

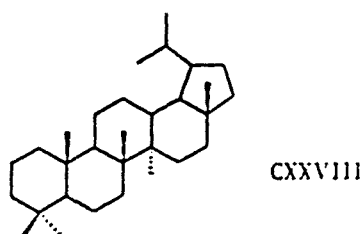
GEOQUÍMICA ORGÀNICA  
DE CONQUES LACUSTRES FÒSSILS

LUPANOIDES



## LUPÀ

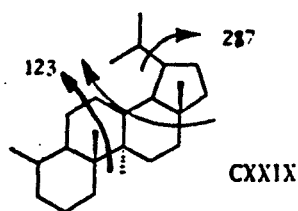
La presència de lupà (CXXVIII) en mostres geològiques s'associa a aportats de plantes superiors terrestres (Ekweazor, 1978; Ekweazor et al., 1979a, b) ja que aquest compost es troba a les angiospermes dicotiledònies de les quals n'és un biomarcador específic (Simoneit, 1986).



L'espectre de masses del lupà ha estat descrit per Henderson et al. (1969). Es caracteritza pels següents fragments: 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 $\beta$ (H)-lupà

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



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. Junt amb aquests fragments hi ha el  $m/z$  123 corresponent als cicles B o E tal com s'indica a l'esquema anterior.

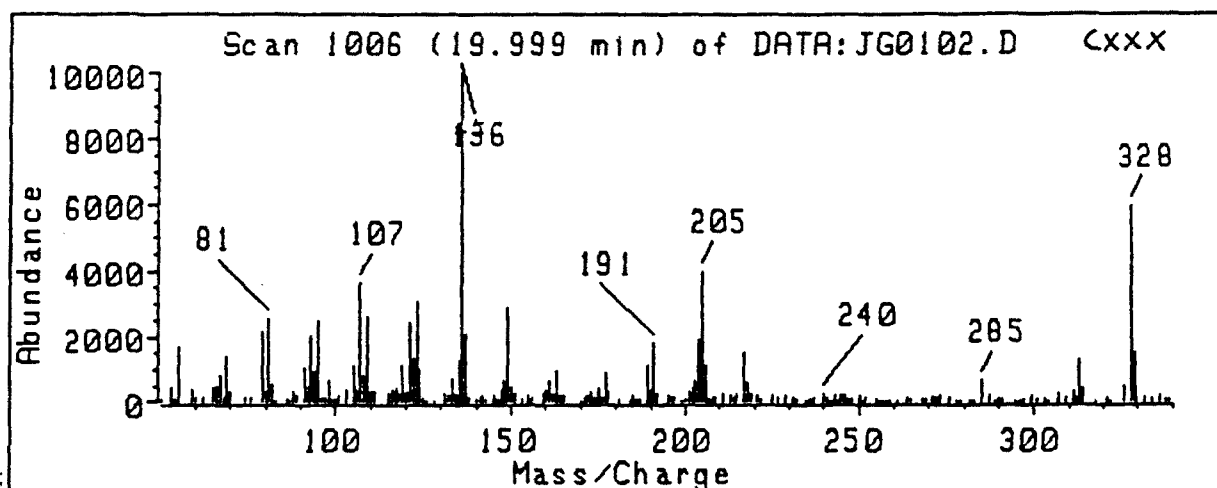
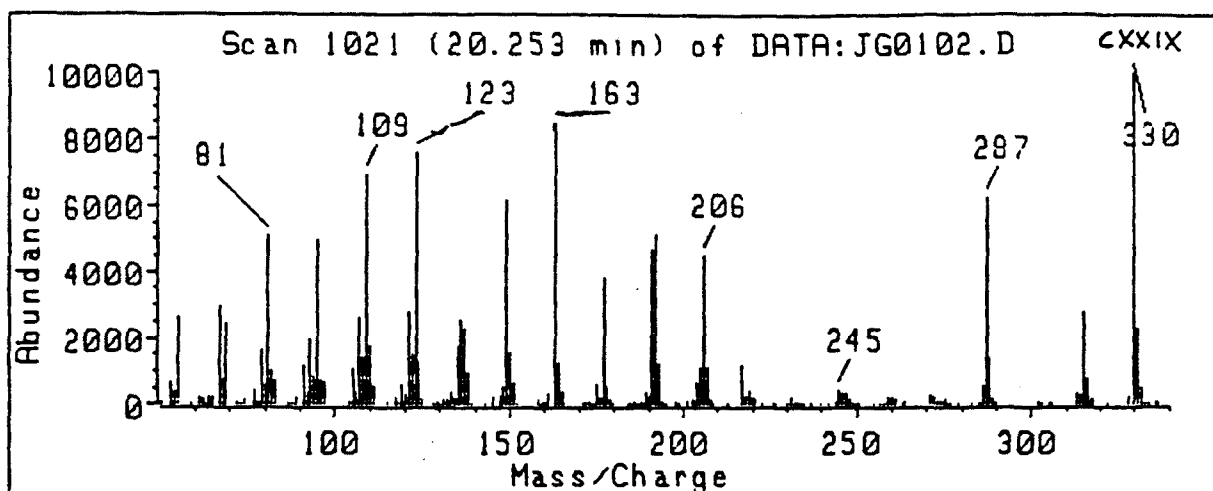


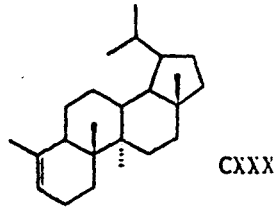
Figura 102. Espectres de masses del des-A-10B(H) lupà (CXXIX) i del des-A-lupè (CXXX).

## LUPENS

### Des-A-lupens

Fins a la present tesi no s'havia identificat en cap mostra geològica un des-A-lupè (CXXX). Aquests compostos tenen la mateixa estructura que els lupans que s'han presentat 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 està 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) s'obtingué per una reacció de retro-Michael en fase vapor. A la present tesi s'ha 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.

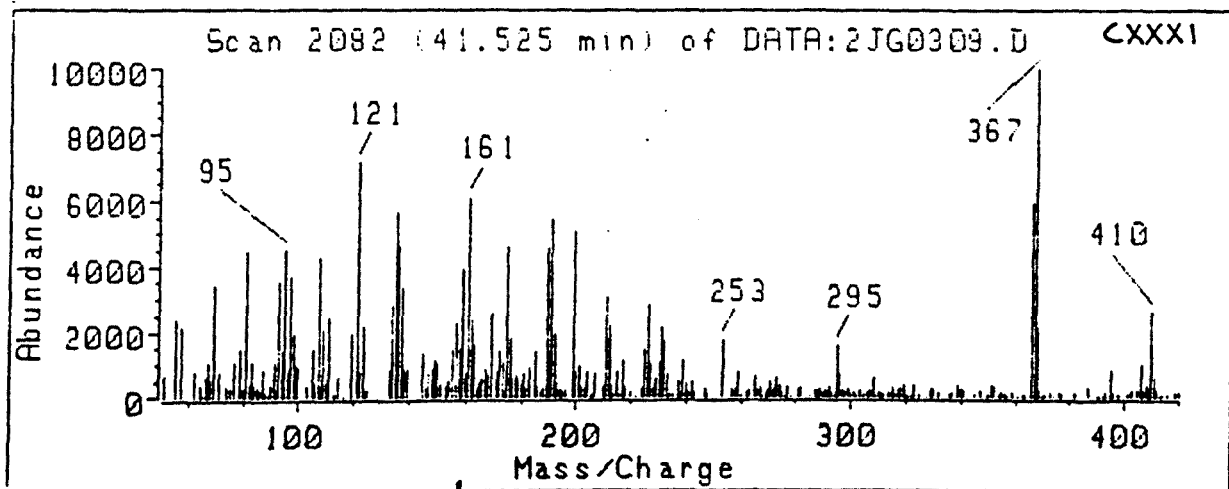
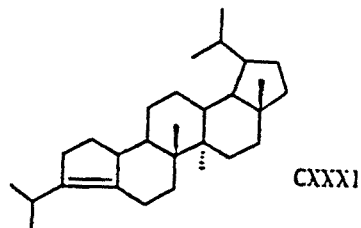


Figura 103. Espectre de masses de l'abeolupè (CXXXI).

## 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 a la present tesi s'ha 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. Junt amb aquests dos pics es troben els trencaments  $m/z$  145, 159 i 172 característics de l'agrupació tetralina, que ja apareixien en el derivat anàleg dels oleànoides (Figura 104).

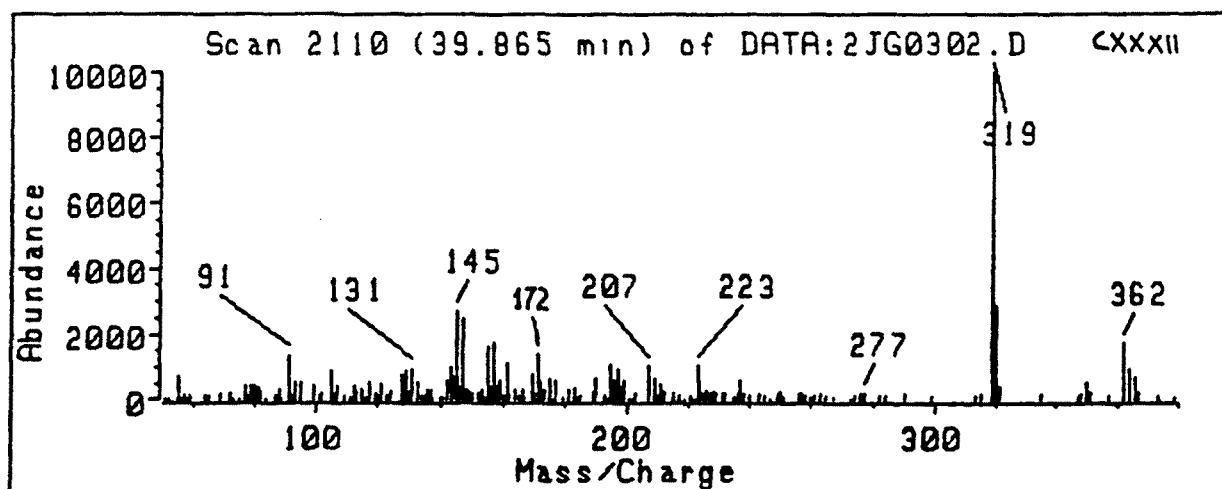
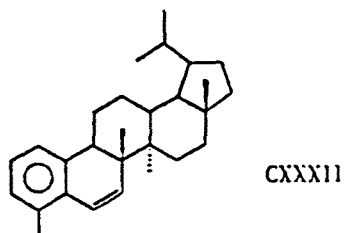


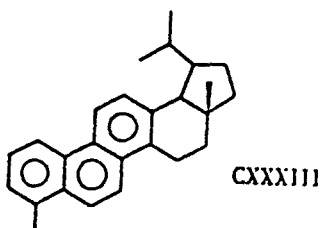
Figura 104. Espectre del lupà parcialment aromatitzat (CXXXII).

### Amb els cicles A i B aromatitzats

Amb dos anells aromatitzats encara no s'ha identificat 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.

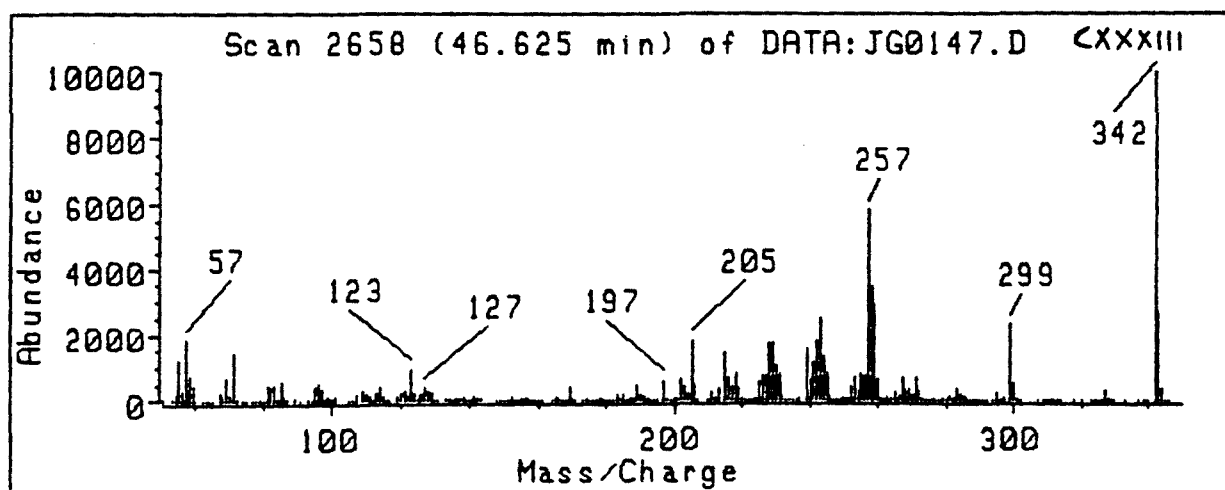
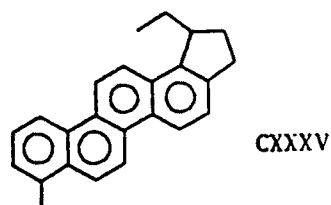
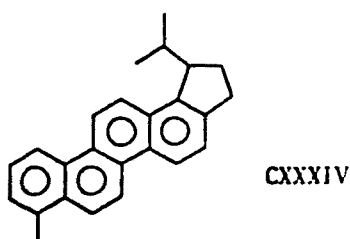


Figura 105. Espectre de masses del lupa aromàtic (CXXXIII).

### Amb els cicles A, B, C i D aromatitzats

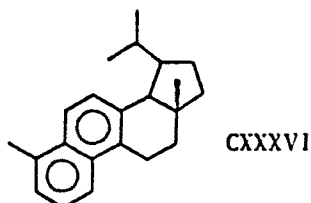
Amb els quatre cicles aromatitzats s'ha descrit el 1,2-(1'-isopropilpropano)-7-metilcrisè (CXXXIV) de pic molecular  $m/z$  324 amb un pic de pèrdua del grup isopropil, que dona lloc al pic base  $m/z$  281 (Chaffee i Johns, 1983). També s'ha descrit el 1,2-(1'-etilpropano)-7-metilcrisè (CXXXV) de pic 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 s'ha 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 s'ha trobat en mostres de la present tesi.



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.

A la present tesi s'ha identificat per primera vegada el 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 s'ha 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).

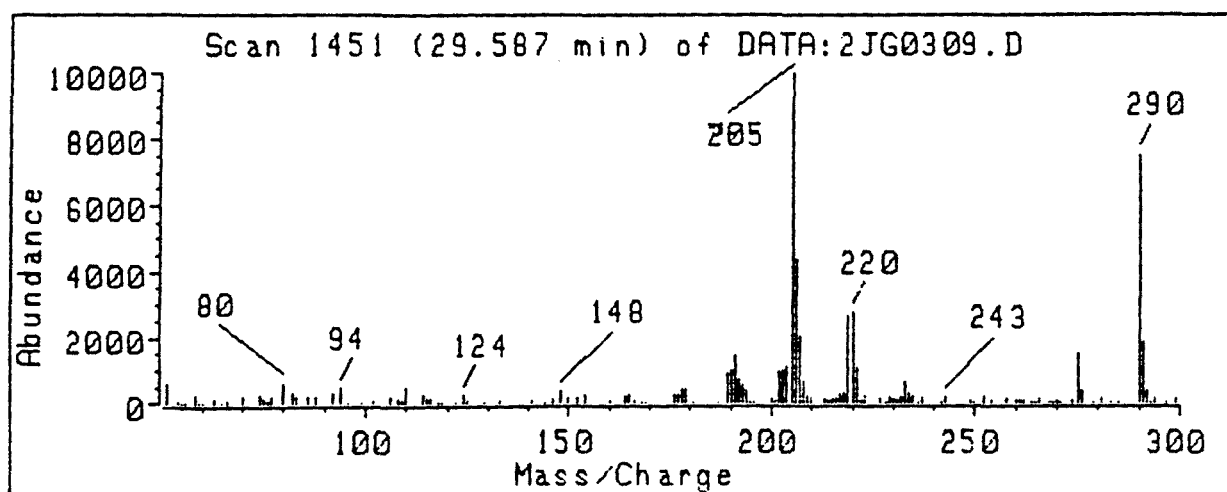
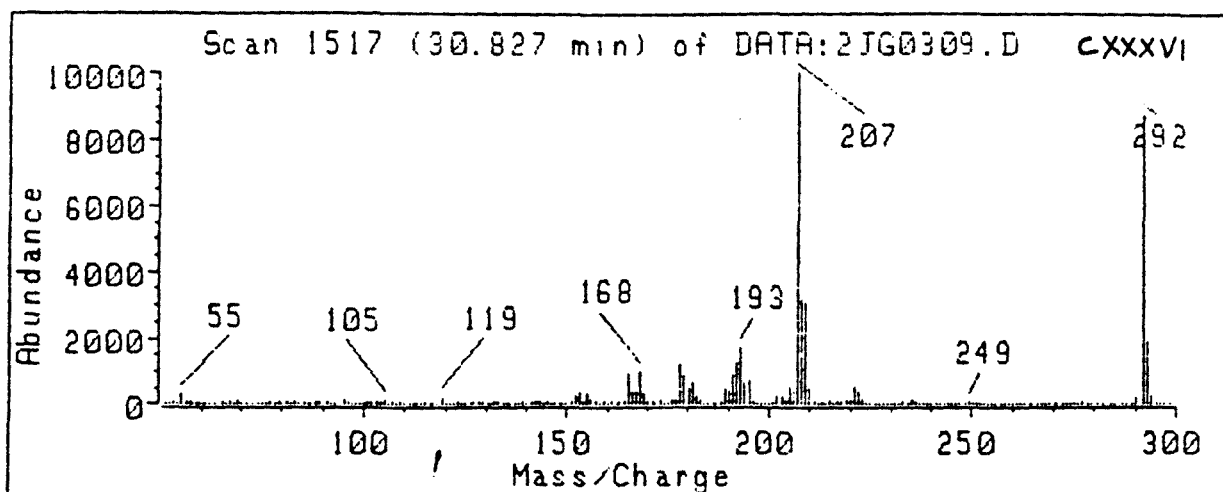


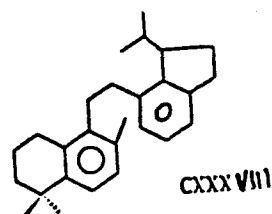
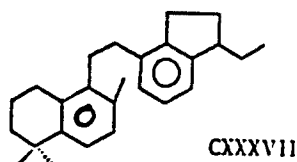
Figura 106. Espectres de masses dels des-A-lupans (CXXXVI i el seu homòleg insaturat).

### Seco-C-lupans

Hussler et al. (1984) trobaren un seco-C-hopà amb l'anell E aromatitzat 1-(3-etil-2,3-dihidro-7-indil)-2-(2,5,5-trimetil-5,6,7,8-tetrahidro-1-naftil)età (CXXXVII). A la present tesi s'ha identificat per primera vegada si bé de forma temptativa un seco-C-lupà isomer de l'anterior aromatitzat als cicles B i D, el 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 trimetilsubstituïts.

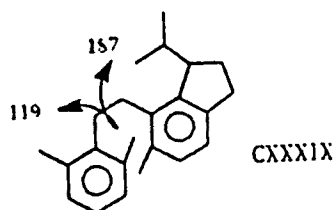
El seco-C-lupà amb els anells A, B i D aromatitzats trobat a la present tesi també és conegut (Chaffee et al., 1984). L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  358 i els pics corresponents als fragments  $m/z$  169 (cicles A i B) i  $m/z$  187 (cicles D i E). També es troben els pics corresponents a la

pèrdua de grups isopropil, respecte dels anteriors  $m/z$  313 i  $m/z$  145. Aquests compostos també són considerats com a productes de la diàgenesis del lupà.



### Seco-C-des-A-lupans

Per primera vegada, a la present tesi s'ha identificat el 1-(1-isopropil-2,3-dihidro-7-indil)-2-(2,6-dimetil-1-benzil)età (CXXXIX). El seu espectre de masses 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 disubstituït. A la mateixa figura es mostra l'espectre de masses d'un isomer desconegut.



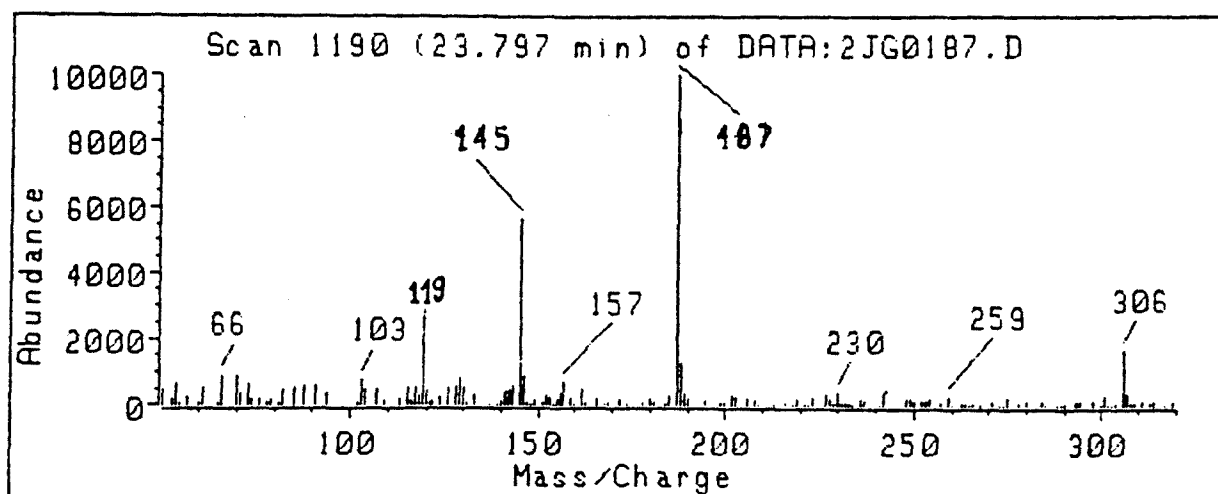
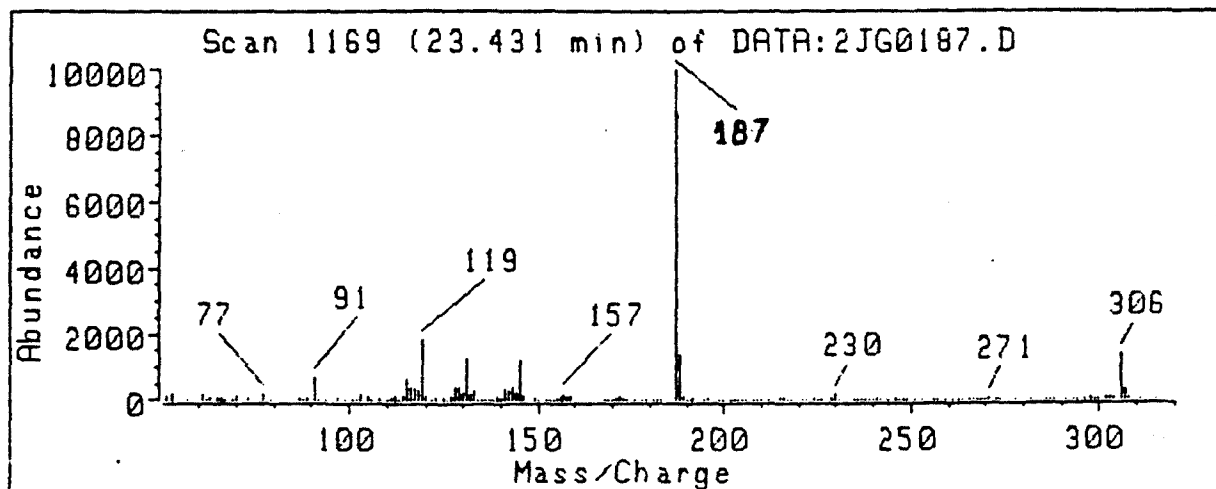


Figura 107. Espectres de masses dels isòmers del seco-C-des-A-lupà (CXXXIX).



