrocarbon hydroxylation. *J. Biol. Chem.* **241**, 5162-5164 (1966).
- PHILP R. P: Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra. 274 pàgs. Elsevier (1985).
- PHILP R. P., GILBERT T. D: Biomarker distribution in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, 73-84. Pergamon (1986).
- PHILP R. P., GILBERT T. D., FRIEDICH J: Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 111-126 (1981).
- PHILP R. P., SIMONEIT B. R. T., GILBERT T. D: Diterpenoids in crude oils and coals of South Eastern Australian. *Adv. Org. Geochem.* 1981 (Ed. Bjorøy *et al.*) 698-704. Wiley (1983).
- PIPER D. Z., CODISPOTI L. A: Marine phosphorite deposits and the nitrogen cycle. *Science* **188**, 15-18 (1975).
- POHL P., WAGNER H: Fettsäuren im Pflanzen und Tierreich (eine übersicht). II. Tran-ungesättigte, Alkin-, Hydroxy-, Epoxy-, Oxo-, Cyclopropan und Cyclopropen-Fettsäuren. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **74**, 541-550 (1972).
- POUS P., JULIA R., SOLÉ-SUGRAÑES L: Cerdanya Basin geometry and its implication on the Neogene evolution of the Eastern Pyrenees. *Tectonophysics* **129**, 355-365 (1986).
- POWELL T. G., COOK P. J., MCKIRDY D. M: Organic geochemistry of phosphorites: relevance to petroleum genesis. *Am. Assoc. Petrol. Bull.* **59**, 618-632 (1975).

- PRAHL F. G., PINTO L. A: A geochemical study of long chain *n*-aldehydes in Washington coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1573-1582 (1987).
- PUEYO J. J., ORTÍ F., UTRILLA R., INGLÈS M: Sedimentación evaporítica actual en las salinas marítimas situadas entre el Delta del Ebro y el Mar Menor. Guía de las excursiones del XI Congreso Español de Sedimentología. Barcelona. Excursión n.º 3 (1986).
- PÜTTMAN W. I., VILLAR H: Occurrence and geochemical significance of 1, 2, 5, 6-tetramethylnaphthalene. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 3023-3029 (1987).
- QUIRK M. M: Lipids of peat and lake environments. Ph. D. Thesis. University of Bristol (1978).
- QUIRK M. M., WARDROP A. M. K., WHEATLEY R. E., MAXWELL J. R: Extended hopanoids in peat environments. *Chem. Geol.* **42**, 25-43 (1984).
- REEVES R. E., ANDERSON R. J: The chemistry of the lipids of *Tubercle Bacilli* XLVII. The composition of the *Avian Tubercle Bacillus* wax. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 858-861 (1937).
- REQUEJO A. G., QUINN J. G: Formation of *n*-alkenes during anaerobic decomposition of a marine algal mat. *Nature* **305**, 520-523 (1983).
- RIETSCHEL E. T., GOTTFERT H., LÜDERITZ, O., WESTPHAL O: Nature and linkages of the fatty acids presents in the lipid. A component of *Salmonella* lipopolysaccharides. *Eur. J. Biochem.* **28**, 166-173 (1972).
- RISATTI J. B., ROWLAND S. J., YON D. A., MAXWELL J. R: Stereochemical studies of acyclic isoprenoids XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributions to sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1983 (Ed. Schenk *et al.*) *Org. Geochem.* **6**, 93-104. Pergamon (1984).
- ROBINSON N., CRANWELL P. A., FINLAY B. J., EGLINTON G: Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1983 (Ed. Schenck *et al.*) *Org. Geochem.* **6**, 143-152. Pergamon (1984).
- ROBINSON N., CRANWELL P. A., EGLINTON G., BRASSILL S. C., SHARP C. L., GOPHEN M., POLLINGER U: Lipid geochemistry of Lake Kinneret. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, 733-742. Pergamon (1986).
- ROBSON J. N., ROWLAND S. J: Identification of novel widely distributed sedimentary acyclic sesterpenoids. *Nature* **324**, 561-563 (1986).
- ROCA E., JULIA R., CABRERA L., ANADÓN P: Late Miocene lacustrine diatomites and early diagenetic phosphates from the Cerdanya Basin (Eastern Pyrenees). *Terra Cognita* **7**, 222 (1987).
- ROHMER M: Triterpénoides de procaryotes. Ph. D. Thesis. Université Louis Pasteur. Estrasburg (1975).
- ROHMER M., OURISSON G: Derivés du bactériohopane, variations structurales et répartition. Structures des bactériohopanetétrols d'*Acetobacter xylinum*. *Tetrahedron Lett.* 3637-3640 (1976).