SEGON CAPÍTOL  
ESTUDI GEOQUÍMIC DE LES CONQUES LACUSTRES Terciàries  
DELS PAÏSOS CATALANS



## 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, s'han seleccionat la conca de Campins (Oligocè superior), la conca de Ribesalbes (Miocè mig), la conca de Rubielos de Mora (Miocè mig), la conca de Libros (Miocè superior) i la conca de la Cerdanya (Miocè superior).

Totes aquestes conques es caracteritzen per 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 també per la presència de 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 se situen 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; es comença pels sesquiterpenoides i diterpenoides, se segueix amb els triterpenoides fent menció especial als esteroides i hopanoides, amb menys detall es descriuen els oleanoides, ursanoides i lupanoides.

Les distribucions d'aquests biomarcadors, permeten establir els tipus d'aports que reberen les conques estudiades, tot caracteritzant-ne els majoritaris, el tipus d'ambient en el qual s'originaren, amb el que 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 Costero-Catalana i la Ibèrica (Figura 1). La successió estudiada tingue el seu origen en un llac del Miocè mig, en concret del Serraval·lià (12 milions d'anys), que degué tenir una superfície aproximada d'uns 50 Km<sup>2</sup> i una extensió de l'àrea font de la conca d'uns 150 km<sup>2</sup> (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. 1988b). L'àrea font està dominada per carbonats del Cretaci i Juràssic, així com petits afloraments de gresos i lutites, carbonats i evaporites (guixos) del Triàssic.

El tipus de vegetació trobada correspon a plantes superiors de clima subtropical a tropical, junt amb algues Botriococcus braunii (Hernández et al., 1926).

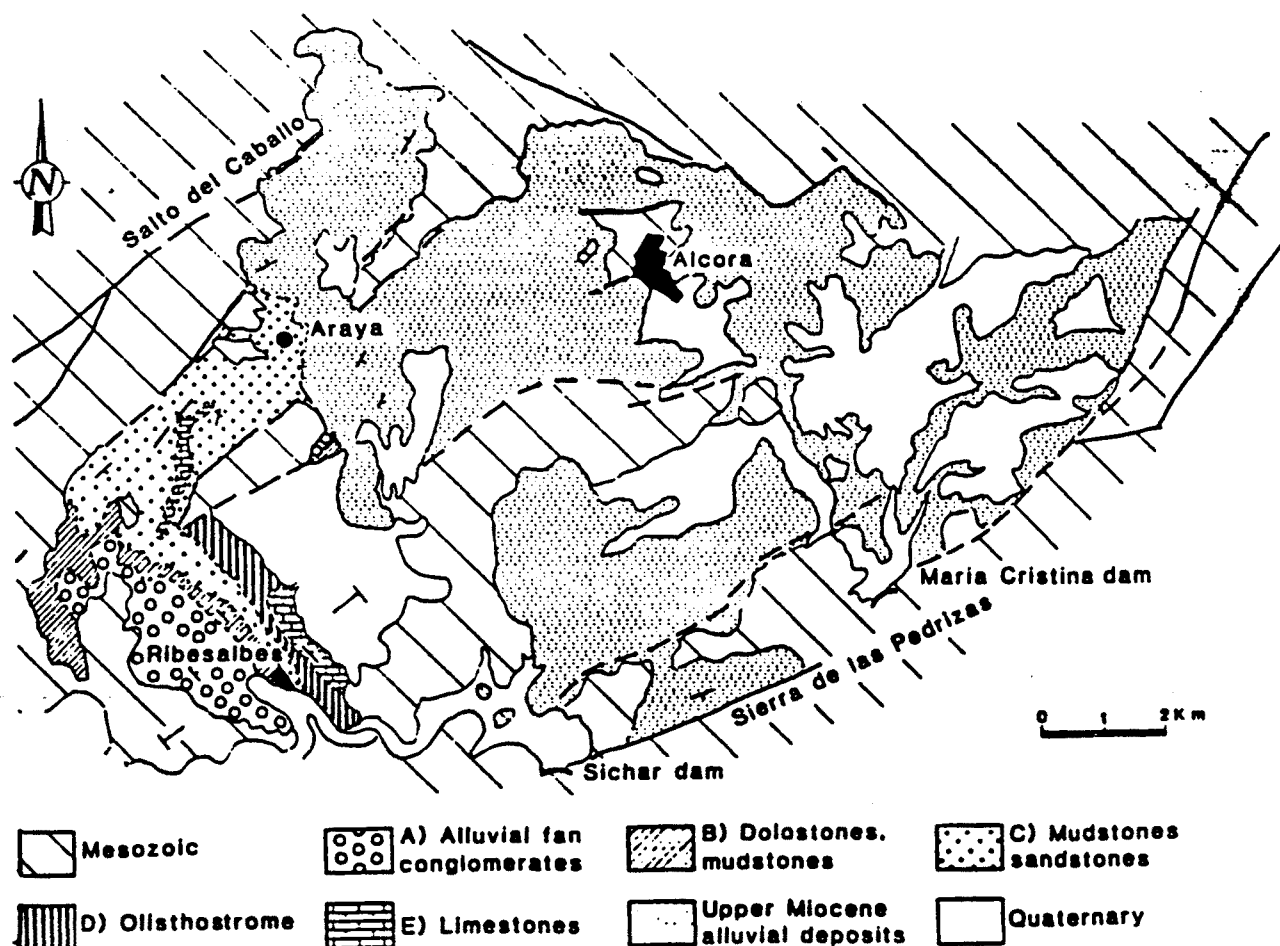


Figura 1. Situació geològica de la conca lacustre de Ribesalbes (extret d'Anadón et al., 1989).

La seqüència d'ompliment de la conca està 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 fluxes de masses d'origen col.luvial-al.luvial. La unitat B, d'origen lacustre, està 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 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 està formada per un nivell olistostròmic de calcàries del Cretaci d'uns 70 m de gruix. Finalment la unitat E, formada per una alternància 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 dona lloc a unes raons H/C i O/C que dins del diagrama de van Krevelen corresponen a querògens del tipus I, d'elevat potencial petroligen. L'estudi de la reflectància vitrinitica indica un estadi de maduresa intermèdia. Aquestes característiques possibilitaren que les pissarres bituminoses de la conca de Ribesalbes fóssin explotades a començaments de segle per a produir petroli per tècniques de piròlisi (Hernandez et al., 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 millor preservació i per tant un contingut encara més elevat de matèria orgànica, tal com es reflexa en el %C.

Taula 1

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

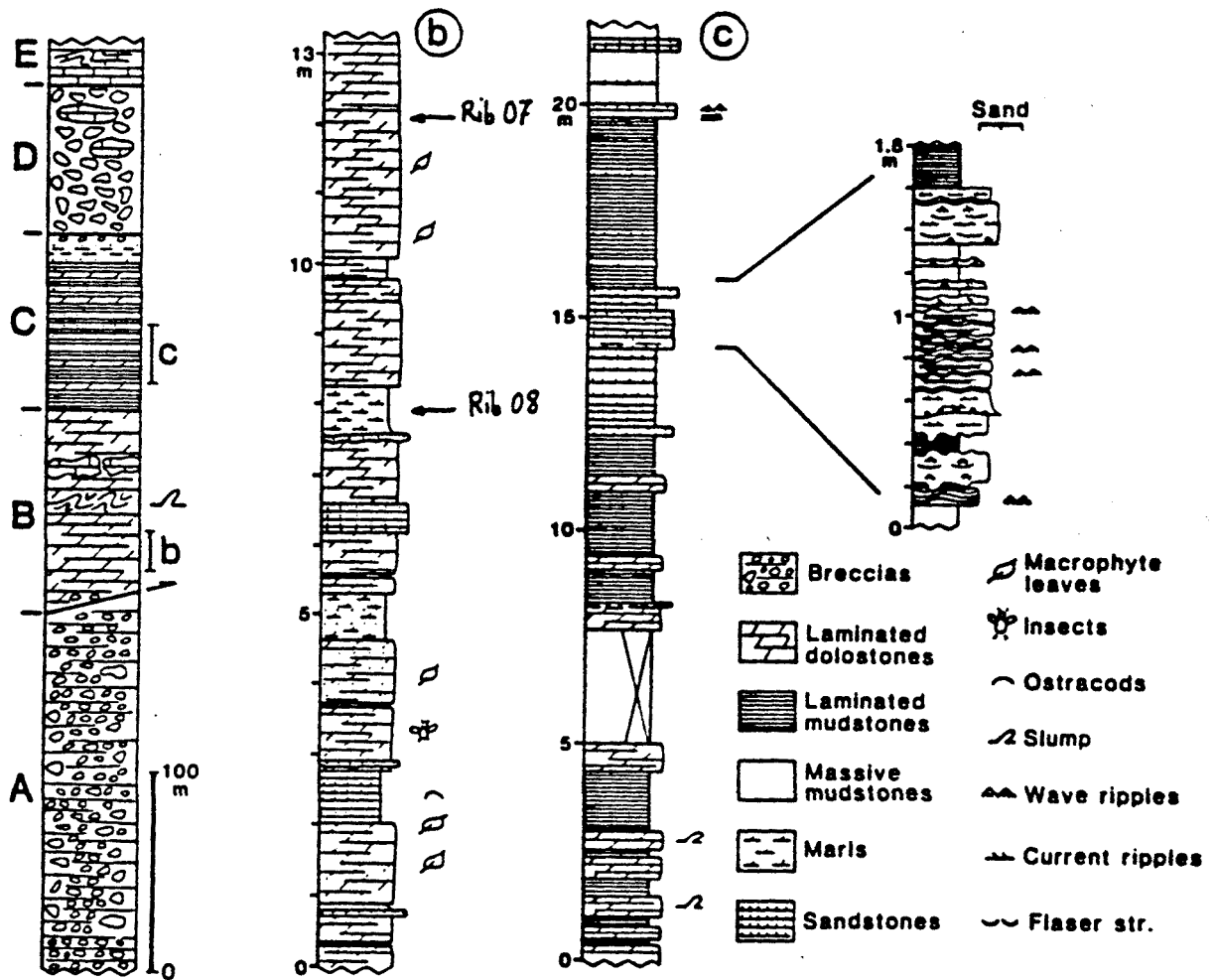


Figura 2. Esquema de la columna estratigràfica de la conca de Ribesalbes, amb el detall sedimentològic (b i c) de les principals unitats lacustres, així com la situació de les mostres estudiades (extret d'Anadón et al., 1989).

## 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 la seva abundància uns hidrocarburs isoprenoides altament ramificats de tipus T (C20, estructura IV i C25, estructura V). També es troben una sèrie d'alquens que, d'acord amb el seu espectre de masses, tenen una estructura isoprenoide del mateix tipus T (C20 i C25). 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 C31. 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 µg/g a Rib 07 i 3 µg/g a Rib 08, és paral·lela amb la de matèria orgànica total, que es reflexa 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; sobresortint per la seva abundància els isoprenoides altament ramificats de tipus T. 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 encara no identificats (\*).

A la figura 5 es mostren els fragmentogrames corresponents als homòlegs C20 (*m/z* 280) i C25 (*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.

Compostos oxigenats. A la figura 6 es mostra el fragmentograma que destaca els cromans. D'acord amb el seu ordre d'elució es troben el 8-metil (MC); els 5,8- i 7,8-dimetil (DC) i finalment el 5,7,8-trimetil (TC) 2-metil-2-(4,8,12-trimetiltridecil) cromans. La relació descrita per Sinnighe Damsté (1988) TC/cromans totals és igual a 0.71.

A totes les mostres estudiades a la conca de Ribesalbes s'han identificat alcohols primaris, encara que amb quantitats molt petites. Contràriament, i amb una abundància important, s'han trobat els següents alcohols secundaris: 3-octadecanol, 3-hexacosanol i 4-hexacosanol. Una distribució representativa d'aquests alcanols es mostra als fragmentogrames de la figura 7.

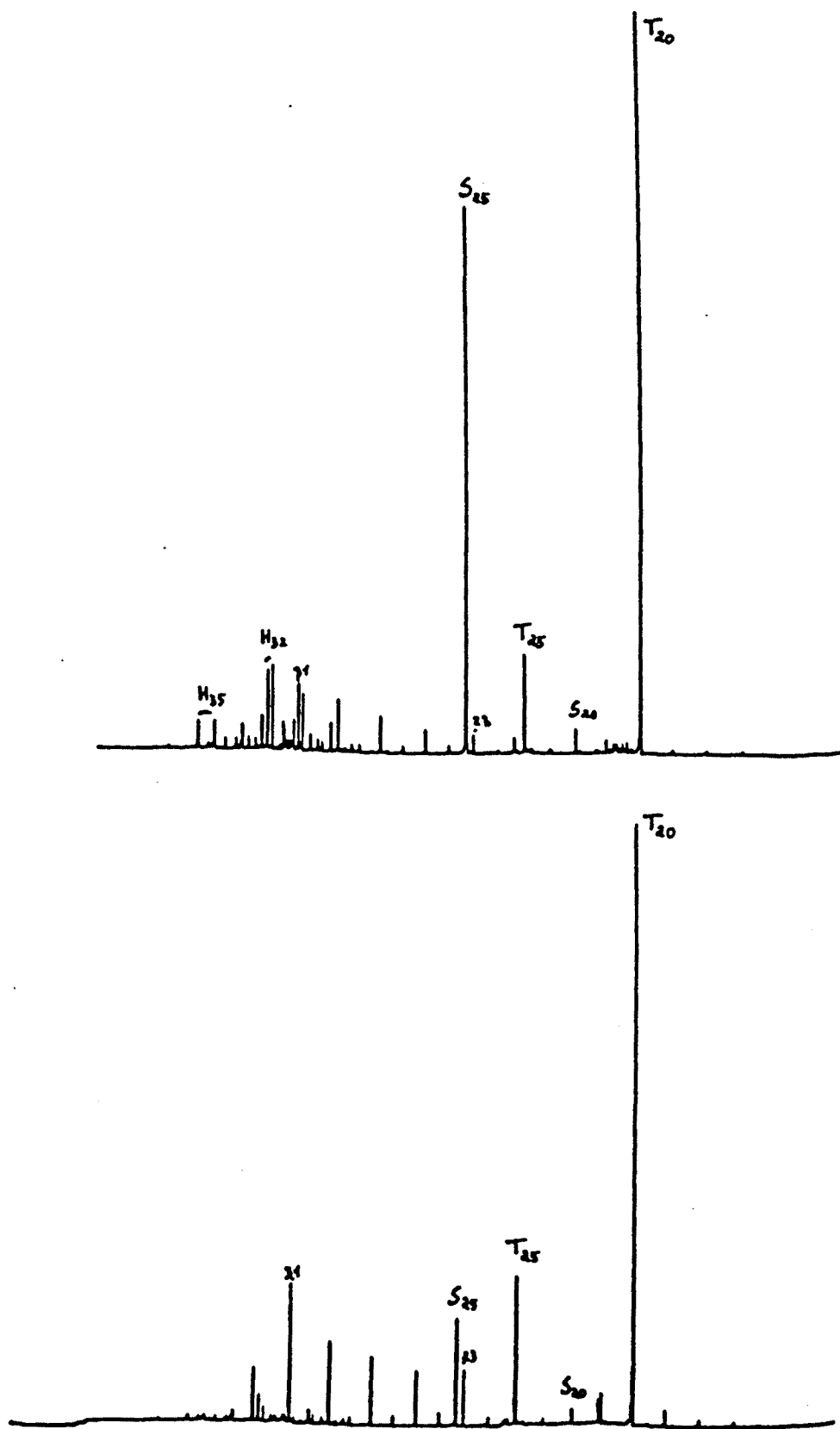


Figura 3. Cromatogrames de la fracció d'hidrocarburs alifàtics de les mostres Rib 07 (superior) i Rib 08 (inferior). C representa els alcans lineals, H els hopens, T els hidrocarburs altament ramificats i S els corresponents derivats tiofènics.



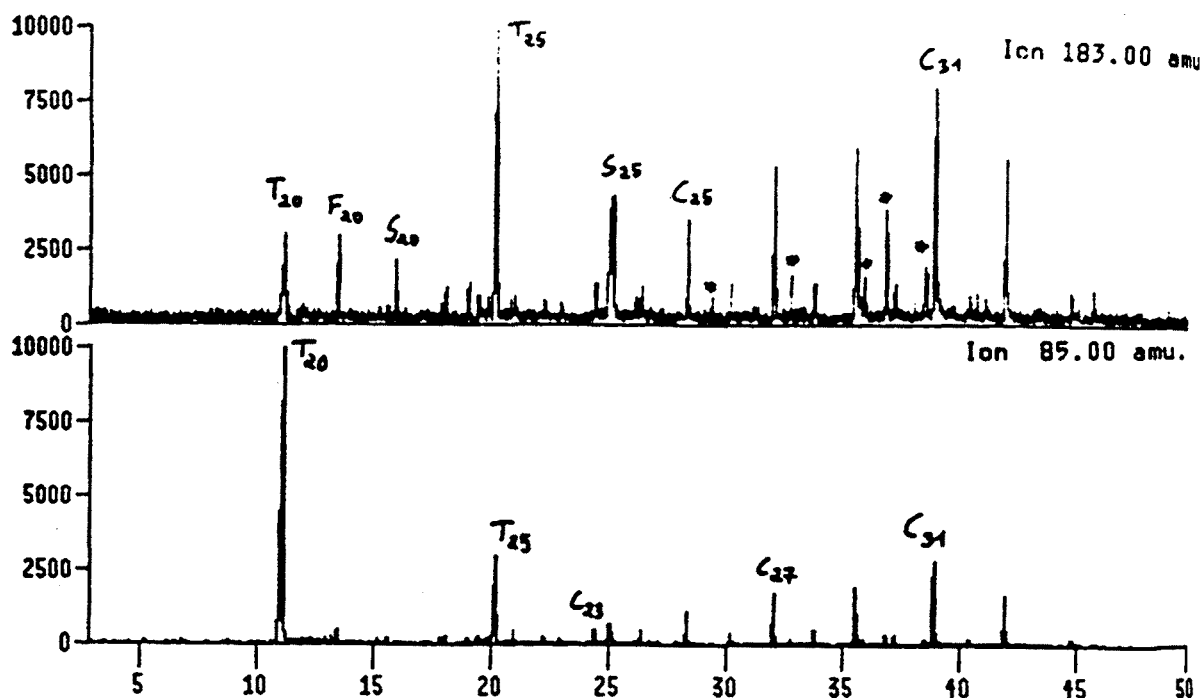


Figura 4. Fragmentogrames  $m/z$  85 i 183, corresponents als hidrocarburs alifàtics lineals (C) i isoprenoides (F, fita; T, altament ramificats; S, els seus derivats tiofènics; \* isoprenoides desconeguts).

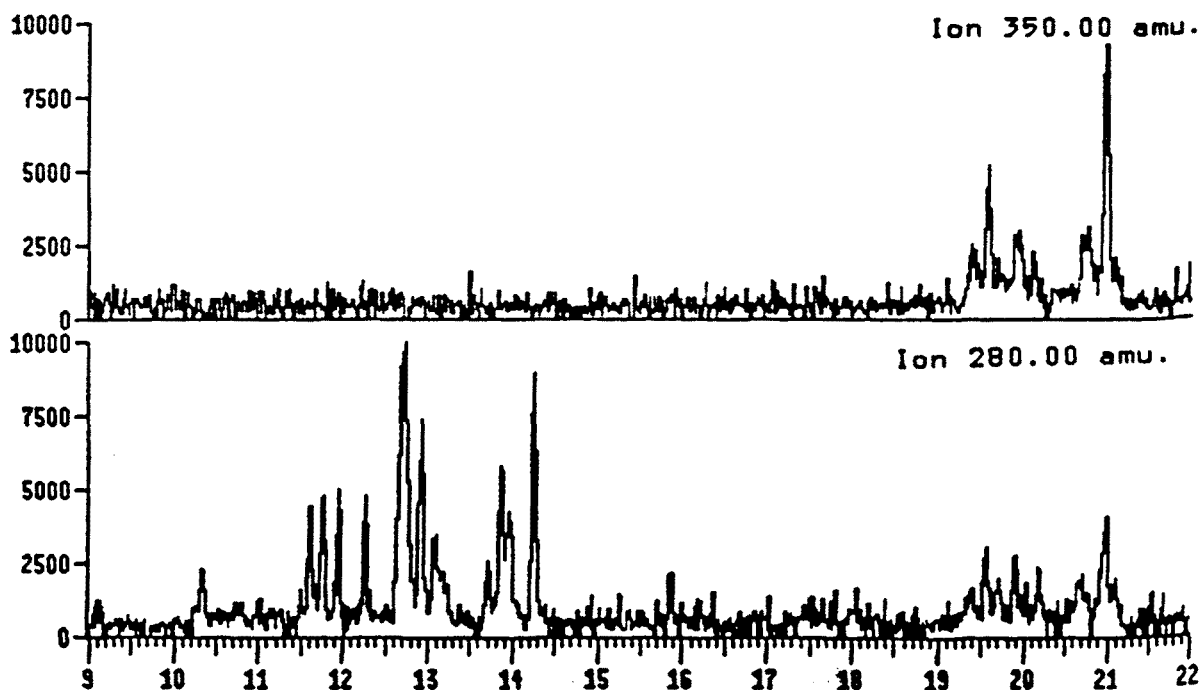


Figura 5. Fragmentogrames dels hidrocarburs altament ramificats de 20 ( $m/z$  280) i 25 ( $m/z$  350) àtoms de carboni.

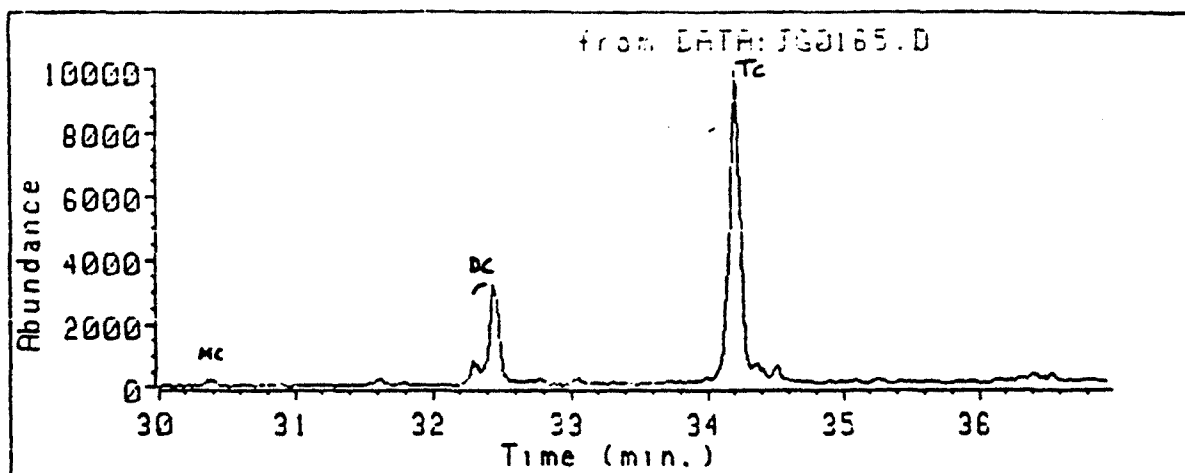


Figura 6. Fragmentograma corresponent als cromans 8-metil (MC); els 5,8- i 7,8-dimetil (DC) i finalment el 5,7,8-trimetil (TC) 2-metil-2-(4,8,12-trimetil tridecil)cromans (respectivament ions  $m/z$  161, 175 i 189).

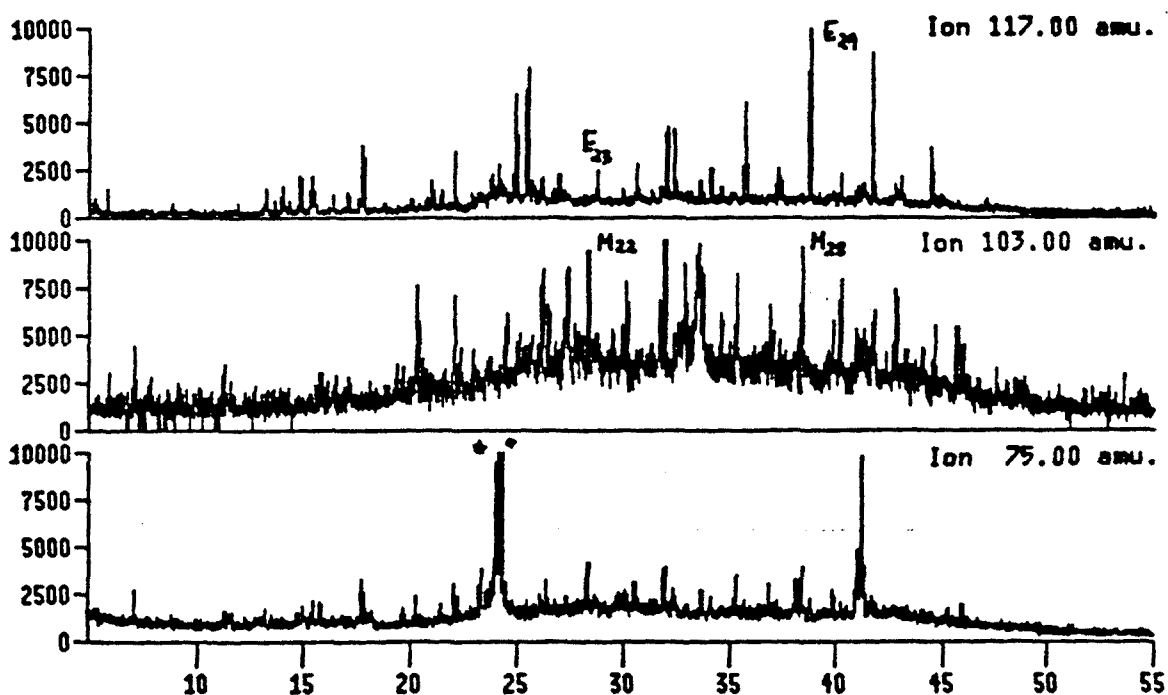


Figura 7. Fragmentograma corresponent als alcohols ( $m/z$  75), 1-alcanols (M,  $m/z$  103), 2-alcanols (E,  $m/z$  117); marcats amb \* es mostren alguns alcanols ramificats.

Els aldèhids presents a aquestes mostres són representats pel fragmentograma m/z 96 de la figura 3, en el qual apareixen homòlegs de C20 a C30, amb predomini lleugerament parell i màxim a C24.

Les metilcetones identificades presenten la mateixa distribució a les dues mostres. Aquesta comprèn els homòlegs de C15 a C35, sense quasi predomini parell-senar i màxim a C28 (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, (veure fragmentogrames m/z 72, 86, 100, 114 de la figura 9). 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 C24. A la mostra Rib 07 també s'han identificat els àcids isoprenoides de 15 (àcid 3,7,11-trimetildodecanoic), 20 (fitanoic, XX) i 35 (estructura XXII del primer capítol) 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, s'ha trobat l'àcid 2-metilhexadecanoic i els iso i anteiso derivats de l'àcid pentadecanoic.

Els hidroxiaïcids només s'han identificat a la mostra Rib 07 i corresponen a la sèrie w-1. La distribució d'homòlegs comprèn del C24 al C34 amb màxim a C26-C28 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 w-1 hidroxiaïcids, en canvi al fragmentograma m/z 204 apareixen destacats els w-1 hidroxiaïcids trimetilsilil derivats tant a la funció àcid com a la funció alcohol. No s'ha identificat cap altre sèrie d'hidroxiaïcids. El fragmentograma m/z 132 apareix a la mateixa figura com a referència i correspon als àcids carboxílics trimetilsilil derivats.

Compostos sofrats. S'ha identificat el 2-metil-5-pentadeciltiofè (C20) així com els dos tiofens isoprenoides de cadena altament ramificada: 2-isobutil-4-[5'-(2',8'-dimetil)]tiofè (XXXVIIIa) i 2-isobutil-4-[6'-(3',9',13'-trimetiltetradecil)]tiofè (XXXVIIIb). L'espectre de masses dels quals es presenten a la figura 46 del primer capítol junt amb altres tiofens no identificats.

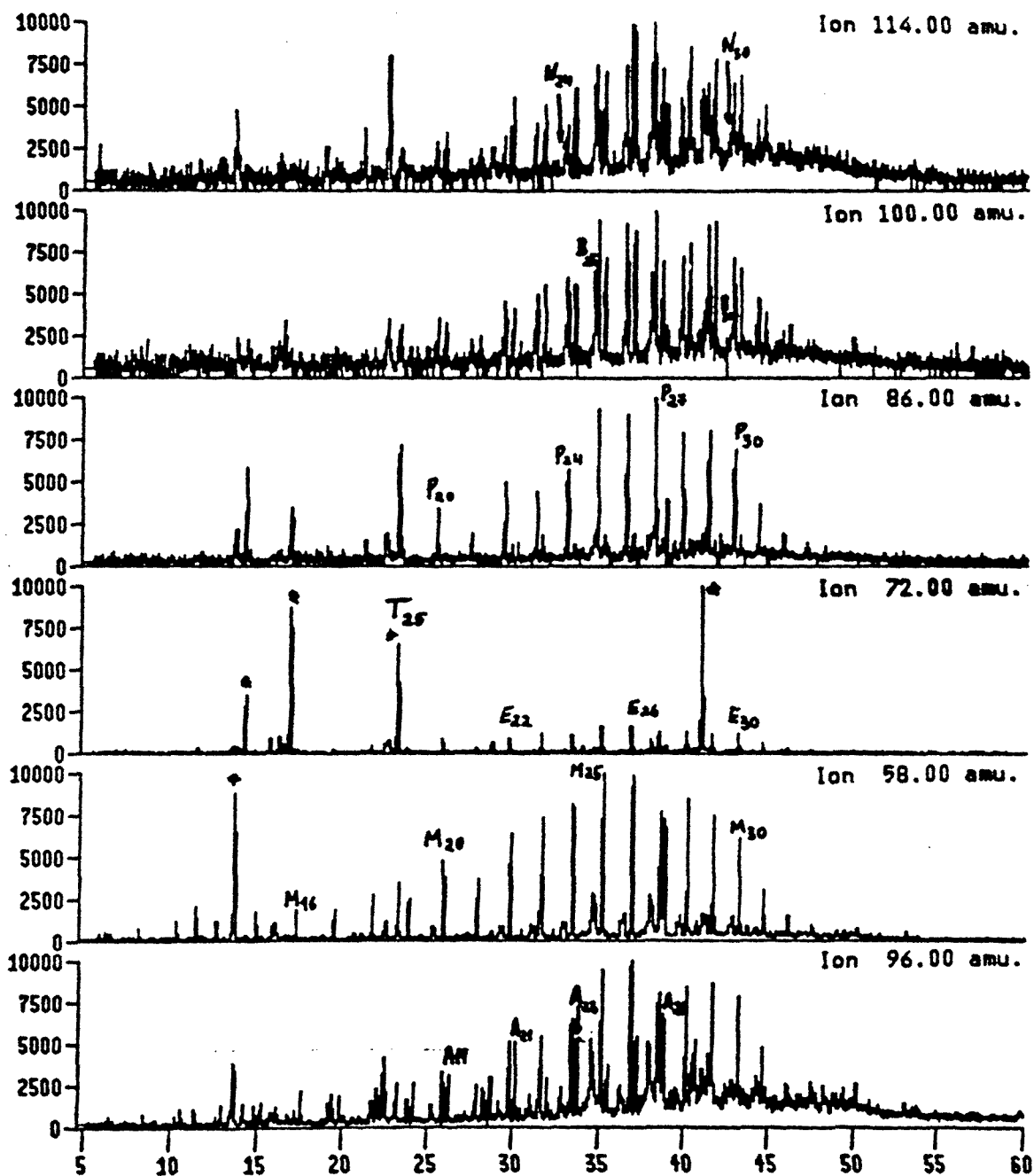


Figura 3. Fragmentogrames corresponents als aldehids (A, m/z 96), metil (M, m/z 58), etil (E, m/z 72), propil (P, m/z 86), butil (B, m/z 100) i pentilcetones (N, m/z 114). Marcades amb \* les cetones ramificades, entre elles T isoprenoide altament ramificada (estructura XVb del primer capítol) de Rib 07.

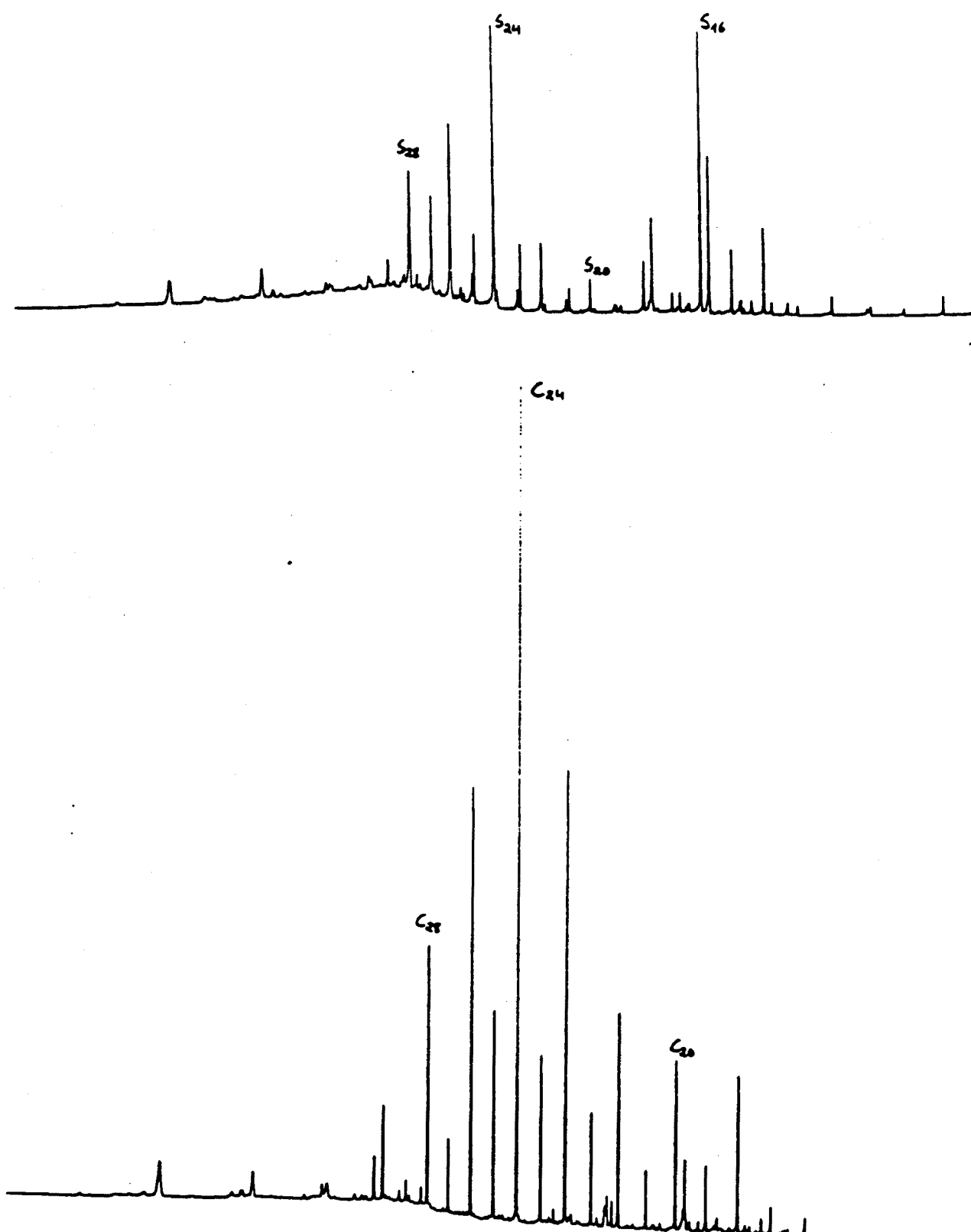


Figura 9. Cromatogrames de la fracció àcida de les mostres Rib 07 (superior) i Rib 08 (inferior).

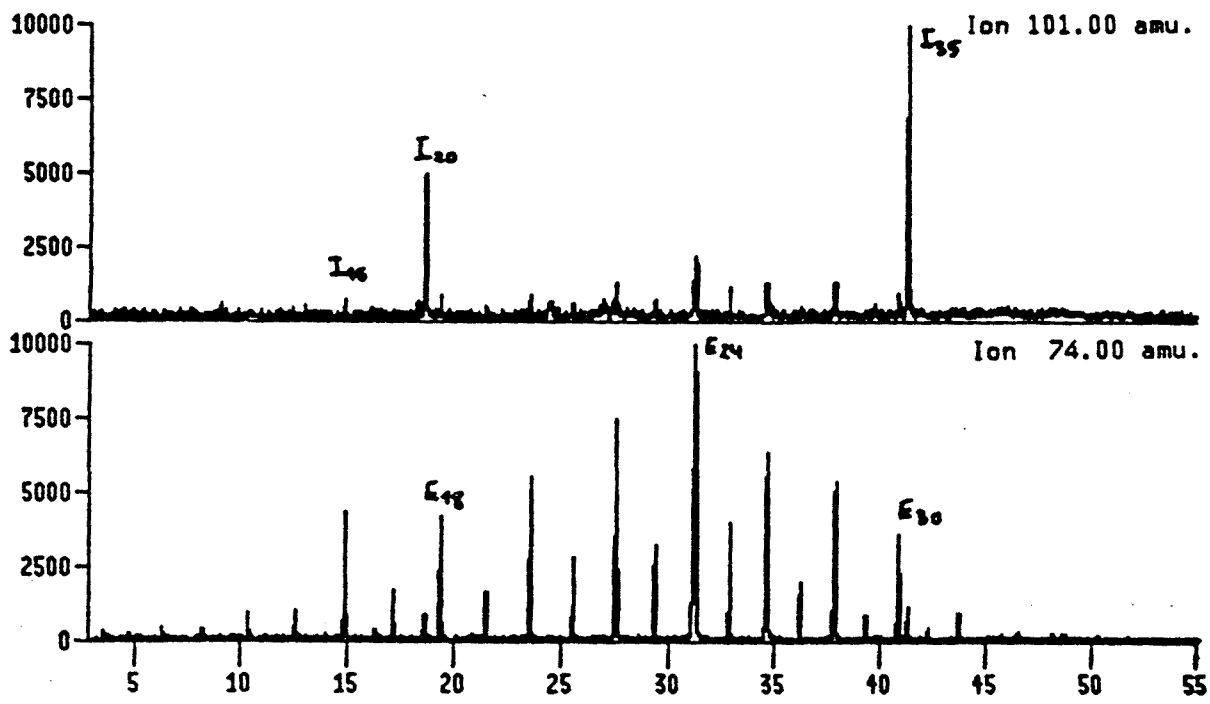


Figura 10. Fragmentogrames corresponents a m/z 74 i 101, on es destaquen respectivament els àcids lineals (E) i isoprenoides (I) de Rib 08.

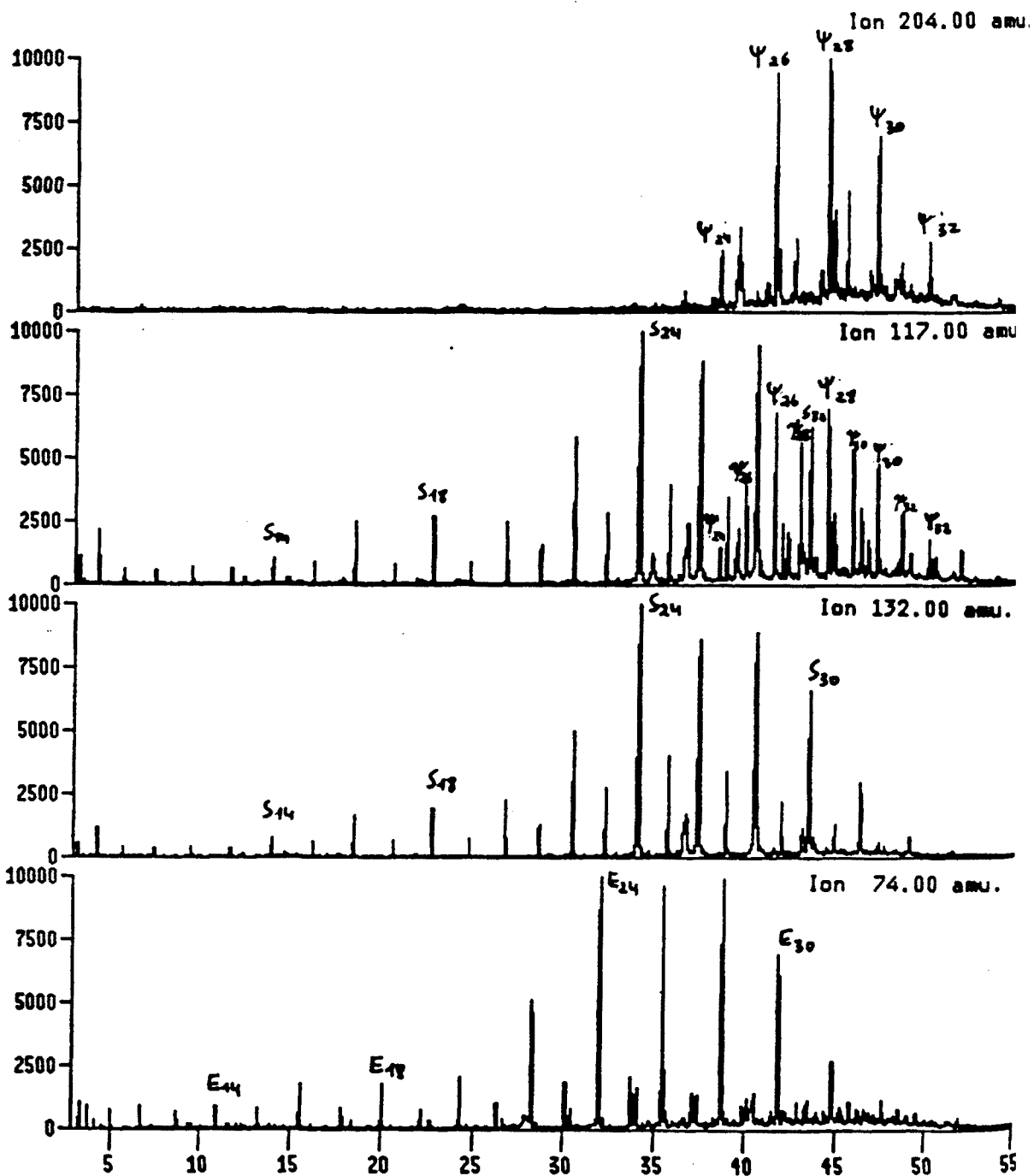


Figura 11. Fragmentogrames ( $m/z$  74 i 132) corresponents als àcids lineals (E, metil i S trimetilsilil ester derivats) i  $m/z$  117 i 204, que corresponen respectivament als  $w-1$  hidroxiàcids parcial ( $\Psi$ ) o totalment ( $\Psi$ ) silil derivats de Rib 07.

## 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 (veure fragmentogrames  $m/z$  217 de la figura 12), amb predomini dels estereoisòmers  $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ . També es troben com a compostos minoritaris els de la sèrie  $5\beta,14\alpha,17\alpha$ . A més d'aquests, els compostos insaturats estan representats pels 2-esterens ( $m/z$  215, Fig. 12). Els compostos esteroides amb funció oxigenada, apareixen junt 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)

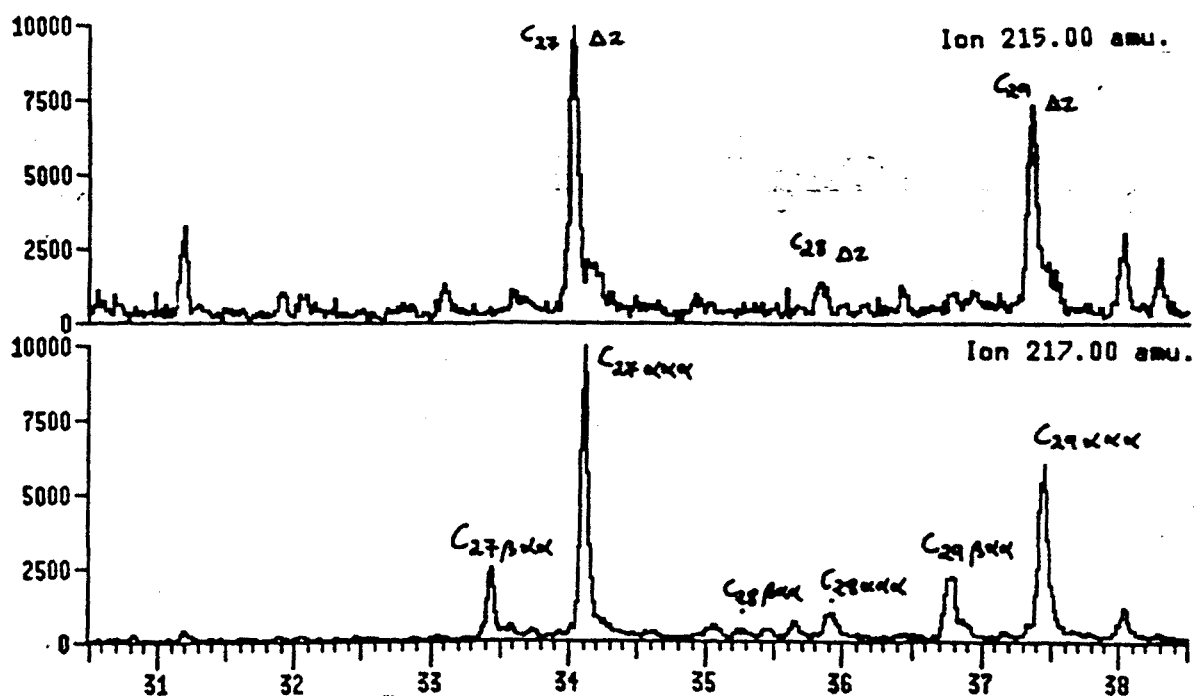


Figura 12. Fragmentogrames corresponents als esterans ( $m/z$  217) i esterens ( $m/z$  215) de Rib 07.