- ROHMER M., DASTILLUNG M., OURISSON G: Hopanoids from C₃₀ to C₃₅ in recent muds. Chemical markers for bacterial activity. *Naturwiss.* **67**, 456-458 (1980).
- ROWLAND S. J., LAMB N. A., WILKINSON C. F., MAXWELL J. R: Confirmation of 2, 6, 10, 15, 19-pentamethyleicosane in methanogenic bacteria and sediments. *Tetrahedron Lett.* **23**, 101-104 (1982).
- ROWLAND S. J., YON D. A., LEWIS C. A., MAXWELL J. R: Occurrence of 2, 6, 10-trimethyl-7-(3-methylbutyl)dodecane and related hydrocarbons in the green alga *Enteromorpha prolifera* and sediments. *Org. Geochem.* **8**, 207-213 (1985).
- RUBINSTEIN I., SIESKIND O., ALBRECHT P: Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1833-1836 (1975).
- RULLKÖTTER J., LANDGRAG M., DISKO U: Gas chromatographic and mass spectrometric characterization of isomeric alkyltiophenes (C₂₀) and their occurrence in Deep Sea sediments. *J. High Res. Chrom. & Chrom. Commun.* 633-638 (1988).
- RYHAGE R., STENHAGEN E: Mass spectrometry in lipid research. *J. Lip. Res.* **1**, 361-390 (1960).
- RYHAGE R., STENHAGEN E: Mass spectrometric studies XI. On the ions of m/e 84 + 14 n present in mass spectra of dibasic acids. *Arkiv Kemi* **23**, 167-175 (1964).
- SANDSTROM M. W: Organic geochemistry of some Cambrian phosphorites. *Adv. Org. Geochem.* 1979 (Ed. Douglas i Maxwell) 123-131. Pergamon Press (1980).
- SCHMID J. C., CONNAN J., ALBRECHT P: Occurrence and geochemical significance of long chain dialkylthiacyclopentanes. *Nature* **329**, 54-57 (1987).
- SCHMITTER J. M: Acides des petroles. Méthodes d'analyse et exemples d'application. Ph. D. Thesis. Université Louis Pasteur. Estrasburg (1978).
- SCORA R. W., MÜLLER E., GÜLTZ P. G: Wax components of *Asparagus officinalis* L. (Liliaceae). *J. Agric. Food Chem.* **34**, 1024-1026 (1986).
- SEIFERT W. K., MOLDOWAN J. M: The effect of biodegradation of steranes and terpanes in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 111-126 (1979).
- SEIFERT W. K., MOLDOWAN J. M: Palaeoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 783-794 (1981).
- SEOANE E., GIL-CURBERA G., RIBAS I: Sobre la química del corcho. X. Contribución al estudio de la fórmula del ácido felónico. *Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.* **49b**, 145-152 (1953).
- SEOANE E., RIBAS I., FONDIÑO, N. G: Química del corcho. XIV. Constitución y estereoquímica de los ácidos floionólico e isofloionólico. *Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.* **55b**, 839 (1959).
- SEVER J., PARKER P. L: Fatty alcohols (normal and isoprenoids) in sediments. *Science* **164**, 1052-1054 (1969).
- SHAW N: Lipid composition as a guide to the classification of bacteria. *Adv. Appl. Microbiol.* **17**, 64-108. Academic Press (1974).