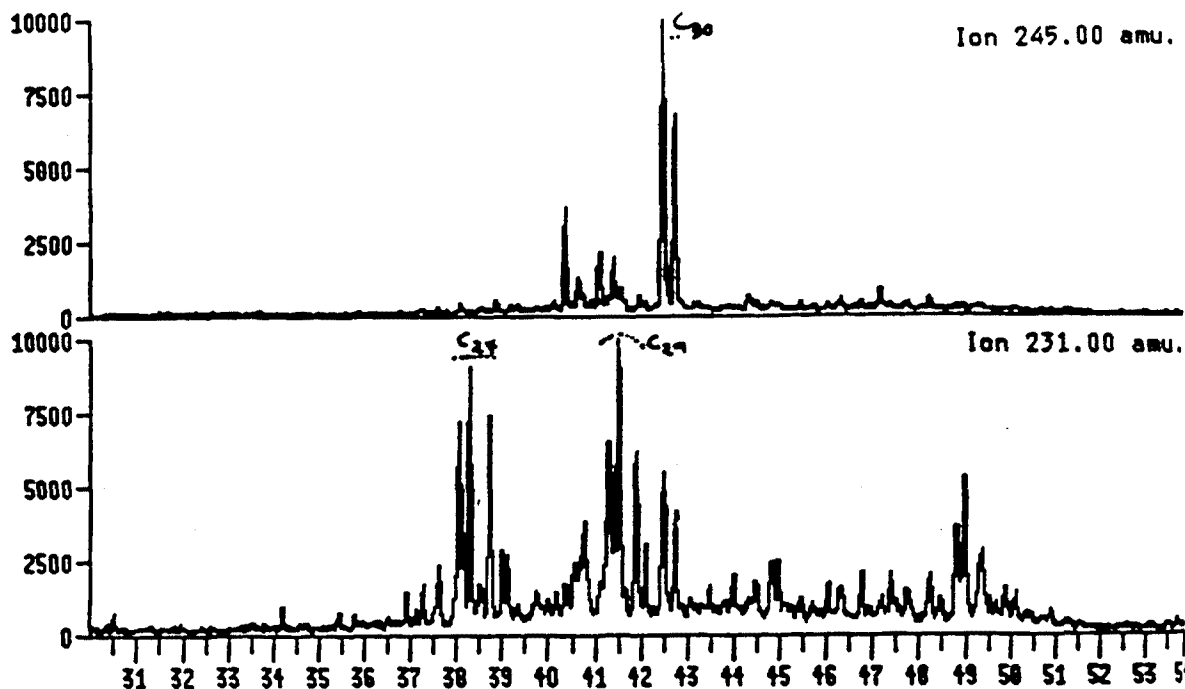


Figura 13. Fragmentogrames  $m/z$  231 i 245 corresponents a estanones i 4-metilestanones de Rib 07.

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 (veure part experimental). D'acord amb aquest esquema, a la primera fracció, s'han identificat (Taula 2) distribucions de  $17\beta,21\beta$ -hopans i hop-17(21)-ens ( $m/z$  191). Aquests comprenen homòlegs entre 27 i 35 àtoms de carboni, amb màxims a C32 i C35, tal com es posa de manifest als fragmentogrames  $m/z$  369 (hopans) i  $m/z$  231 (hop-17(21)-ens) de la figura 14. A més d'aquests també es troben distribucions de 3-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 25 i 26 àtoms de carboni. Paral·lelament, a la segona fracció s'ha trobat una distribució de C32-C35 benzohopans ( $m/z$  191, figura 17) que presenta un perfil semblant al dels hopens descrits anteriorment.

Table I

- 1) 1,2,3,4,23,24-hexaquisnorhopa
- 2) 2,3,4,23,24-pentaquisnorhopa
- 3) 3,4,23,24-tetraquisnorhopa
- 4) 22,29,30-trisnor-13(18)-neohope
- 5) 22,29,30-trisnorhope
- 6) 22,29,30-17 $\alpha$ (H)-trisnorhopa
- 7) 22,29,30-17 $\beta$ (H)-trisnorhopa
- 8) 30-17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopa
- 9) 17(21)-hopè + 3-metil-17(21)-hope
- 10) 30-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-norhopa
- 11) 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-hopa
- 12) hopè
- 13) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopa
- 14) 17(21)-homohopè + 3-metil-17(21)-homohopè
- 15) 17(21)-homohopè + 3-metil-17(21)-homohopè
- 16) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopà
- 17) 17(21)-bishomohopè + 3-metil-17(21)-bishomohopè
- 18) gammacera
- 19) trishomohopè + hopa
- 20) 17(21)-bishomohopè + 3-metil-17(21)-bishomohopè
- 21) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopà
- 22) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopà
- 23) 17(21)-trishomohopè + 3-metil-17(21)-trishomohopè
- 24) 17(21)-trishomohopè + 3-metil-17(21)-trishomohopè
- 25) 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopà
- 26) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopà
- 27) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopà + 17(21)-tetrahomohopè + 3-metil-17(21)-tetrahomohopè
- 28) trishomohopè + 17(21)-tetrahomohopè + 3-metil-17(21)-tetrahomohopè
- 29) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrahomohopà
- 30) 17(21)-pentahomohopè + 3-metil-17(21)-pentahomohopè
- 31) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrahomohopà
- 32) 17(21)-pentahomohopè + 3-metil-17(21)-pentahomohopè
- 33) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentahomohopà
- 34) pentahomohopà
- 35) 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentahomohopà

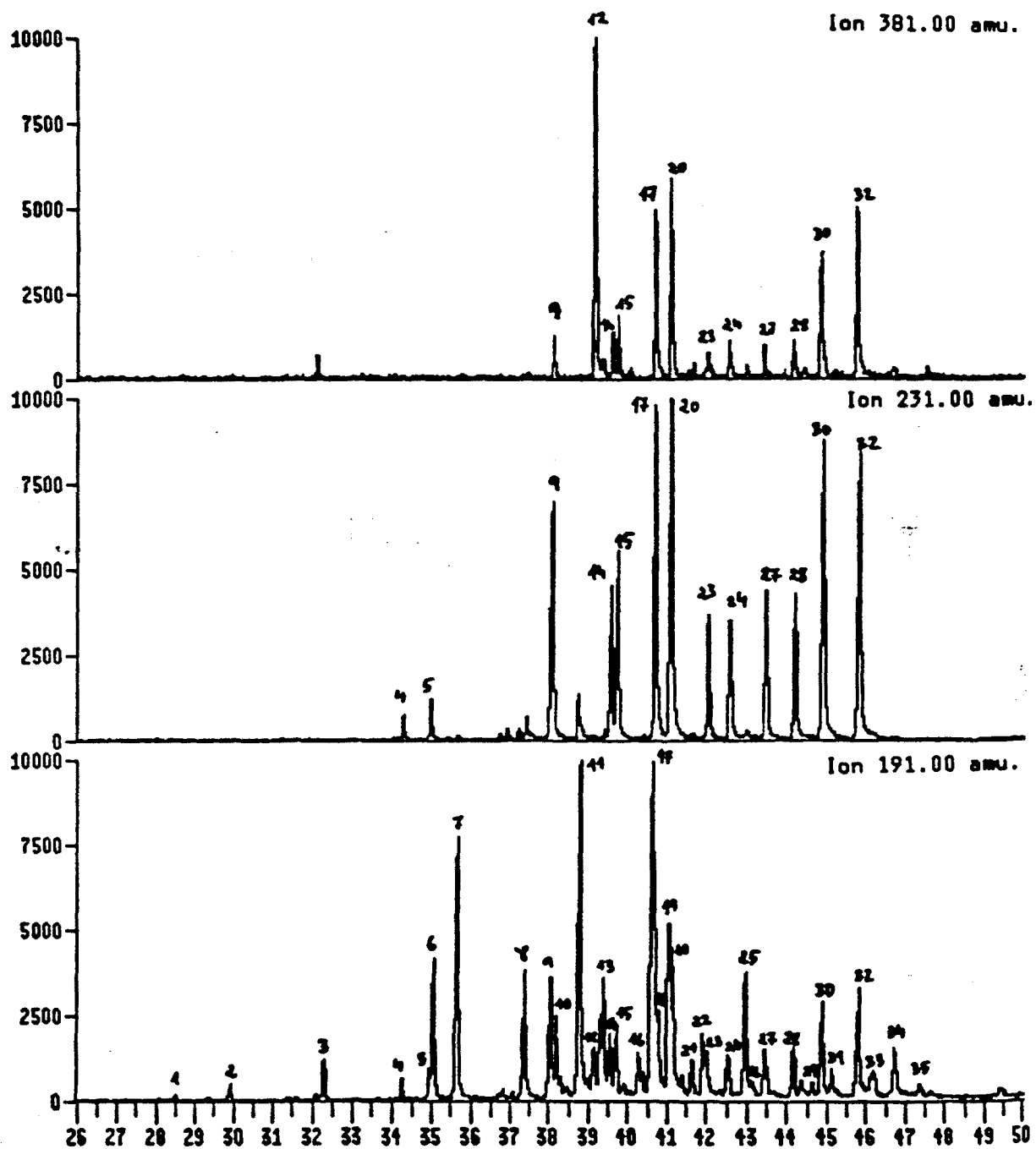


Figura 14. Fragmentogrames m/z 191, 231 i 381 corresponents als hopans, hopenes i metilhopenes de Rib 07.

Entre els compostos hopanoides funcionalitzats s'han identificat els hopanols de 27, 30, 31 i 32 àtoms de carboni. A la quarta fracció s'ha identificat l'homohopanal i el bishomohopanal. A més d'aquests s'han trobat hopanones, concretament C31, C32 i C33 etil i propilhopanilcetones. També s'han identificat les metilhopanilcetones de C27 a C35 àtoms de carboni de la sèrie  $\beta\beta$ , així com 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). Donada 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 C32.

Finalment, també s'han trobat els hopanoides sofrats (Figura 17), aquests es representen en el fragmentograma  $m/z$  191 que correspon a una mescla complexa d'hopanitiòfens amb fort predomini dels de 35 àtoms de carboni. Els isòmers de la sèrie  $17\alpha,21\beta(H)$  són majoritaris encara que també es 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-hopaniltiòfens ( $m/z$  97) i els 5-metil-2-hopaniltiòfens ( $m/z$  111).

Altres triterpenoides. L'únic que s'ha identificat és el  $\gamma$ ammacerà, tal com es mostra al fragmentograma  $m/z$  191 de la figura 14. No s'han identificat oleanoides, ursanoides ni lupanoides.

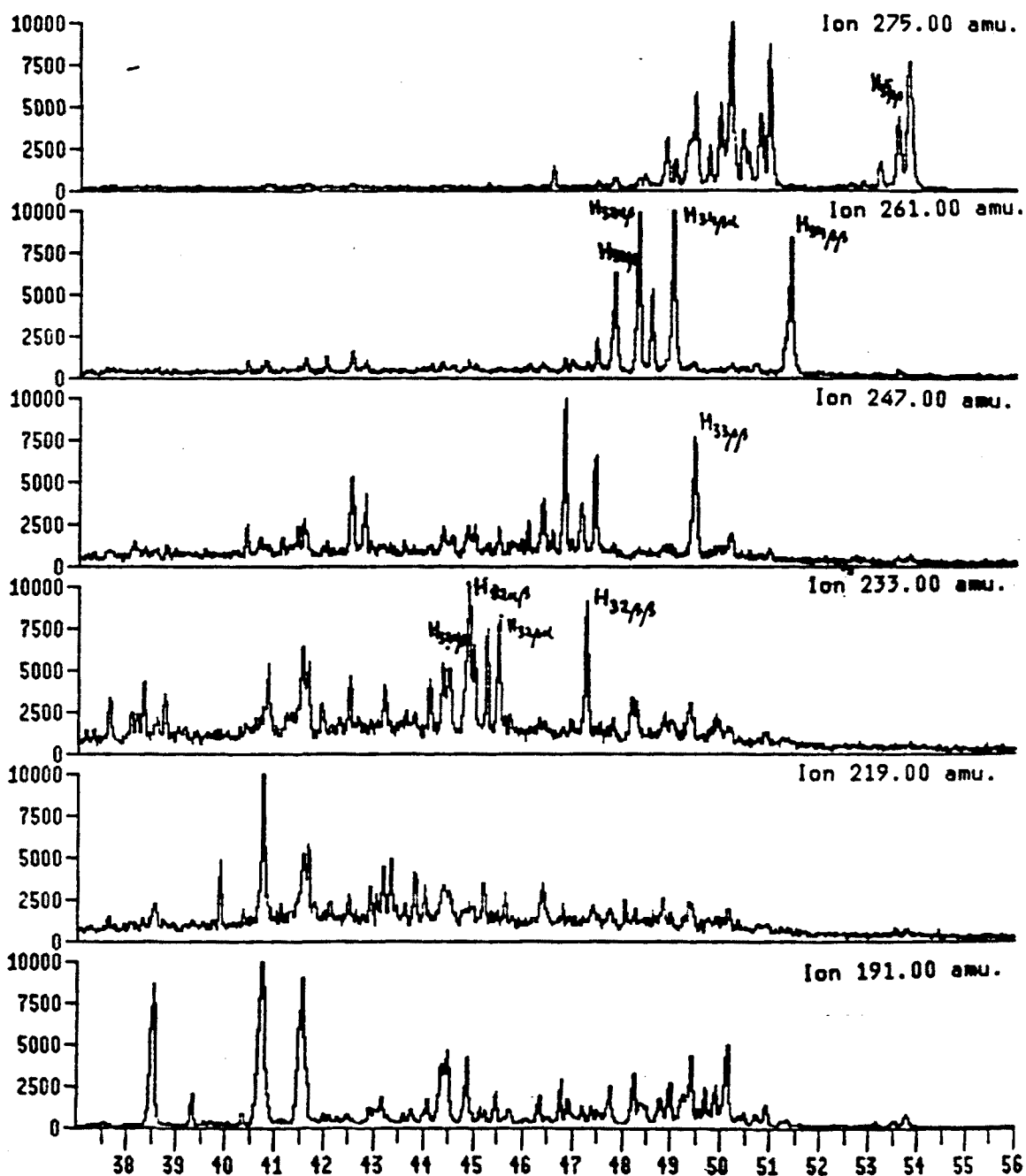


Figura 15. Fragmentogrames m/z 191, 275, 261, 247, 233 i 219 corresponents a les hopanones, C35, C34, C33, C32 i C31 de Rib 07.

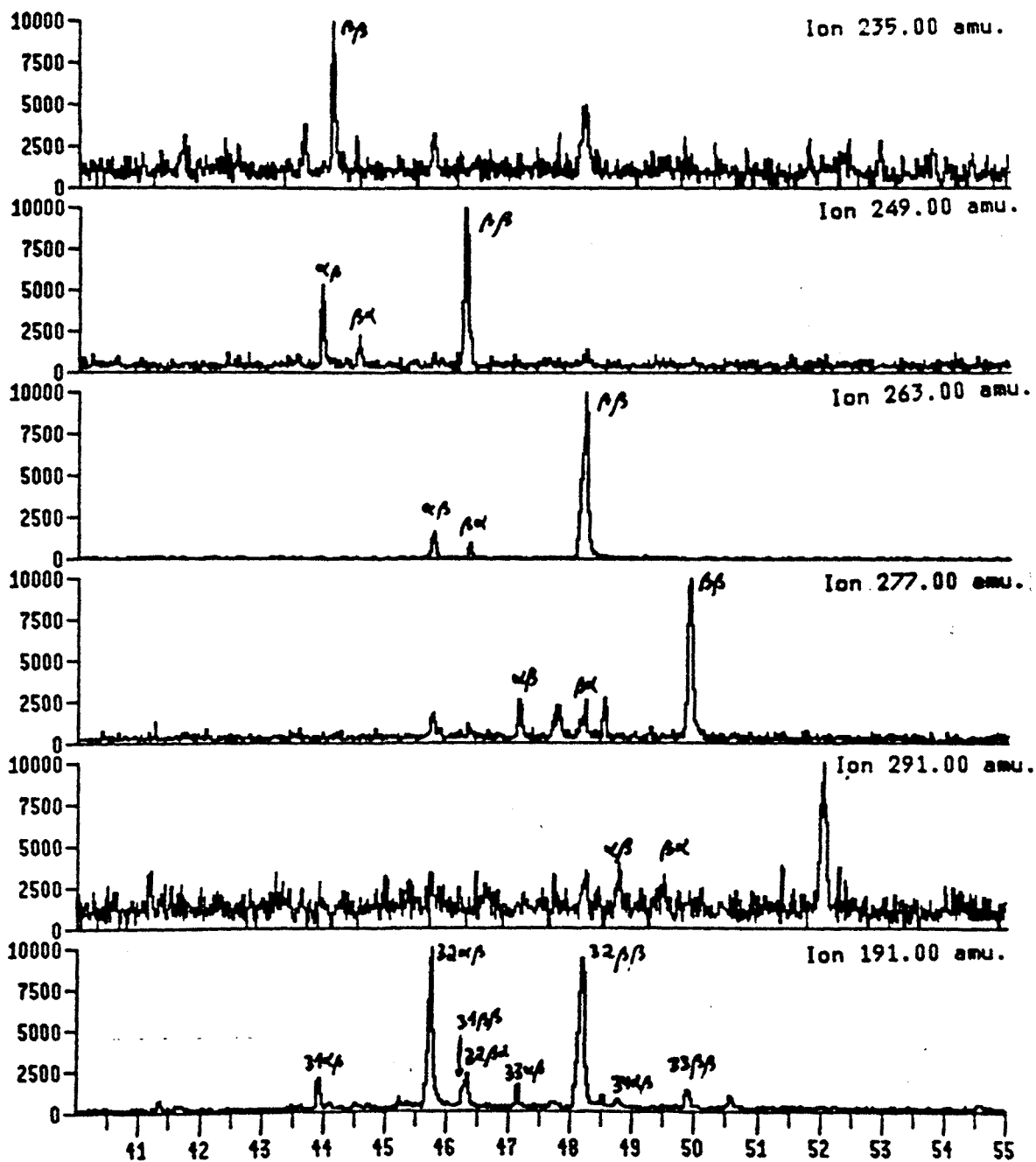


Figura 16. Fragmentogrames m/z 191, 291, 277, 263, 249 i 235 corresponents als àcids hopanoics, C34, C33, C32, C31 i C30.

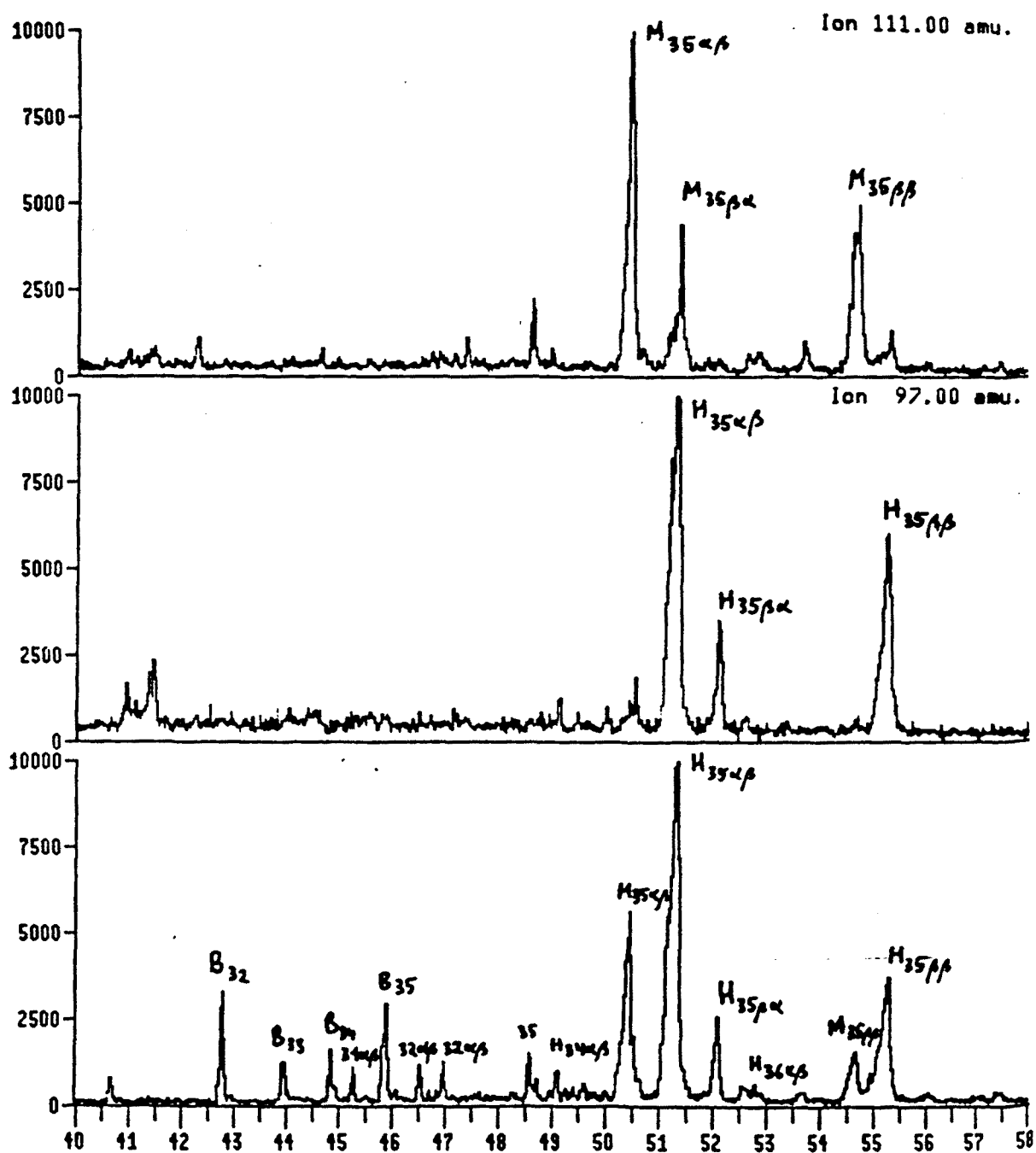


Figura 17. Fragmentograma de benzohopans (B) i hopatitofens a m/z 191 i dels 2-hopiltiofens (H, m/z 97) i els 5-metil-2-hopiltiofens (M, m/z 111) de Rib 07.

## APORTS 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 de tipus T a la fracció alifàtica. Aquests compostos foren identificats en primer lloc per Rowland et al. (1985) a l'Enteromorfa prolifera. No obstant, l'assignació d'aquests compostos a algues macròfites és fortament qüestionada per altres autors (Volkman, comunicació personal). Aquests han trobat alguns isòmers en algues diatomees provinents d'un llac de l'Antàrtic (Nichols et al., 1988). Malgrat sembla probable que aquests isoprenoides vinguin d'algues, la seva distribució és tan àmpliament difosa (Robson i Rowland, 1986) que tot fa pensar que encara s'està lluny d'haver-se precisat el seu 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 fracció de cetones i a la fracció de compostos sofrats també es troben isoprenoides que semblen tenir un origen comú (veure figura 18). La importància dels aportis algal també es manifesta en la gran quantitat de compostos amb estructura esteroidal: esterols, estanols, estanones i metilestanones (Volkman, 1986; de Leeuw i Baas, 1986).

Els aportis bacterians són tant o més significatius que els algal. En aquest sentit, la proporció hopans/esterans és 20. Tal com ja s'ha 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 dels aportis bacterians.

Una part dels aportis bacterians són de tipus òxic, concretament els w-1 hidroxiàcids (Miura i Gulco, 1975; Matsumoto et al., 1987) i els 2-alcanols (Albro, 1976). Aquests 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'alcanos retreballats per bacteris (Grimalt et al., 1989).

Els altres aportis bacterians detectats al llac són produïts en condicions reductores: els hopans, seco-E-hopans i hopens, així com els derivats sofrats identificats. L'existència de 3-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 C27 a C35, amb màxims a C32 i C35. La similitud entre les dues 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 éter al querogen que s'alliberen durant la catagènesi, però aquest no és el cas de les mostres estudiades, ja que els hi correspon una maduració tèrmica molt baixa. Distribucions semblants s'han trobat 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 Jianghan (Fu Jiamo et al., 1986), tots ells amb un reconegut origen carbonato-evaporític. Aquest paral·lelisme 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 a 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) suggerien que el fità podria provenir del fosfatidilglicerofosfat. Aquest fosfolípid està unit per un enllaç éter 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 aldèhids 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 sulfatorreductors. En absència de metalls pesants les espècies de sofre 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 dels aports majoritaris i les seves característiques deposicionals, també permeten 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 (descrits per primera vegada dins de la present tesi), fa que sigui particularment interessant el plantejament de les seves 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. El seu precursor és desconegut, si bé probablement es tracti de compostos poliènics o polienols (A) de 25 àtoms de carboni d'estructura isoprenoides 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'alcà (C). Per 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 sulfatorreductors, 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 següents transformacions: 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 sulfatorreductors, l'àcid sulfhídric generat pot addicionar-se als hopens i donar lloc als hopil (M) i metilhopil (O) tiolans, que poden transformar-se en els corresponents derivats tiofènics (N i P) (Sinninghe Damsté, 1988).

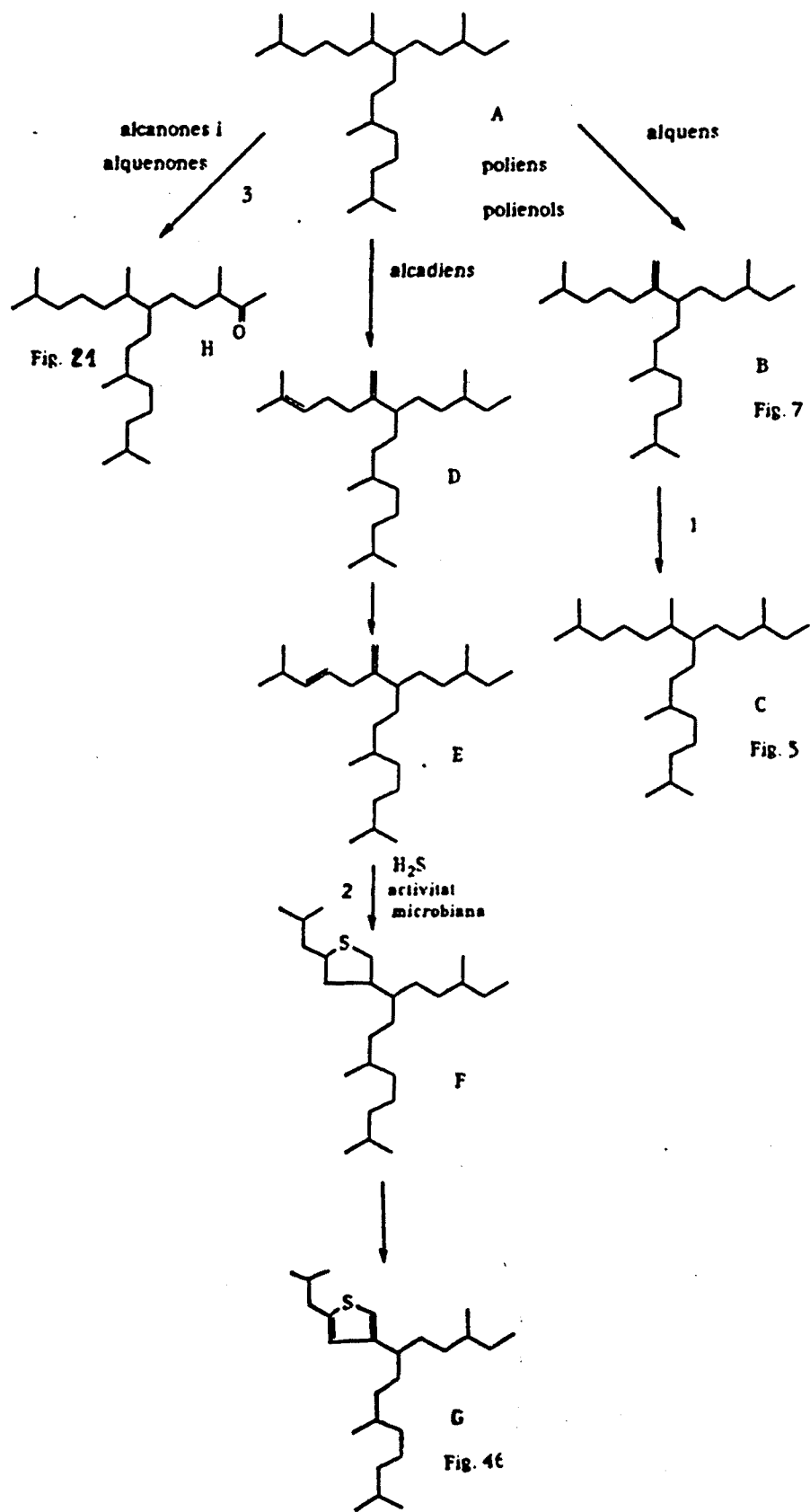


Figura 18. Processos diagenètics dels compostos isoprenoides altament ramificats de tipus T.

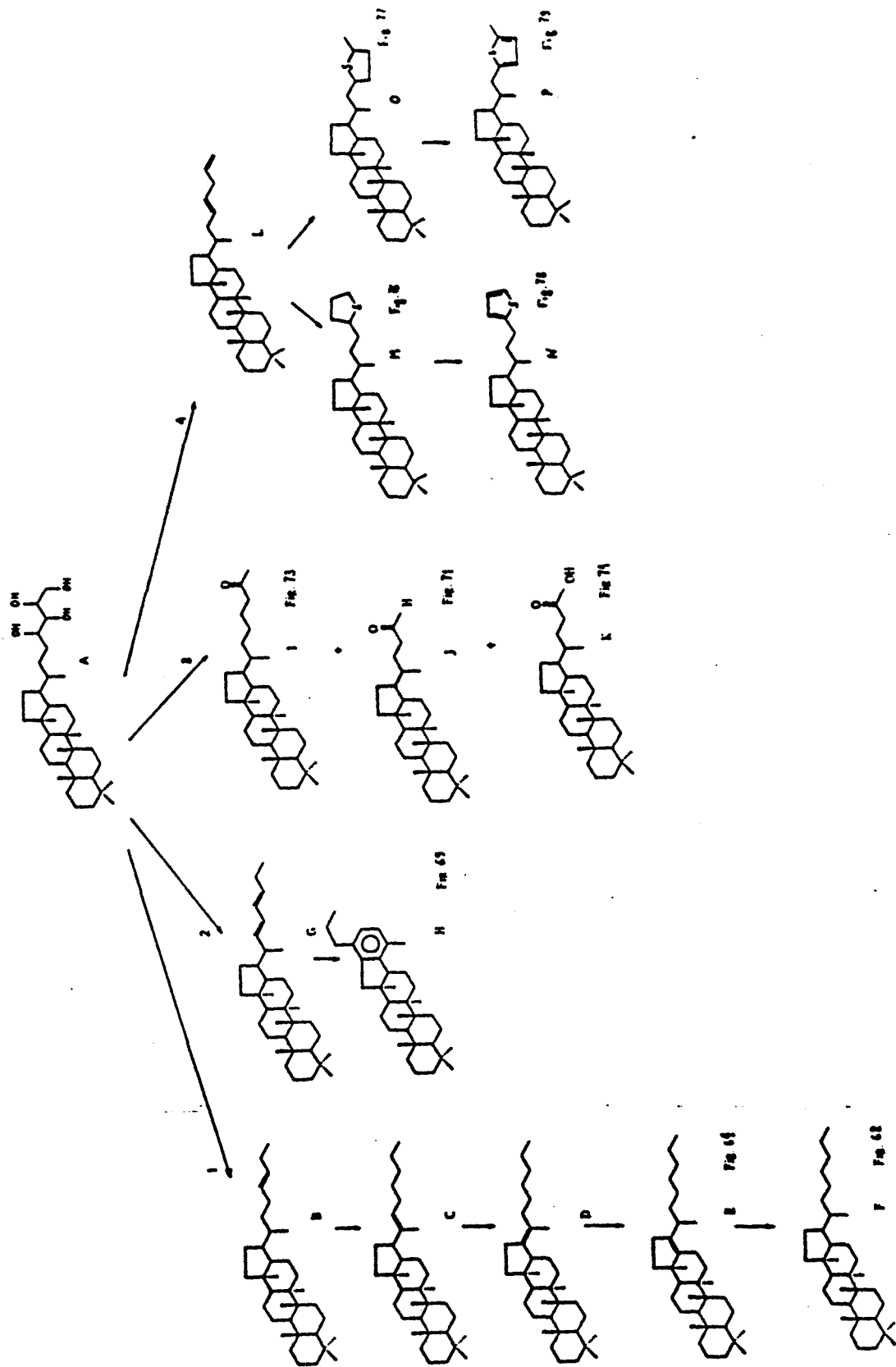


Figura 19. Processos diagenètics dels hopanoides hidrocarbonats, oxigenats i sofrats.



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 que provenen les mostres estudiades correspon al Miocè superior, en concret al Tortonia, i es va originar fa uns 10 milions d'anys. La superfície del llac devia tenir més de 30 Km<sup>2</sup> i l'extensió de l'àrea font degue arribar als 2500 Km<sup>2</sup> (Anadón et al., 1988).

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., 1988b).

La conca lacustre està 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 ambient 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) està formada majoritàriament per calcàries i limolites alternades amb capes de guix, la part superior de la seqüència (70 m) en canvi està constituïda per guixos laminats intercal·lats amb calcàries i limolites. Les capes de limolites són riques en matèria orgànica i contenen quantitats importants de diatomees i espícules d'esponges, així com restes d'animals i fulles ben preservades, que indiquen aigües alcalines i dolces. La massiva presència de guix s'origina per la precipitació de sulfat de calci provinent dels guixos del Cretaci (Keuper) de l'àrea font. Intercal·lats amb aquests sediments apareixen vetes fines o nòduls de sofre nadiu. D) Unitat detrítica superior (50 m), formada fonamentalment per calcàries esqueletals, que se suposen originades per una fase lacustre d'aigües somes recoberta per dipòsits 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.



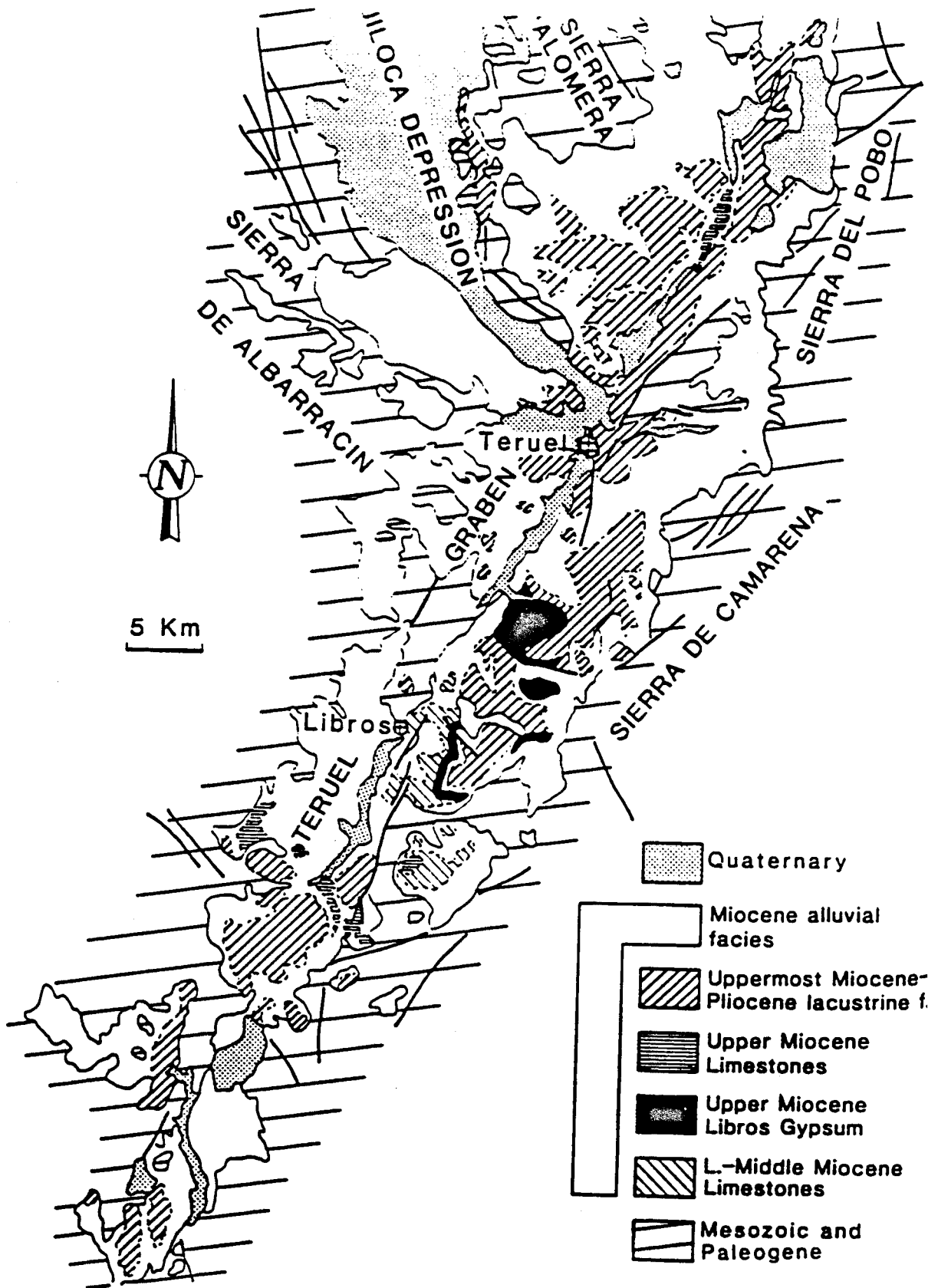


Figura 1. Esquema geològic de la fosa de Terol del Neogen. On es mostra la situació dels guixos de Libros (extret d' Anadón et al., 1939).

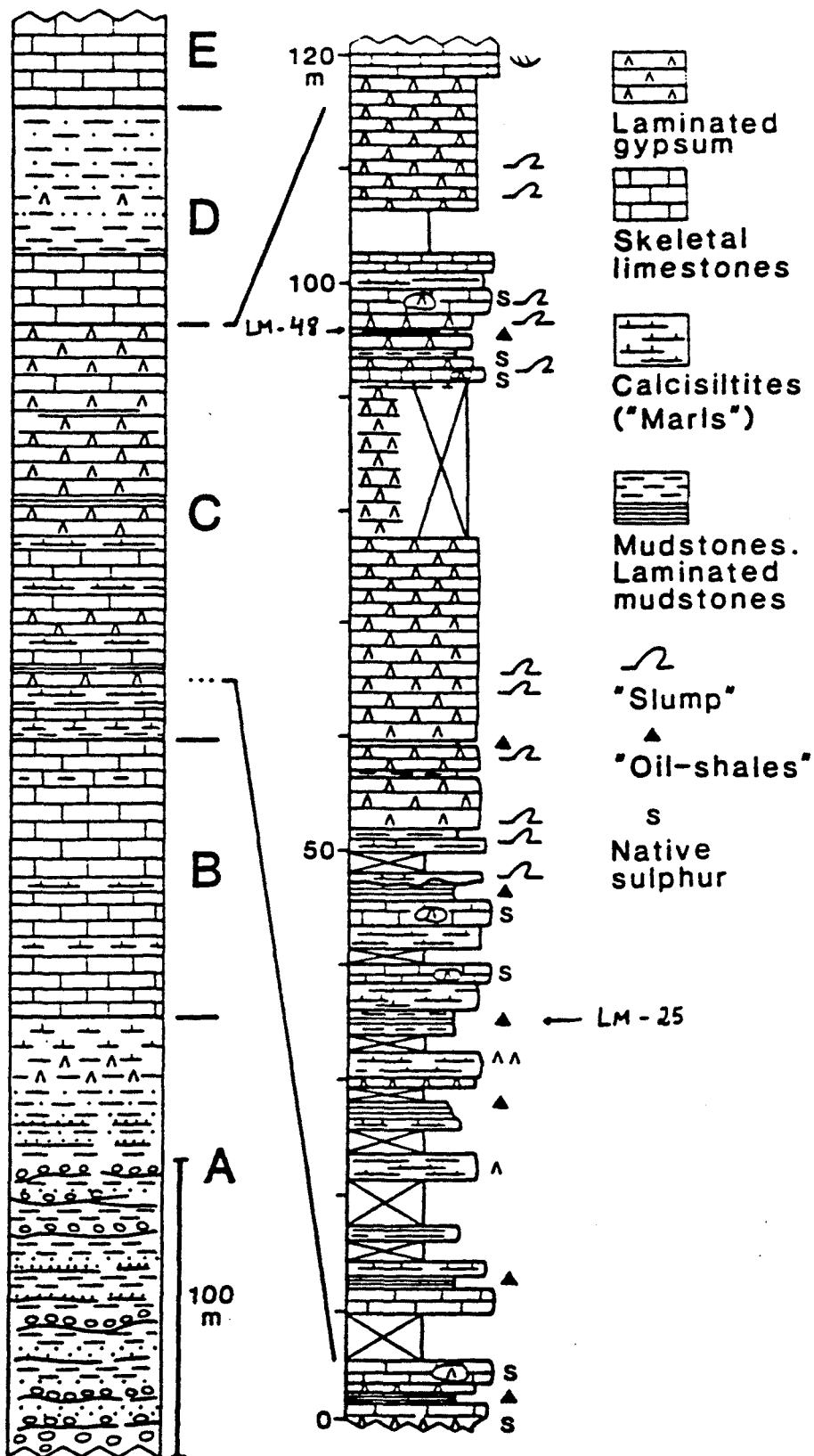


Figura 2. Esquema estratigràfic de la fossa de Terol amb les diferents unitats lacustres de la conca, així com la situació de les mostres estudiades (extret d' Anadón et al., 1989).

## 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 dels aportats 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., 1988b).

## ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ LIPÍDICA

### Compostos acíclics

Compostos hidrocarbonats. A la figura 3 es presenten els cromatogrames corresponents a la mostra LM-25 i LM-48. En aquests destaca el gran predomini dels *n*-alcans de longitud de cadena entre C14 i C35. A la mostra LM-48 es troba una distribució amb predomini dels alcans de nombre parell d'àtoms de carboni entre C14 i C20, amb un màxim a C14 (índex de preferència de carboni, IPC 0.7), i amb predomini senar entre els de la resta (màxim a C31; IPC 5.5). En canvi a la mostra LM-25 el predomini és sempre senar i el màxim es troba a C31. La quantitat d'alcans per gram de roca és de 6.0 per LM-25 i 3.5 per LM-48. Les 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-alcanols són majoritaris, aquests comprenen distribucions d'homòlegs de C14 a C34, amb un IPC elevat i predomini dels compostos de longitud de cadena parell. A la mostra LM-25 el màxim és a C24 i el C22 és bastant abundant; en canvi a LM-48 el màxim és també C24, però l'homòleg C26 és el que li segueix en abundància.

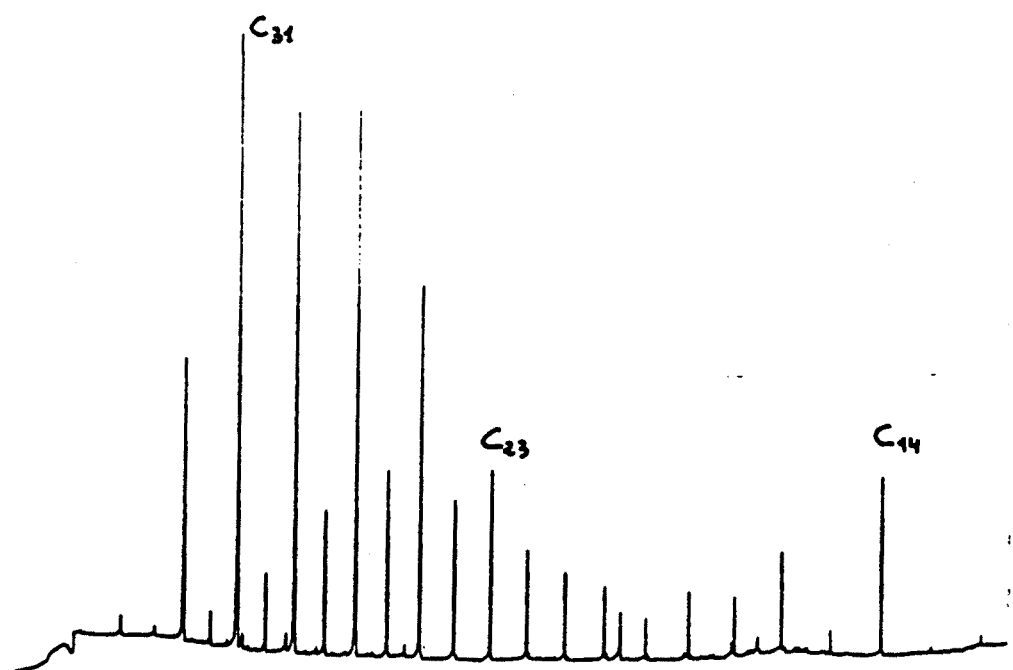
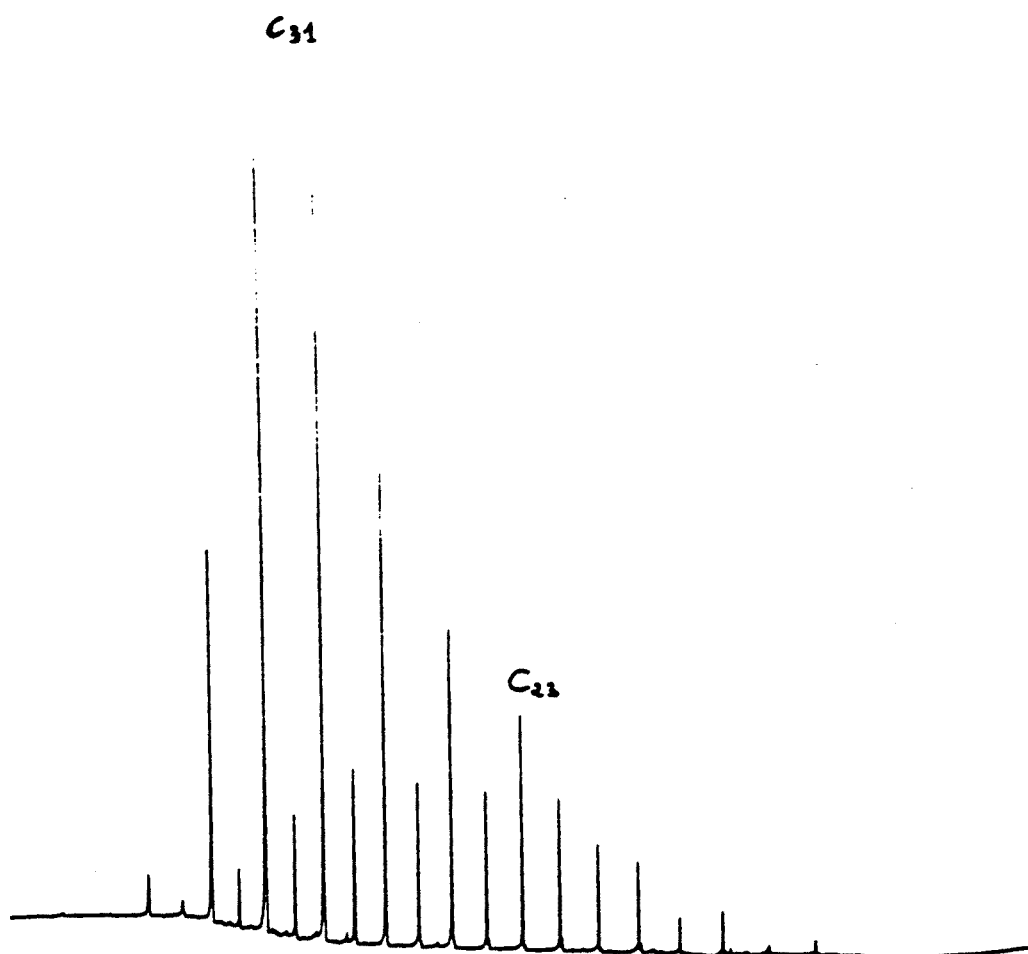


Figura 3. Cromatogrames de la fracció d'hidrocarburs alifàtics de les mostres LM-25 (part superior) i LM-48 (part inferior).