- SHAW P. M., JOHNS R. B: Organic geochemical studies of a recent inner Great Barrier Reef sediment. I. Assessment of input sources. *Org. Geochem.* 8, 147-156 (1985).
- SHAW P. M., JOHNS R. B: The identification of organic input sources of sediments from the Santa Catalina Basin using factor analysis. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* 10, 951-958. Pergamon (1986).
- SHELDON R. P: Exploration for phosphorite in Turkey. A case history. *Econ. Geol.* 1159-1175 (1964).
- SIESKIND O., JOLY G., ALBRECHT P: Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effects of clay minerals. *Geochim Cosmochim. Acta* 43, 1675-1679 (1979).
- SIMONEIT B. R. T: Diterpenoid compounds and other lipids in deep sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 463-476 (1977).
- SIMONEIT B. R. T: Organic geochemistry of the shales from the northwestern protoatlantic DSDP Leg 43. (Ed. Tucholke *et al.*) Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 43. U. S. Government. Printing Office Washington D. C. 643-649 (1979).
- SIMONEIT B. R. T: Organic geochemistry of the shales of mesozoic sediments from the DSDP Site 330, Falkland Plateau. (Ed. Lancelot *et al.*) Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 50 U. S. Government. Printing Office Washington D. C. 637-642 (1980).
- SIMONEIT B. R. T: Cyclic terpenoids of the geosphere. "Biological markers in the sedimentary record" (Ed. Johns) 43-99. Elsevier (1986).
- SIMONEIT B. R. T., MAZUREK M. A: Lipid geochemistry of cretaceous sediments from Vigo seamount DSDP. IPOD Leg 47B (Ed. Sibuet *et al.*) Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. vol. 47. Part 2. U. S. Government. Printing Office Washington D. C. 564-570 (1979).
- SIMONEIT B. R. T., MAZUREK M. A: Organic matter of the troposphere, II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.* 16, 2139-2159 (1982).
- SIMONEIT B. R. T., VUCHEV V. T., GRIMALT J. O: Organic matter along the sedimentary sequences of the moroccan continental margin. Leg 79 sites 545 and 547. (Ed. Hinz *et al.*) Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 79. U. S. Government. Printing Office Washington D. C. 807-824 (1984).
- SIMONEIT B. R. T., GRIMALT J. O., WANG T. G., COX R. E., HATCHER P. G., NISSENBAUM A: Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* 10, 877-809. Pergamon (1986).
- SINNINGHE DAMSTÉ J. S: Organically bound sulphur in the geosphere. A molecular approach. Ph. D. Thesis. University of Delft (1988).
- SINNINGHE DAMSTÉ J. S., DE LEEUW J. W: The origin and fate of isoprenoid C₂₀

- and C₂₅ sulphur compounds in sediments and oils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **28**, 1-19 (1987).
- SINNINGHE DAMSTÉ J. S., TEN HAVEN H. L., DE LEEUW J. W., SCHENCK P. A: Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin northern Apennines (Italy) II. Isoprenoid and n-alkyl thiophenes and thiolanes. *Adv. Org. Geochem.* 1985 (Ed. Leythaeuser i Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, 791-805. Pergamon (1986).
- SINNINGHE DAMSTÉ J. S., KOCK VAN DALEN A. C., DE LEEUW J. W., SCHENCK P. A., GUOYING S., BRASSELL S. C: The identification of mono, di and trimethyl 2-methyl-2-(4, 8, 12-trimethyltridecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2393-2400 (1987a).
- SINNINGHE DAMSTÉ J. S., DE LEEUW J. W., KOCK VAN DALEN A. C., DE ZEEUW M. A., DE LANGE F., RIJPSMA W. I. C., SCHENCK P. A: The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts. I. A study of Rozel Point (USA). *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2369-2391 (1987b).
- SMITH G. W., FOWELL D. T., MELSOM B. G: Crystal structure of 18 α (H)-oleanane. *Nature* **228**, 355-356 (1970).
- SMITH D. J., EGLINTON G., MORRIS R. J: Occurrence of long chain alkandiol and alkan-15-one-1-ols in a Quaternary Sapropel from the Eastern Mediterranean. *Lipids* **18**, 902-905 (1983).
- SPYCKERELLE C: Constituants aromatiques des sédiments. Ph. D. Thesis. Université Louis Pasteur. Strasbourg (1975).
- SPYCKERELLE C., GREINER A. Ch., ALBRECHT P., OURISSON G: Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique III. Un tetrahydrochrysène, dérivé de triterpènes, dans des sédiments récents et anciens: 3, 3, 7-triméthyl-1, 2, 3, 4-tetrahydrochrysène. *J. Chem. Res. (M)* 3746-3777 (1977a).
- SPYCKERELLE C., GREINER A. Ch., ALBRECHT P., OURISSON G: Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique IV. Un tetrahydrochrysène, dérivé de triterpènes, dans un schiste bitumineux. *J. Chem. Res. (M)* 3801-3828 (1977b).
- STODOLA F. H., DEINEMA M. H., SPENCER J. F. T: Extracellular lipids of yeasts. *Bacteriol. Rev.* **31**, 194-213 (1967).
- STUMPF P. K., BARBER G: Comparative Biochemistry (Ed. Florkin i Mason) Vol I. Cap 3. Academic Press. Londres (1960).
- SUMMONS R. E., POWELL T. G: Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils. Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 557-566 (1987).
- SUMMONS R. E., JAHNKE L. L: Identification of the methylhopanes in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 247-251 (1990).
- TABORSZKY F. K: Der Messelit und das Messelitproblem. *Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br.* **67**, 335-345 (1977).
- TALBOT M. R., LIVINGSTONE D. A., PALMER P. G., MALEY J., MELACH J. M., DE-