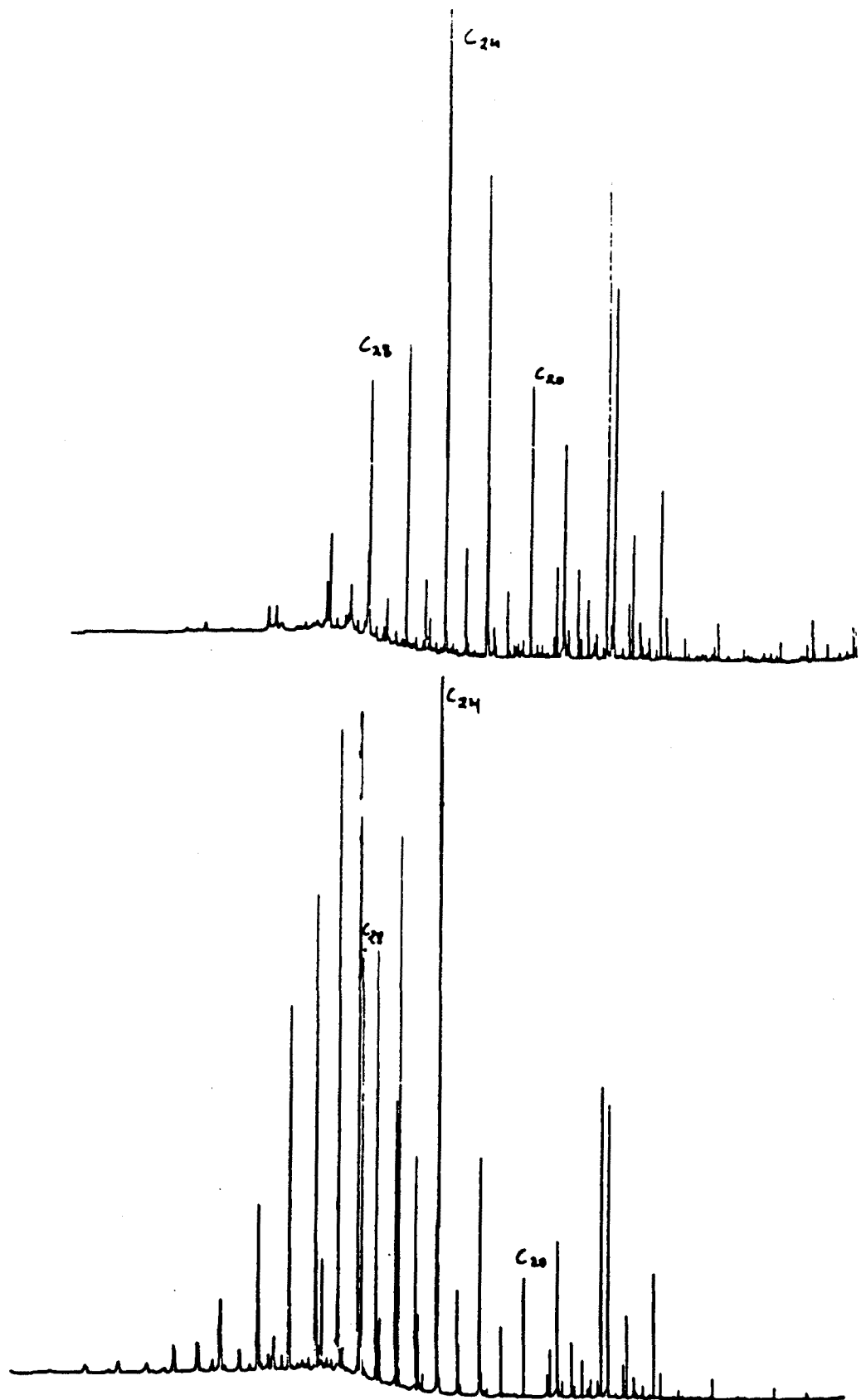


Figura 4. Cromatogrames de la cinquena fracció corresponents als alcohols de les mostres LM-25 (superior) i LM-48 (inferior).

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 C28-C34 els quals 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 aldèhids.

Els aldèhids comprenen distribucions d'homòlegs entre el C18 i el C24 sense predomini, mentre que els homòlegs superiors tenen un predomini clarament parell a les dues mostres, molt més acusat a la mostra LM-48. Cal esmentar, no obstant, 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.

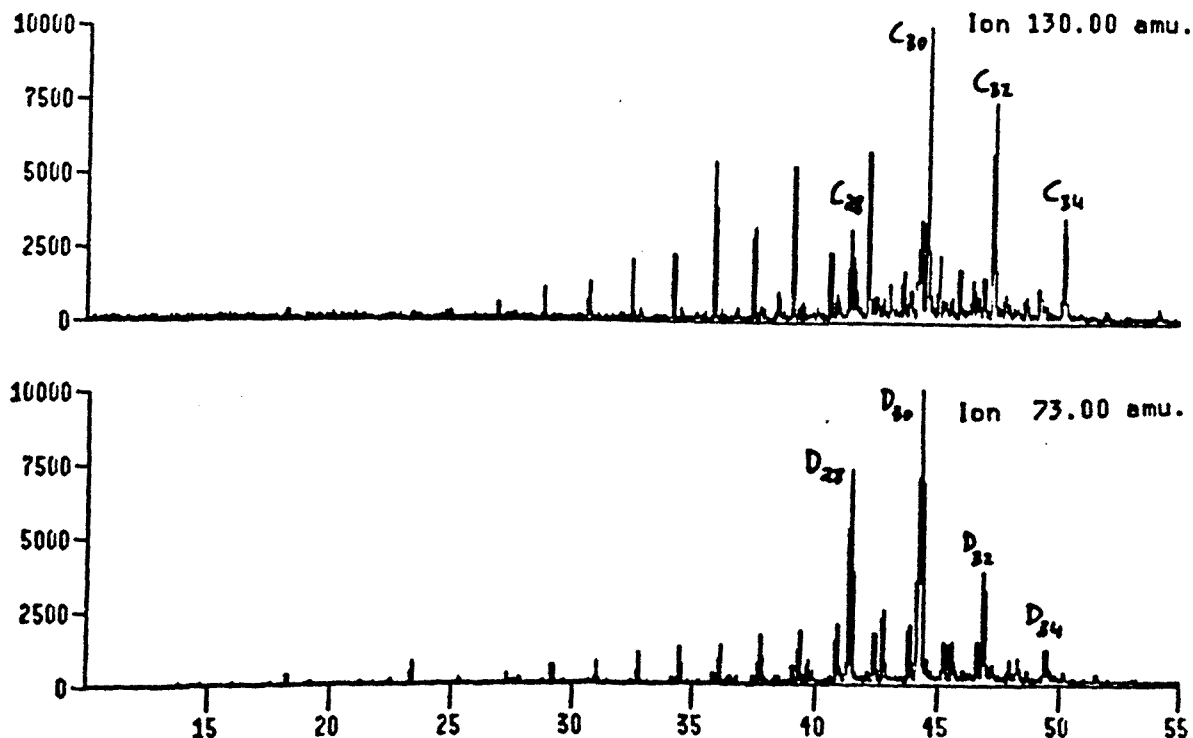


Figura 5. Fragmentogrames corresponents als diols (D,  $m/z$  73) i cetoalcohols (C,  $m/z$  130) de la mostra LM-48.

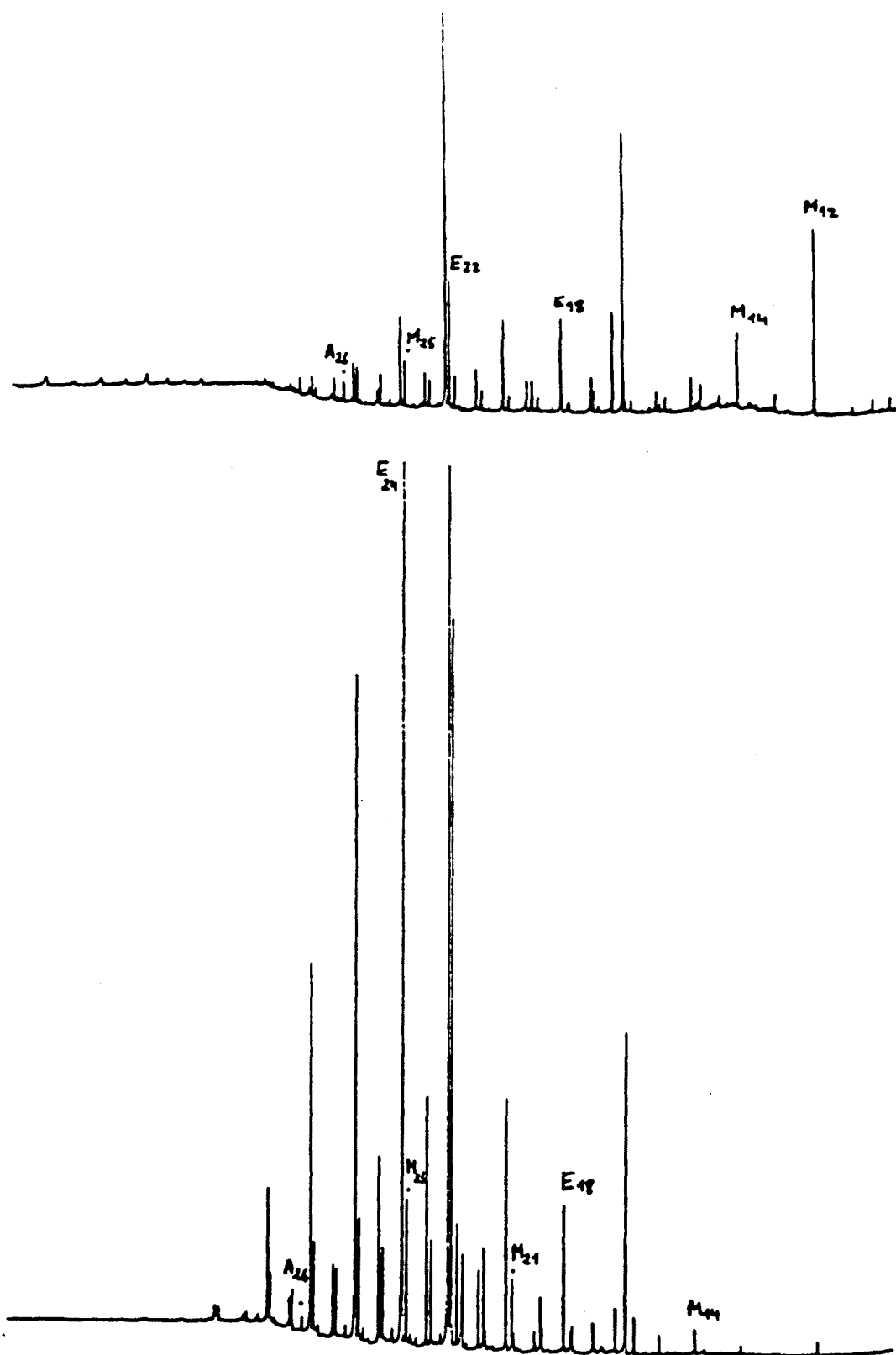


Figura 6. Cromatogrames de la quarta fracció (esters metílics, E; cetones, M, i aldèhids, A) de les mostres LM-25 (superior) i LM-48 (inferior).

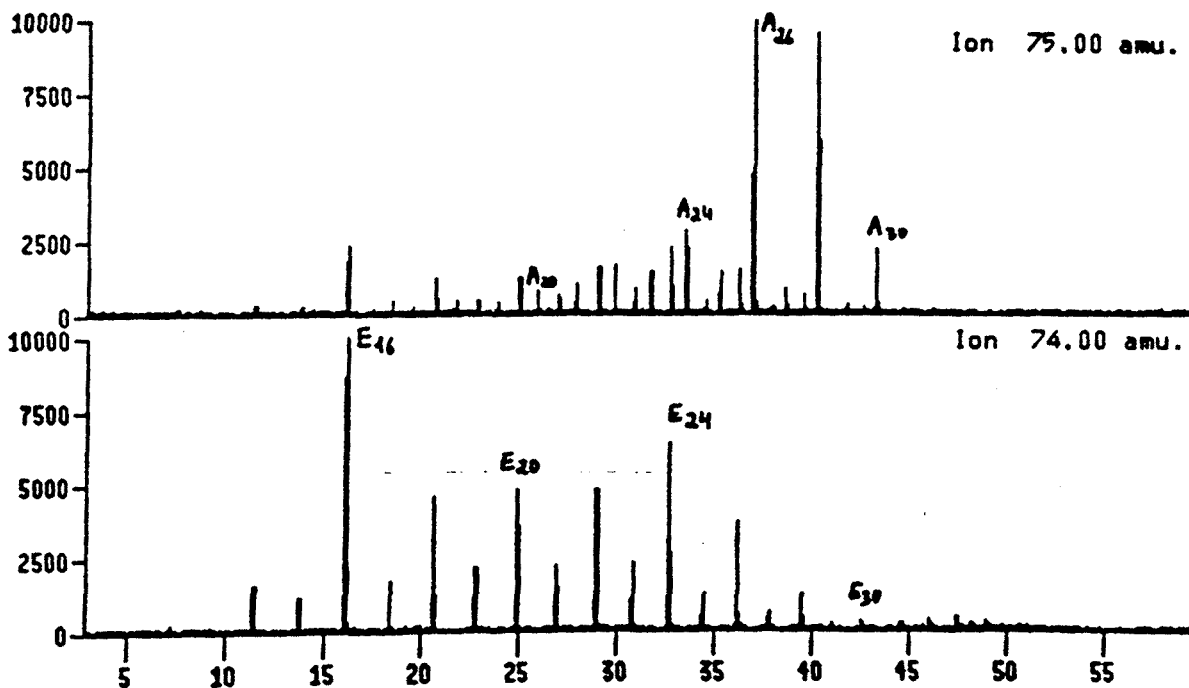
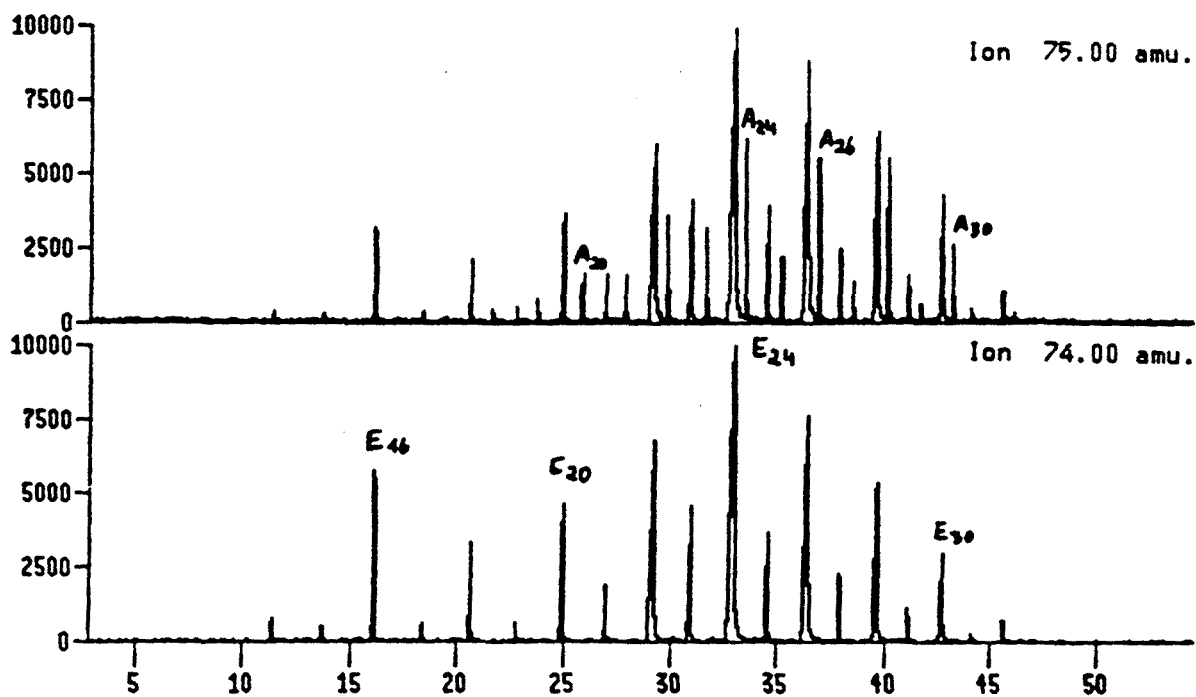


Figura 7. Fragmentogrames  $m/z$  74 i 75 corresponents als esters (E) i acetals (A) metilics respectivament, de les mostres LM-25 (sup.) i LM-48 (inf.).



Les metilcetones de les mostres estudiades comprenen distribucions d'homòlegs entre C12 i C33 amb un lleuger predomini senar i màxim relatiu a C27. Aquestes es representen a la figura 8 mitjançant el fragmentograma m/z 58. Un tret diferencial és l'abundància dels homòlegs C22 i C24 a la mostra LM-25 i la dels C12 i C14 a la mostra LM-48 (veure figura 6).

Les etilcetones tan sols apareixen de 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 C22 i a partir de l'homòleg C25 no s'observa predomini parell-senar.

A la figura 9 es mostren els cromatogrames de la fracció àcida. Als dos cromatogrames destaca l'abundància de l'hexadecanoat de metil que es troba amb una proporció similar als màxims C24 (mostra LM-25) i C26 (mostra LM-48). No obstant, en ambdues mostres són predominants els àcids carboxílics substituïts.

Els àcids dicarboxílics són majoritaris a la mostra LM-48. Donada 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 C26 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 C25-C35 hidroxiàcids centrats al mig de la cadena sense predomini parell-senar que són molt abundants i tenen un màxim a C32 (Figura 4). Els seus espectres de masses es descriuen a la figura 36 del primer capítol. Aquests compostos no es troben a la mostra LM-25.

Els  $\omega$ -hidroxiàcids són predominants a la mostra LM-25 on presenten una distribució entre C16 i C30, clar predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell i màxim a C26. Aquests compostos també es troben a LM-48 encara que, en aquest cas, les distribucions no presenten preferència parell-senar i són paral·leles a la dels àcids dicarboxílics (Figura 11, m/z 146).

En canvi, els  $(\omega-1)$ -hidroxiàcids presenten una distribució uniforme a totes les mostres. Aquesta, en ambdós casos (Figura 11, m/z 117) comprèn els homòlegs entre C24 i C34 amb predomini dels compostos de nombre parell d'àtoms de carboni.

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

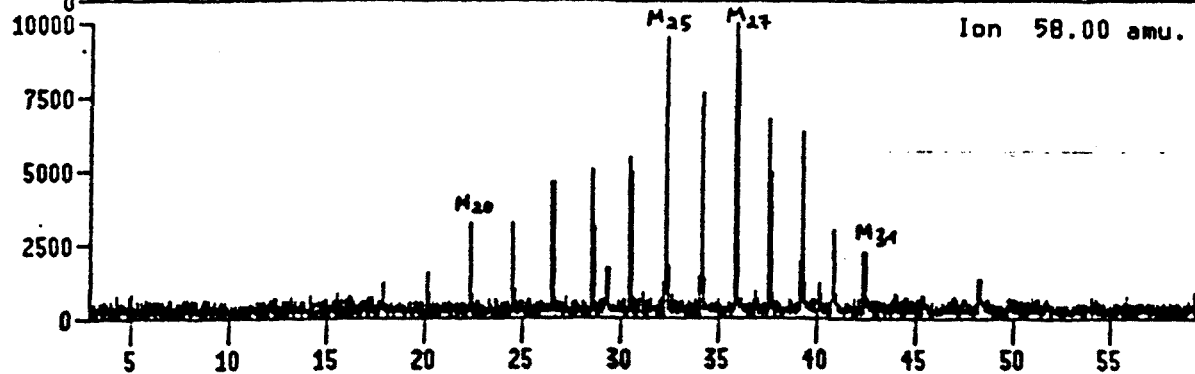
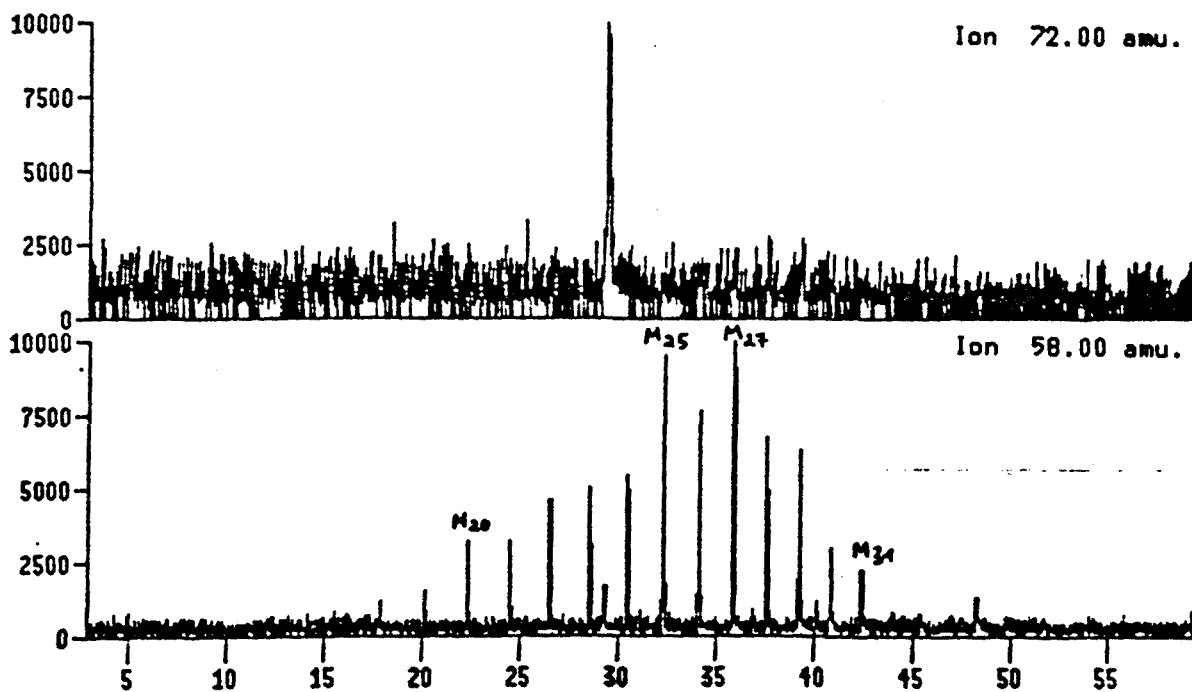
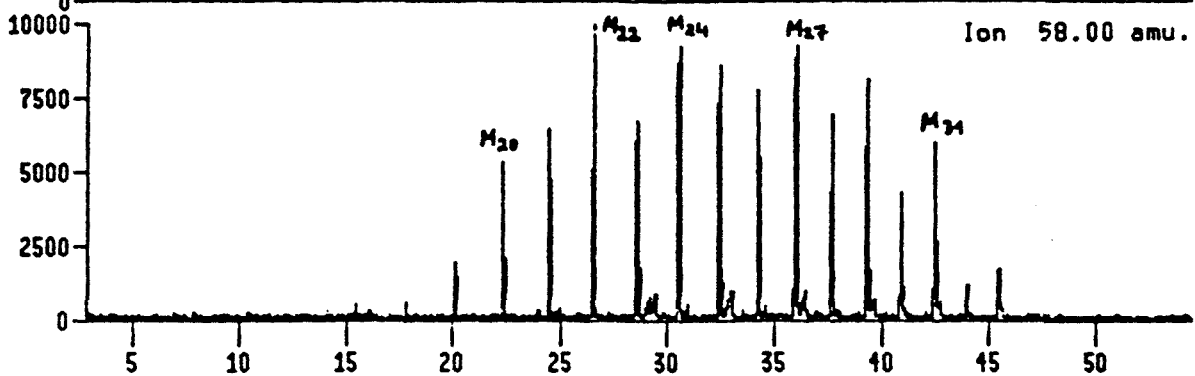
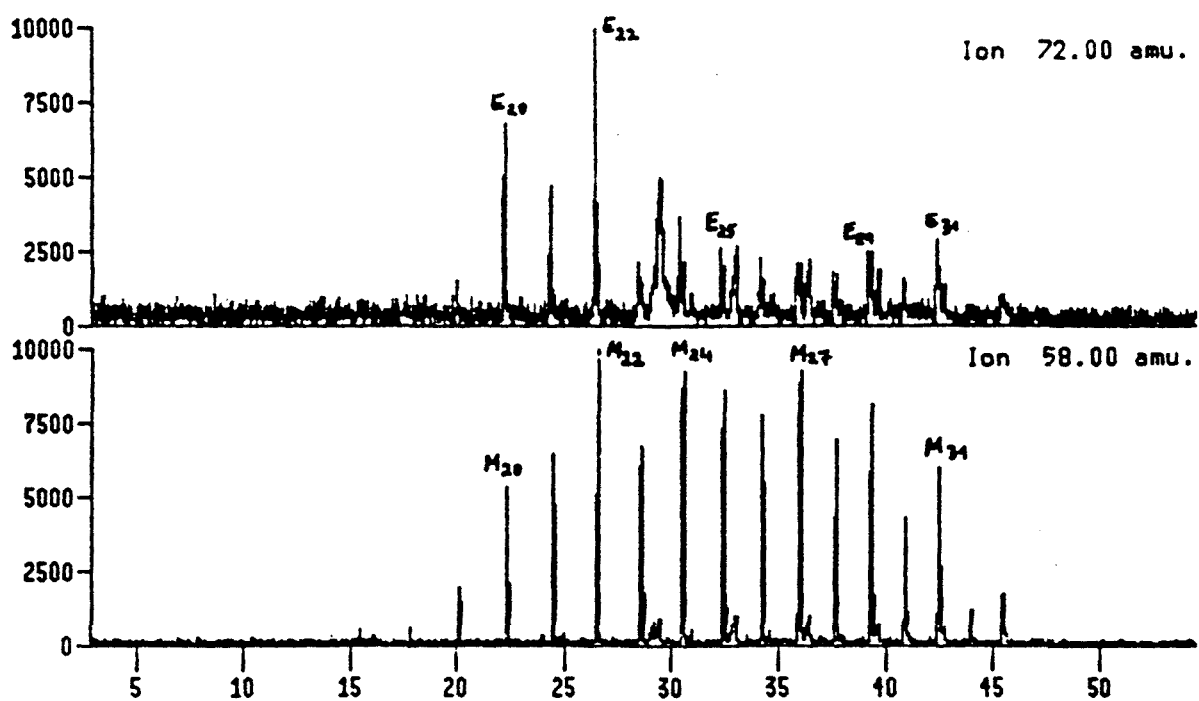


Figura 3. Fragmentogrames dels ions  $m/z$  58 i 72 corresponents respectivament a les metil (M) i etil (E) cetones de les mostres LM-25 (sup) i LM-48 (inf).

UNIVERSITAT DE BARCELONA

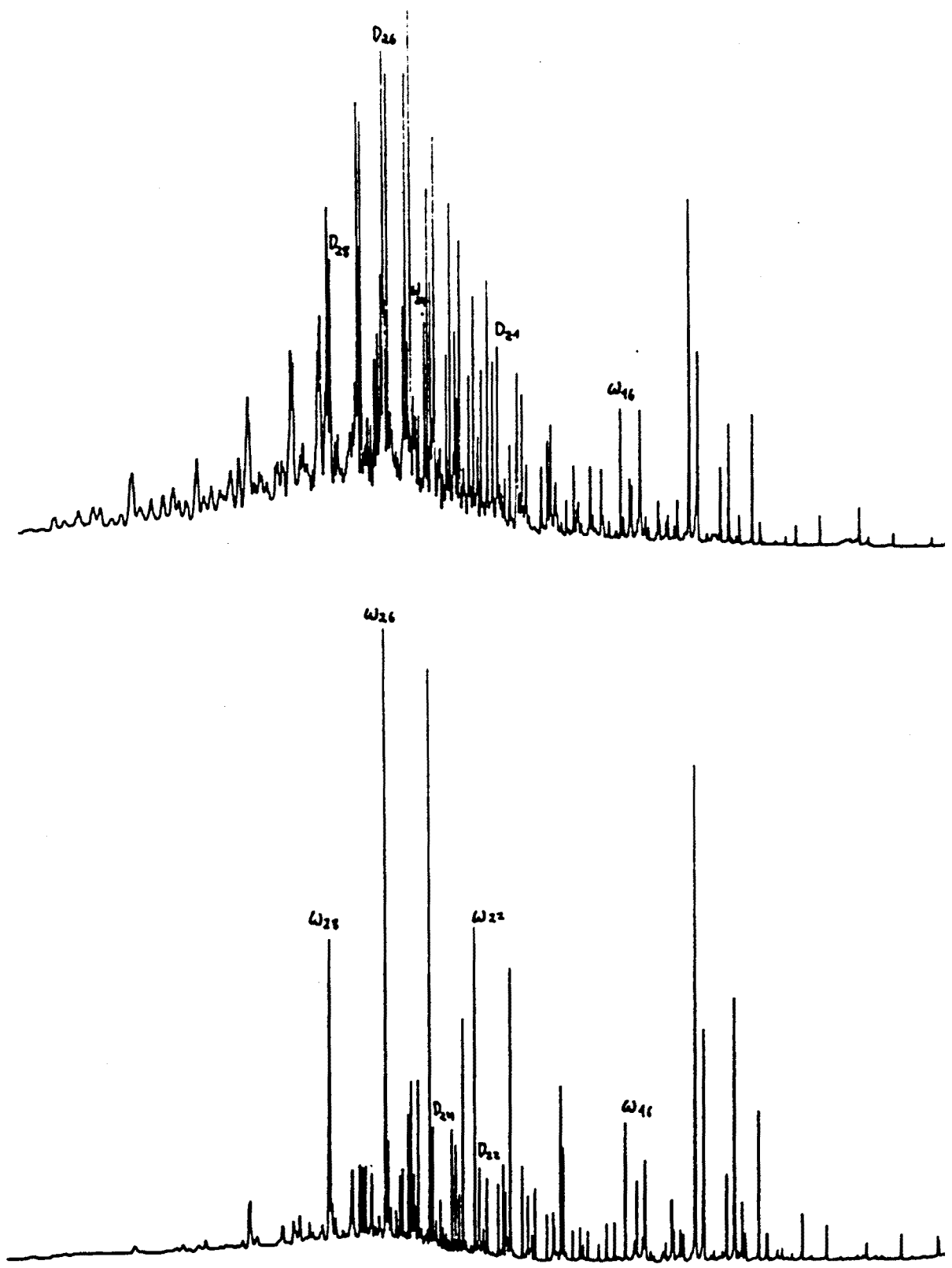


Figura 9. Cromatogrames de la fracció àcida de les mostres LM-25 (sup) i LM-48 (inf).

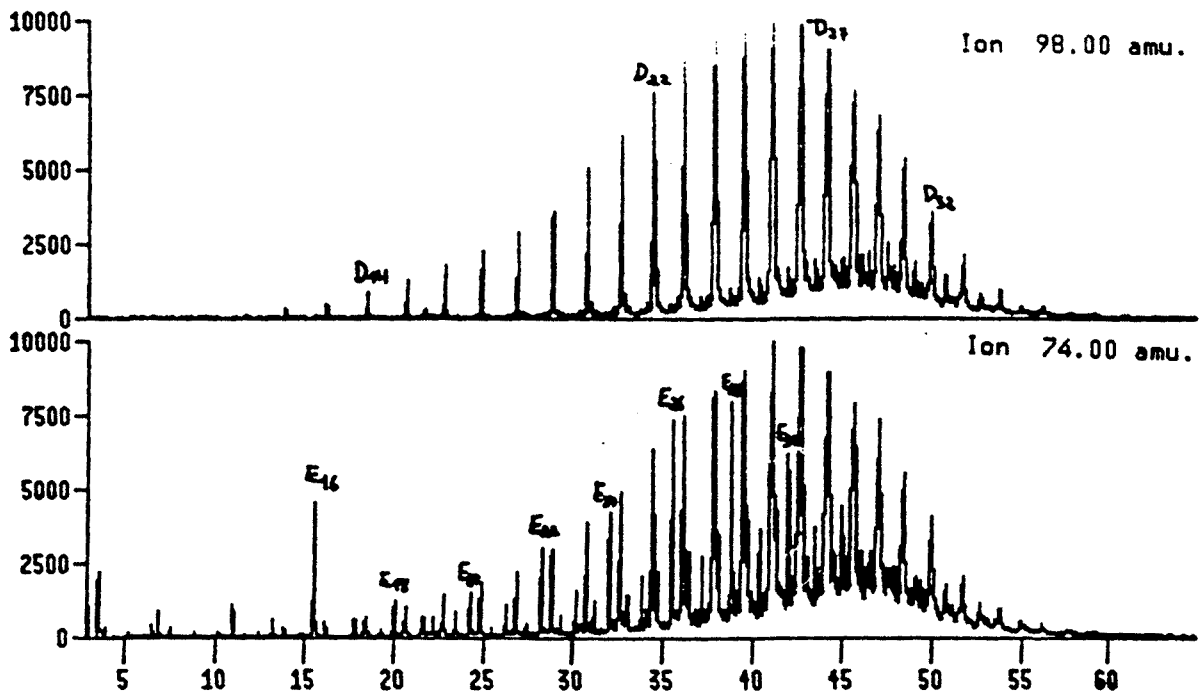


Figura 10. Fragmentogrames corresponents als esters metílics dels àcids carboxílics (E,  $m/z$  74) i dicarboxílics (D,  $m/z$  98) de la mostra LM-48.

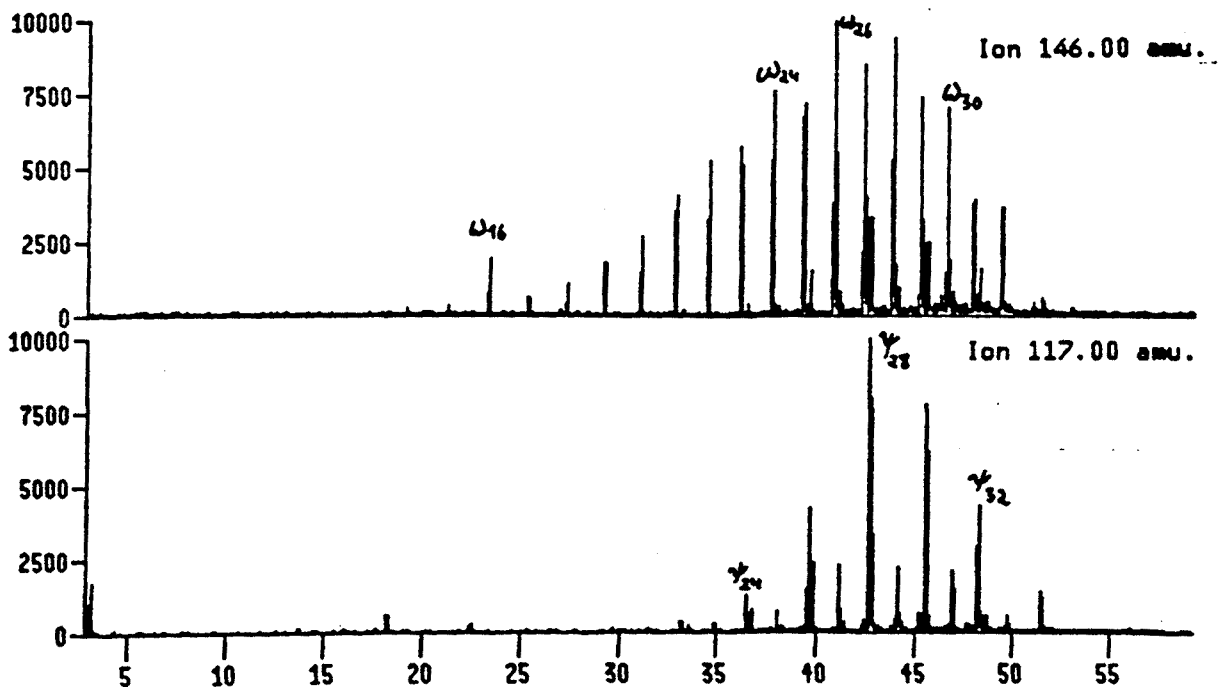


Figura 11. Fragmentogrames dels ions  $m/z$  117 i 146 de la mostra LM-43 corresponents respectivament als  $w$  i  $w-1$  ( $\gamma$ ) hidroxiàcids.

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

#### Compostos cíclics

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

## APORTS PREDOMINANTS

Tant les distribucions de *n*-alcans, amb predomini dels homòlegs C25-C33 de longitud de cadena senar (Eglinton i Hamilton, 1963), com les distribucions de *n*-alcanols (Tulloch, 1976), aldèhids (Prahl i Pinto, 1987) i àcids carboxílics (Cooper i Bray, 1963) amb predomini dels compostos C22-C30 amb nombre d'àtoms de carboni parell, indiquen la presència majoritària d'aports 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 aldèhids 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 aldèhids 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 C22 i C30 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), en concret provenen de l'oxidació de *n*-alcans o àcids carboxílics de longitud de cadena superior a C22 (Cranwell et al., 1977). Les cetones també poden reflectir aportos bacterians directes. Així les distribucions de metil i etilcetones entre C12 i C22 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, també s'han trobat en medis lacustres (Robinson et al., 1985). Probablement són indicatius d'aports de cianobacteris (ten Haven, 1986), encara que l'origen encara no està resolt del tot. En qualsevol cas, aquests i els cetoalcohols (els seus productes d'oxidació) cal considerar-los característics d'ambients òxics.

Els àcids dicarboxílics poden estar associats a aportos terrestres o microbians. A la mostra LM-48, el paral·lelisme que presenten amb la distribució de *w*-hidroxiàcids i l'absència de predomini parell-senar són característics d'un origen bacterià lligat al procés de retreballament d'aports 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  $\omega$ -hidroxiàcids de predomini parell podria tenir un altre origen, probablement algal (Boon et al., 1977) o relacionat amb briòfits (Karunen i Ekman, 1982).

La distribució amb predomini parell dels  $\omega$ -1 hidroxiàcids pot correspondre a diversos orígens: fongs (<C20, Kester i Foster, 1963) o cianobacteris (>C24, Matsumoto et al., 1987). 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 s'han identificat 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-dihidroxiocetadecanoic que provenen de la cutina i suberina. No obstant això els homòlegs de cadena superior a C25 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 dels aportats microbians a les mostres estudiades, els hidroxiàcids centrats al mig de la cadena probablement indiquin un aport bacterià específic.

## AMBIENT DEPOSICIONAL

Totes les transformacions bacterianes descrites anteriorment impliquen la introducció d'oxigen als compostos lipídics que sedimentaren, i per tant condicions de sedimentació òxiques. En aquest sentit, malgrat la petita quantitat d'hidrocarburs isoprenoides trobats en aquests sediments, és possible 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, 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 el que, 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). Donat el predomini de compostos indicadors d'aports 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-alcansols, els quals donen lloc als aldèhids per  $\alpha$ -oxidació, que posteriorment poden ser oxidats a àcids monocarboxílics. Paral·lelament les metilcetones són produïdes per  $\beta$ -oxidació dels alcans (Fredericks, 1967; Allen et al., 1971; Forney i Markovetz, 1968). Això és resumit a l'esquema que es presenta a la figura 12.

Per altra banda, en presència d'oxigen els àcids grassos poden ser hidroxilats en diverses posicions (Miura i Fulco, 1975). Posteriorment els  $\omega$ -hidroxiàcids poden ésser oxidats a àcids dicarboxílics, i aquests a hidroxi o ceto àcids funcionalitzats al mig de la cadena hidrocarbonada (veure també esquema de la figura 12).

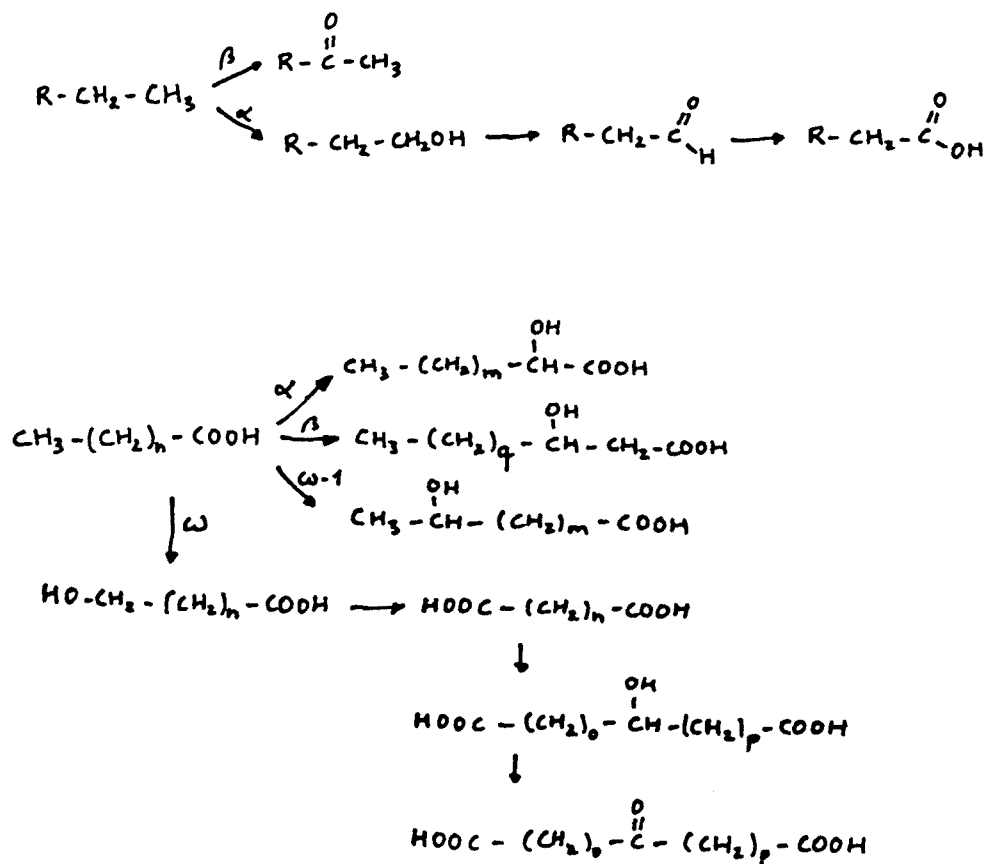
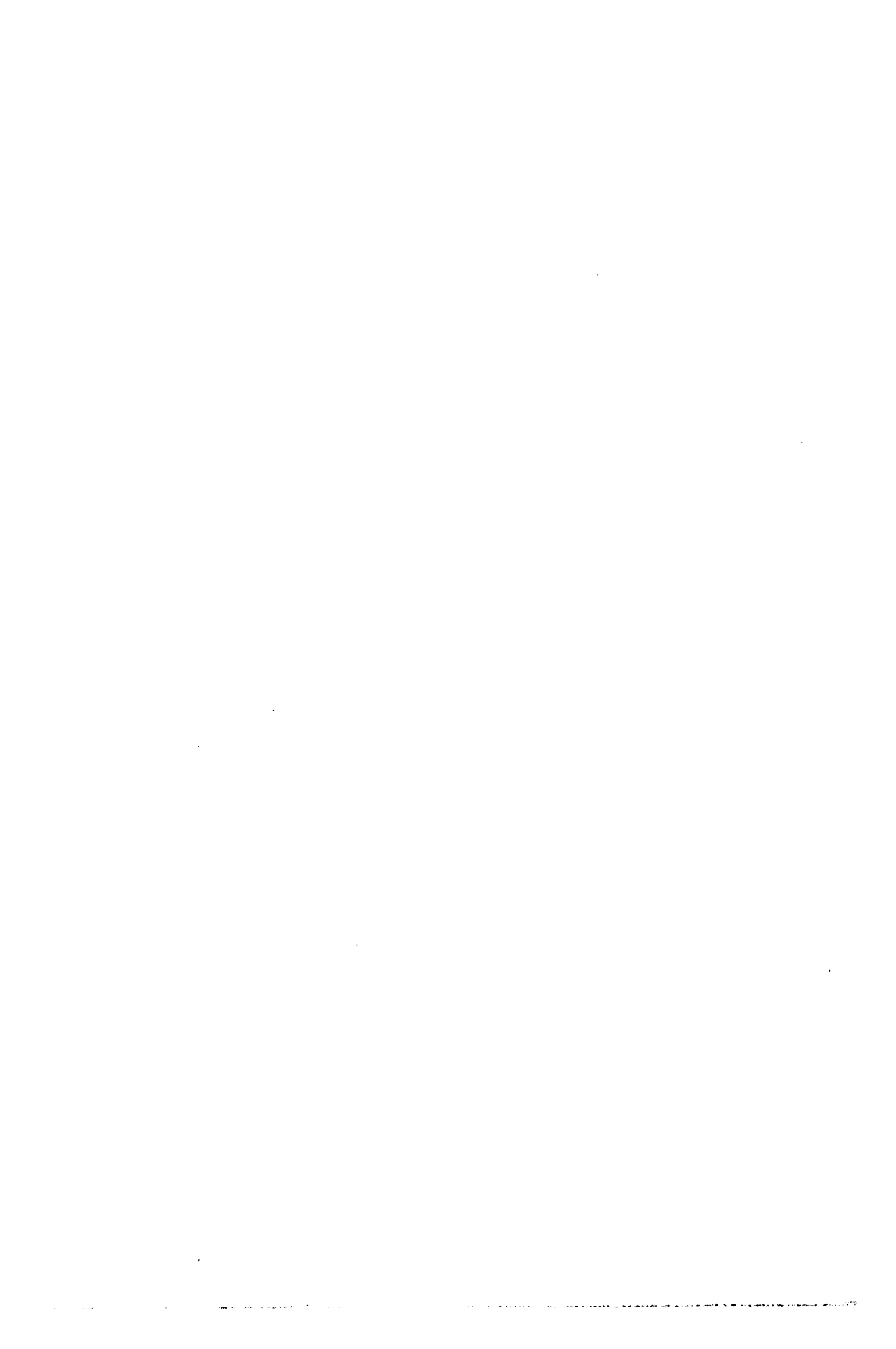


Figura 12. Processos d'oxidació bacteriana d'alcans i àcids.