- LIBRIAS G., GULLIKSEN S: Preliminary results from sediment cores from Lake Bosumtwi, Ghana. *Palaeoecology of Africa* 16, 173-192 (1984).
- TAYLOR J., WARDROPER A. M. K., WHEATLEY R. E., MAXWELL J. R: Extended hopane derivatives in sediments: identification by ^1H NMR. *Tetrahedron Lett.* 655-656 (1980).
- TEGELAAR E. W., DE LEEUW J. W., DERENNE S., LARGEAU C: A reappraisal of kerogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 3103-3106 (1989).
- THOMAS B. R: Kauri resin – modern and fossil. "Organic Geochemistry, Methods and results" (Ed. Eglinton i Murphy) 599-618. Springer (1969).
- TISSOT B. P., WELTE D. H: Petroleum formation and occurrence, 2nd Ed. 699 pàgs. Springer-Verlag. (1984).
- TÖKÉS L., AMOS B. A: Electron impact induced stereospecific hydrocarbon fragmentations. Mass spectrometric determination of the configuration at C-5 in steroidal hydrocarbons. *J. Org. Chem.* 37, 4421-4429 (1972).
- TÖKÉS L., JONES G., DJERASSI G: Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CLXI. Elucidation of the course of the characteristic ring D fragmentation of steroids. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5465-5477 (1968).
- TRENDEL J. M., RESTLE A., CONNAN J., ALBRECHT P: Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons C_{24} - C_{27} in sediments and petroleum. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 304-306 (1982).
- TULLOCH A. P: Chemistry of waxes of higher plants. "Chemistry and biochemistry of natural waxes" (Ed. Kolattukudy) 236-289. Elsevier (1976).
- TULLOCH A. P., SPENCER J. F. T., GORIN P. A. J: The fermentation of long-chain compounds by *Turoloopsis magnoliae*. *Can. J. Chem.* 40, 1326-1338 (1962).
- ÜBIK P., STRANSKY K., STREIBL M: Gas chromatography-mass spectrometry determination of higher aliphatic secondary alcohols. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 40, 1718-1730 (1975).
- VAL KLUMP J., MARTENS C. S: Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin– II. Nutrient sediment-water exchange processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 101-121 (1981).
- VALISOLALAO J., PERAKIS N., CHAPPE B., ALBRECHT P: A novel sulfur containing C_{35} hopanoid in sediments. *Tetrahedron Lett.* 25, 1185-1186 (1984).
- VEEH H. H., BURNETT W. C., SOUTAR A: Contemporary phosphorites on the Continental Margin of Peru. *Science* 181, 844-845 (1973).
- VEEH H. H., CALVERT S. E., PRINCE N. B: Accumulation of uranium in sediments and phosphorites on the south west African shelf. *Mar. Chem.* 2, 189-202 (1974).
- VENKATESAN I: Organic geochemistry of marine sediments in Antarctic region. Marine lipids in McMurdo Sound. *Org. Geochem.* 12, 13-27 (1988).
- VOLKMAN J. K: A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* 9, 83-99 (1986).
- VOLKMAN J. K., EGLINTON G., CORNER E. D. S. FORSBERG T. E. V: Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi* *Phytochem.* 19, 2619-2622 (1980 a).

- VOLKMAN J. K., JOHNS R. B., GILLAN F. T., PERRY G. J., BAVOR H. J.: Microbial lipids of an intertidal sediment I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1133-1143 (1980 b).
- VOLKMAN J. K., GILLAN F. T., JOHNS R. B., EGLINTON G.: Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1817-1828 (1981).
- VOLKMAN J. K., FARRINGTON J. W., GAGOSIAN R. B., WAKEHAM S. G.: Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region. *Adv. Org. Geochem.* 1981 (Ed. Bjorøy *et al.*) 228-240. Wiley & Sons (1983).
- WALLEN L. L., DAVIS E. N., WU Y. V., ROHWEDDER W. K.: Stereospecific hydration of unsaturated fatty acids by hydration bacteria. *Lipids* **6**, 745-750 (1971).
- WAKEHAM S. G., SCHAFFNER C., GIGER W.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 415-429 (1980).
- WARDROP: Aspects of the geochemistry of polycyclic isoprenoids. Ph. D. Thesis. University of Bristol (1979).
- WEETE J. D. Algal and fungal waxes. "Chemistry and Biochemistry of Natural waxes". (Ed. Kolattukudy) 349-418. Elsevier (1976).
- WETTSTEIN-KNOWLES P., NETTING P. A.: Alkan-1-ols and alkan-2-ols in barley epicuticular wax. *Lipids* **11**, 478-484 (1976).
- WHITE C. M., LEE M. L.: Identification and geochemical significance of some aromatic components of coal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1825-1832 (1980).
- WOLFF G. A., LOHMANN F., ASMUWAHYU SAPTORAHARDJO, RIES-KAULT M., TRENDL J., ALBRECHT P.: The occurrence of a monoaromatic lupane derivative in geological samples. 13th Intern. Meeting of European Org. Geochem. Abstract 315. Venècia (1987).
- WOLLENWEBER H. W., RIETSCHL E. T., HOFSTAD T., WEINTRAUB A., LINDBERG A. A.: Nature, type of linkage quantity and absolute configuration of (3-hydroxy)fatty acids in lipopolysaccharides from *Bacteroides fragilis* NCTC 9343 and related strains. *J. Bacteriol.* **144**, 898-903 (1980).
- YANO I., FURUKAWA Y., KUSUNOSE M.: α -oxidation of long chain fatty acids in cell free extracts of *Arthrobacter simplex*. *Biochim. Biophys. Acta* **239**, 513-516 (1971).
- YON D. A., MAXWELL J. R., RYBACK G.: 2, 6, 10-trimethyl-7-(3-methylbutyl)dodecane, a novel sedimentary biological marker compound. *Tetrahedron Lett.* **23**, 2143-2146 (1982).
- ZEHNDER A. J. B., ZINDER S. M.: The sulphur cycle. "The Handbook of Environmental Chemistry". Vol. 1. part A Cycles. (Ed. Hutzinger) 105-145. Springer Verlag (1980).
- ZUNDEL M., ROHMER M.: Prokaryotic triterpenoids 1. 3 β -methylhopanoids from *Acetobacter* species and *Methylococcus capsulatus*. *Eur. J. Biochem.* **150**, 23-27 (1985a).

- ZUNDEL M., ROHMER M: Prokaryotic triterpenoids 1. The biosynthesis of 2 β -methylhopanoids and 3 β -methylhopanoids of *Methylobacterium organophilum* and *Acetobacter ssp pasteurianus*. Eur. J. Biochem. 150, 35-39 (1985b).

T A U L A

INTRODUCCIÓ GENERAL	7
OBJECTIUS DEL LLIBRE	15
I. DESCRIPCIÓ DELS LÍPIDS SEDIMENTARIS UTILITZATS COM A BIOMAR- CADORS	17
Estratègia analítica	17
Hidrocarburs	19
Compostos oxigenats	30
Compostos sofrats	67
Sesquiterpenoides	77
Diterpenoides	80
Triterpenoides: Esteroides	85
Hopanoides	98
Oleanoides i ursanoides	121
Lupanoides	150
II. ESTUDI GEOQUÍMIC DE CONQUES LACUSTRES TERCIÀRIES	159
Plantejament de l'estudi	159
Conca de Ribesalbes	160
Conca de Libros	182
Conca de Campins	198
Conca de Rubielos de Mora	226
Conca de la Cerdanya	257
PART EXPERIMENTAL	291
CONCLUSIONS	297
BIBLIOGRAFIA	303

AQUESTA OBRA S'HA ACABAT D'IMPRIMIR
ALS TALLERS DE ROMARGRAF, SA
A L'HOSPITALET DE LLOBREGAT
EL DIA 30 DE DESEMBRE DE 1991