CONCA DE CAMPINS



## SITUACIÓ GEOLÒGICA

La seqüència lacustre de Campins, està situada a l'extrem NE de la Fossa del Vallès (Figura 1) i té el seu origen en una conca Oligocènica (Estampià), 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 kilòmetres quadrats. La seva àrea font estava 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, formada per sorres arcòssiques de 40 a 400 m de gruix, amb un origen al·luvial. La unitat intermèdia, està formada per una part inferior d'uns 20 m de gruix constituïda fonamentalment per gresos, argiles i calcàries, la qual s'associa a una fase lacustre poc profunda d'aigües dolces. Sobre d'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 està formada per gresos i conglomerats, d'origen detrític, que se suposa es dipositaren en un medi lacustre d'aigües somes.

A la present tesi s'ha estudiat 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 està formada per una alternança de calcàries i lutites, les quals en ocasions tenen un elevat nivell de matèria orgànica (pissarres bituminoses). Les mostres analitzades són C 01 i C 02 (veure columna estratigràfica a la figura 2). Pel que fa a la seva litologia una part correspon a minerals d'argila, mentre que la resta, fins a un 50%, correspon a dolomies. La seva composició elemental (Taula 1) presenta uns valors 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

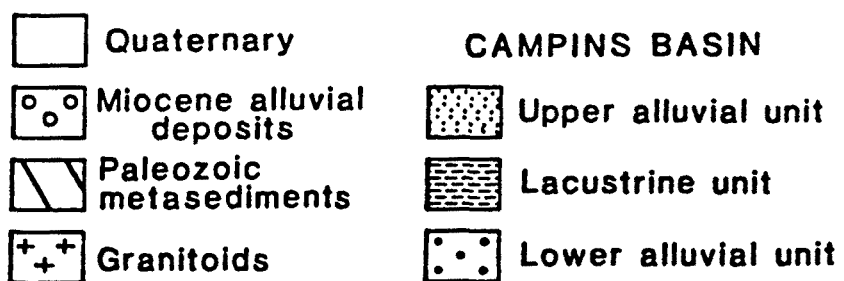
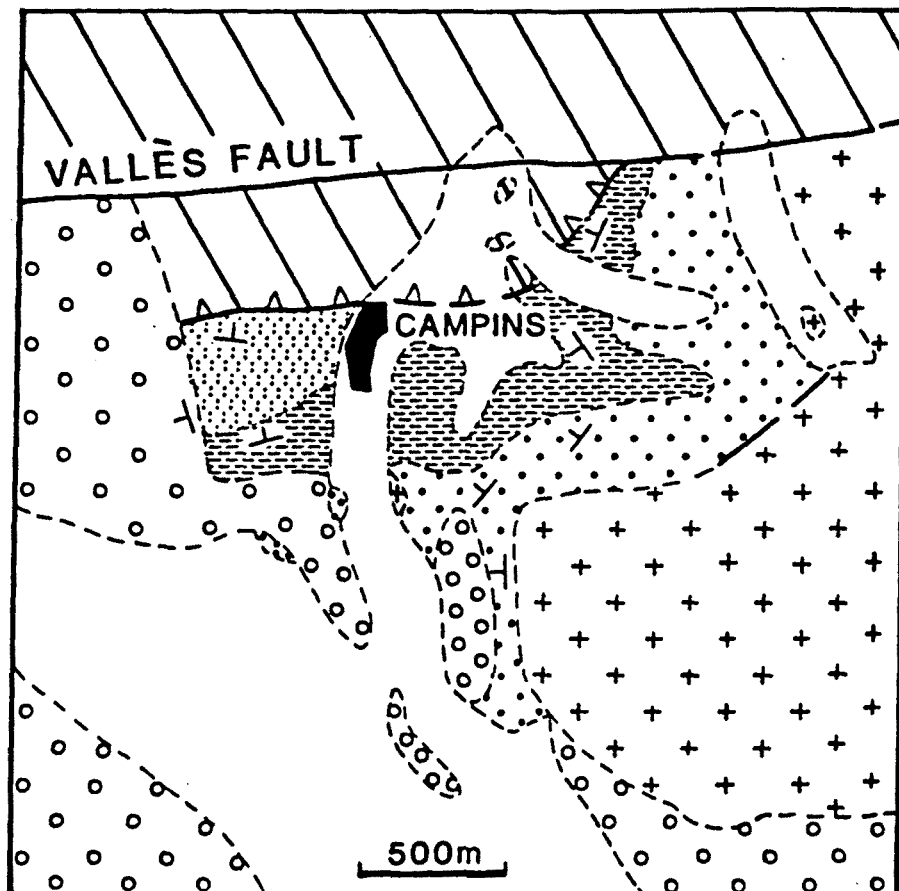


Figura 1. Situació geològica de la conca de Campins (extret d'Anadón et al., 1989).

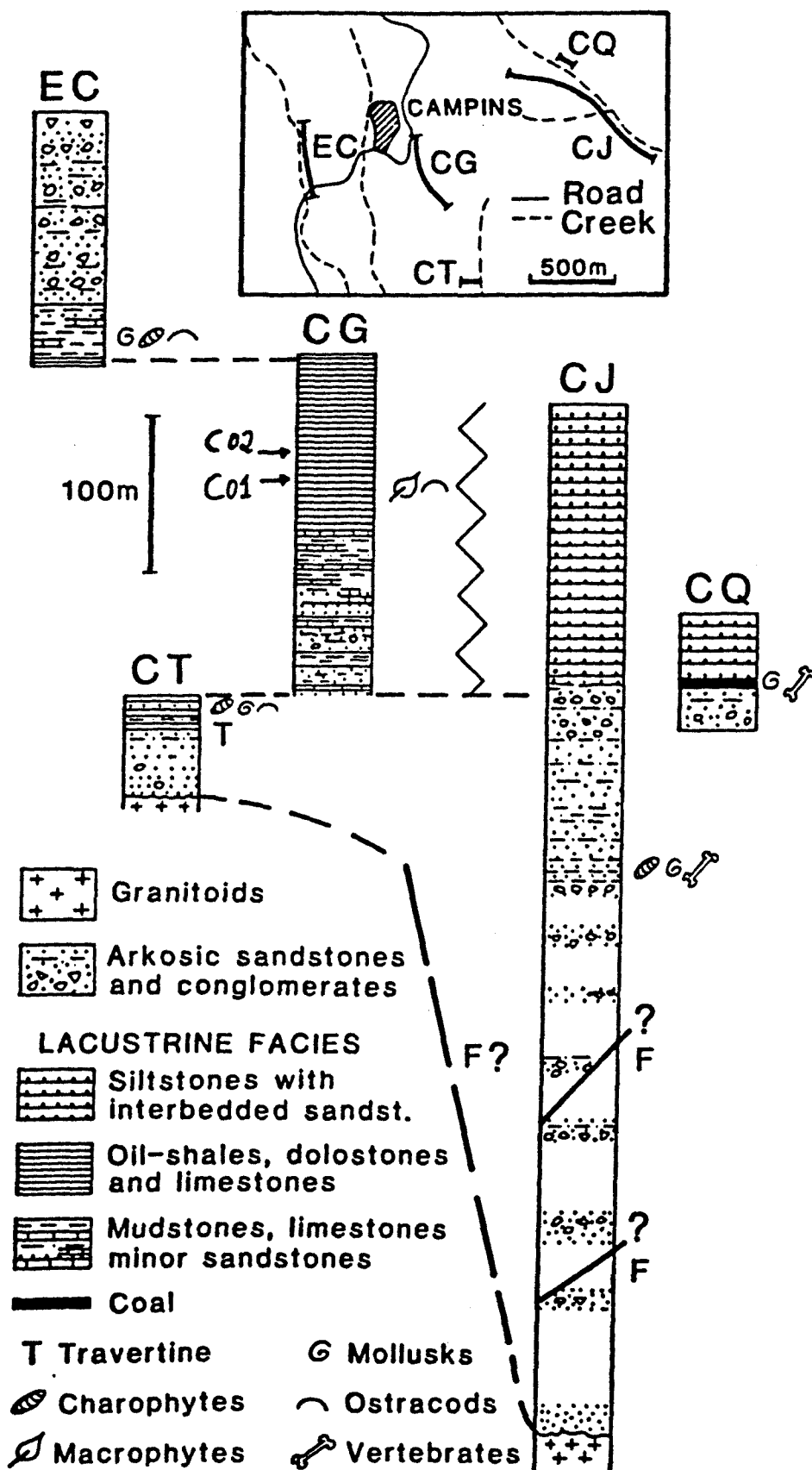


Figura 2. Columna estratigràfica i situació dins d'aquesta de les dues mostres estudiades (extret d'Anadón et al., 1989).

El llac fou eutròfic i meromíctic, amb una estratificació permanent de les aigües. Així l'hipolimnion 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 framboidal (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 filamentosos, 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 aportos subordinats d'algues i bacteris (Anadón et al., 1988). La discrepància d'aquests resultats és palesa; per això l'anàlisi de la composició lipídica ofereix un gran interès per tal d'aclarir quins són els aportos predominants a la conca de Campins.

## ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ LIPÍDICA

### Compostos acíclics.

Compostos hidrocarbonats. S'han identificat els alcans de 13 a 33 àtoms de carboni, amb predomini dels compostos de longitud de cadena senar (veure figura 3). No obstant, entre els homòlegs inferiors predominen els *n*-alcans de nombre parell d'àtoms de carboni, primordialment C14 i C16. La relació pristà/fità és molt baixa, 0.077 i 0.136, i la concentració d'alcans és de 73 i 130 µg/g per les mostres C 01 i C 02, respectivament. L'homòleg més abundant és el C23 a la mostra C 01 i el C27 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 (veure figura 4).

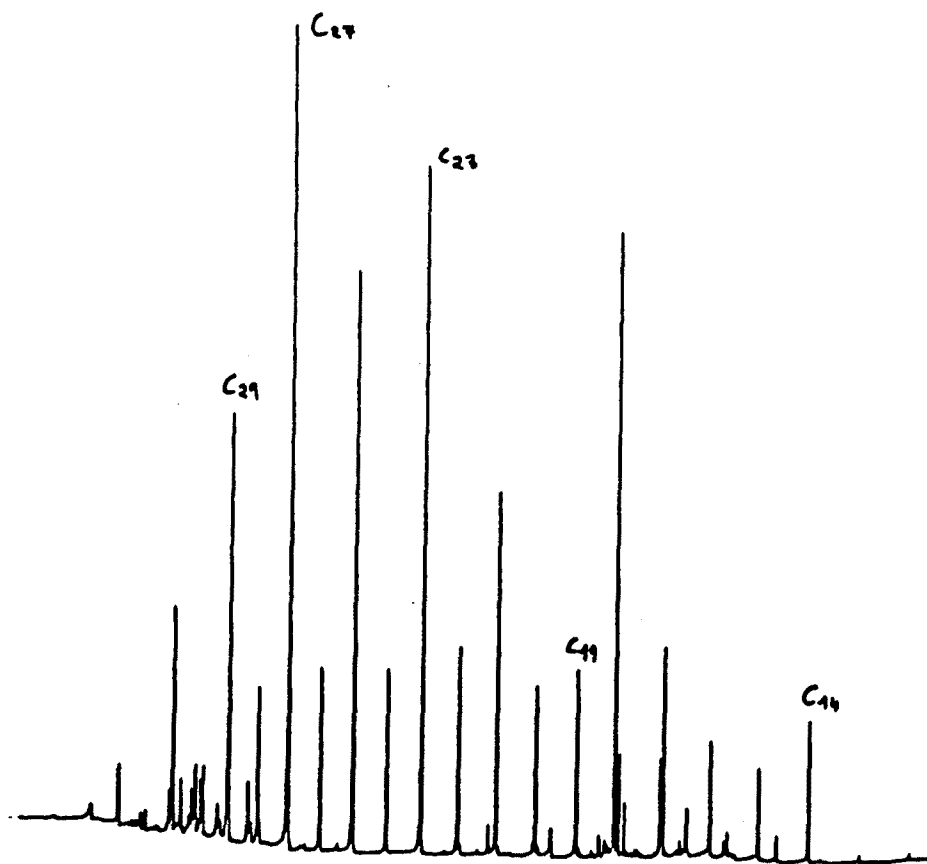
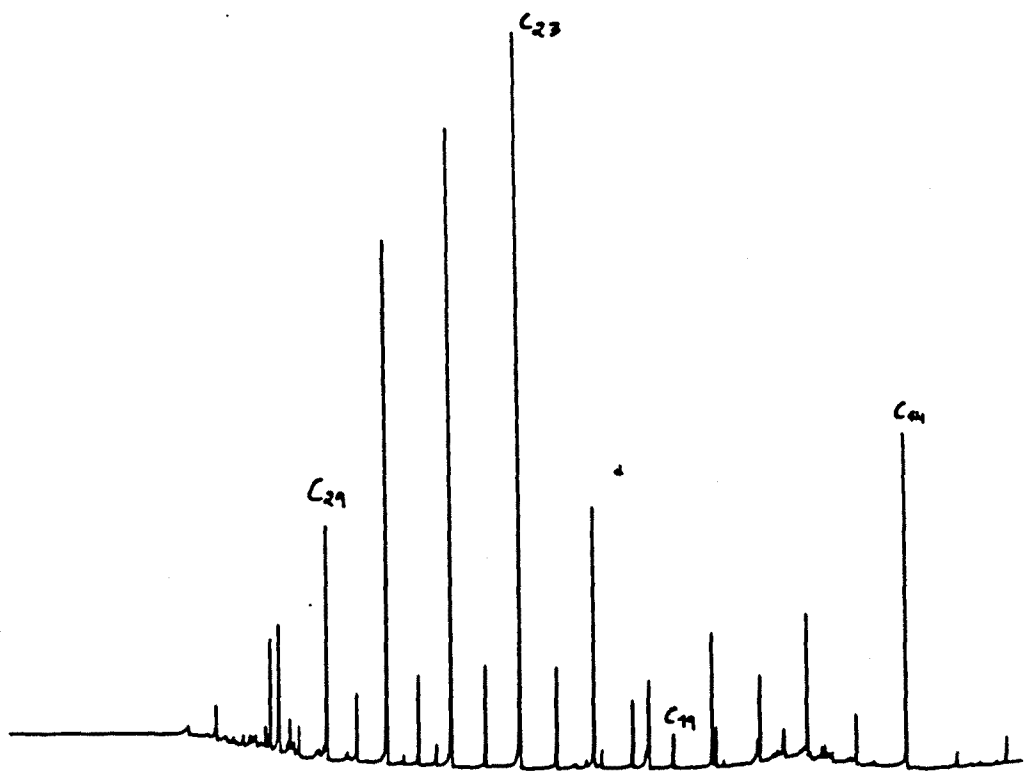


Figura 3. Cromatogrames corresponents als hidrocarburs alifàtics de les mostres C 01 (part superior) i C 02 (part inferior) de la conca de Campins.



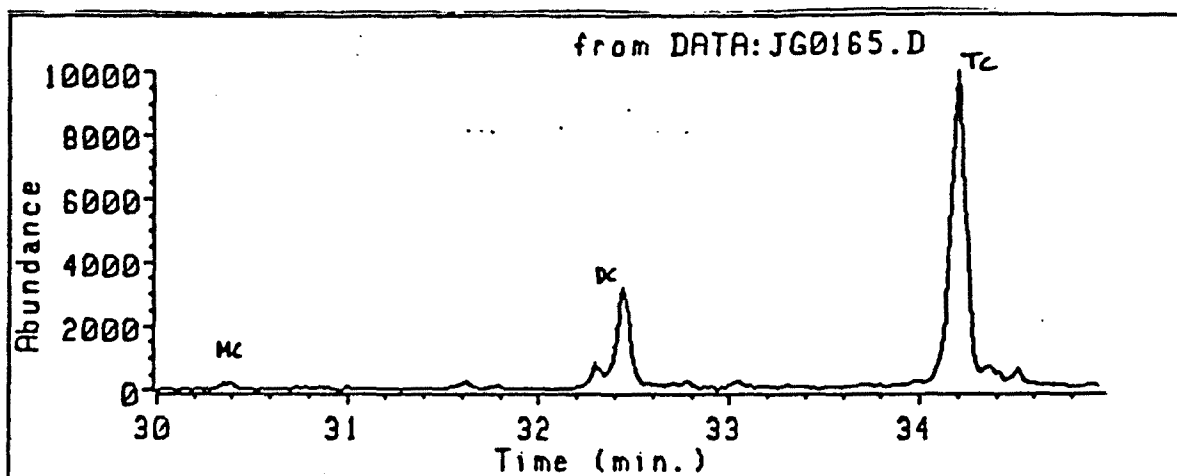


Figura 4. Fragmentograma corresponent als cromans de la mostra C 01. Monometil (MC), dimetil (DC) i trimetil (TC) 2-metil-4,8,12-trimetiltridecilcromans.

Els alcohols trobats en aquestes mostres (figura 5) presenten una gran complexitat. La seva 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-alcanols.

Els 1-alcanols identificats comprenen una mescla d'homòlegs entre el C16 i el C32, amb predomini parell i màxim a C20. També s'han identificat distribucions de 2-alcanols en proporció tan abundant com els 1-alcanols. Entre aquests predominen els homòlegs de longitud de cadena 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, no obstant, 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 aldèhids, 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 les dues mostres apareixen quantitats importants de fitanal.

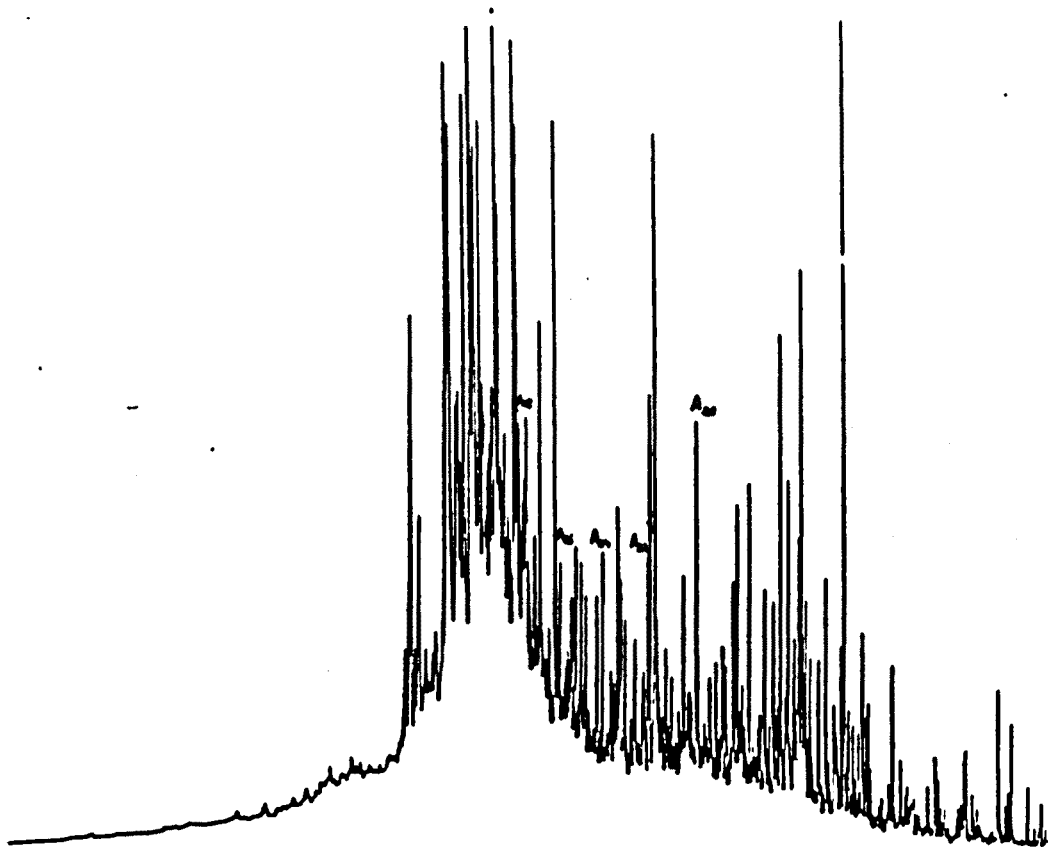
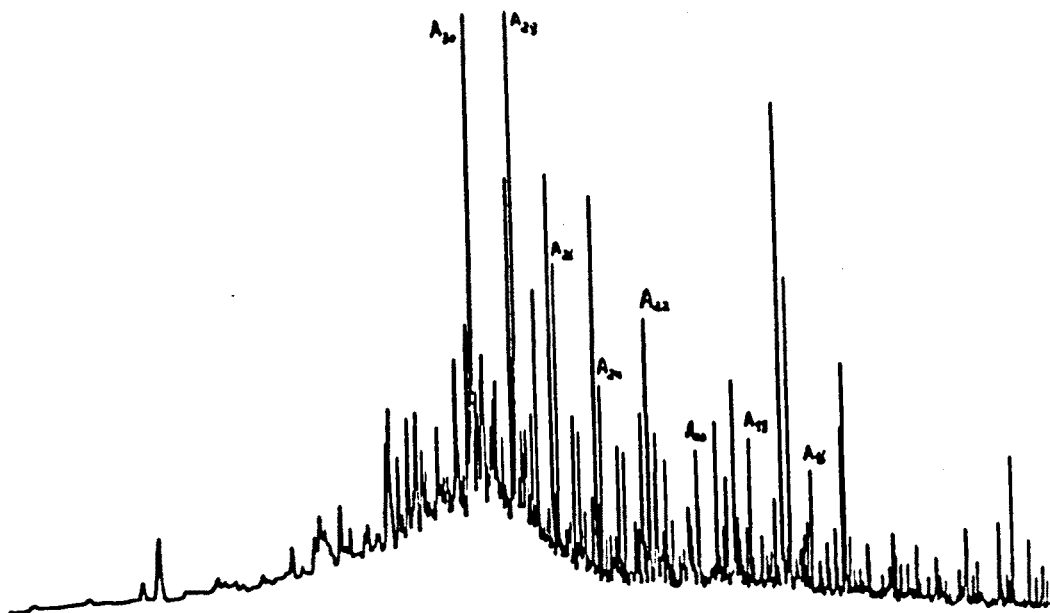


Figura 5. Cromatogrames corresponents als alcohols de la conca de Campins. C 01 (superior), C 02 (inferior).

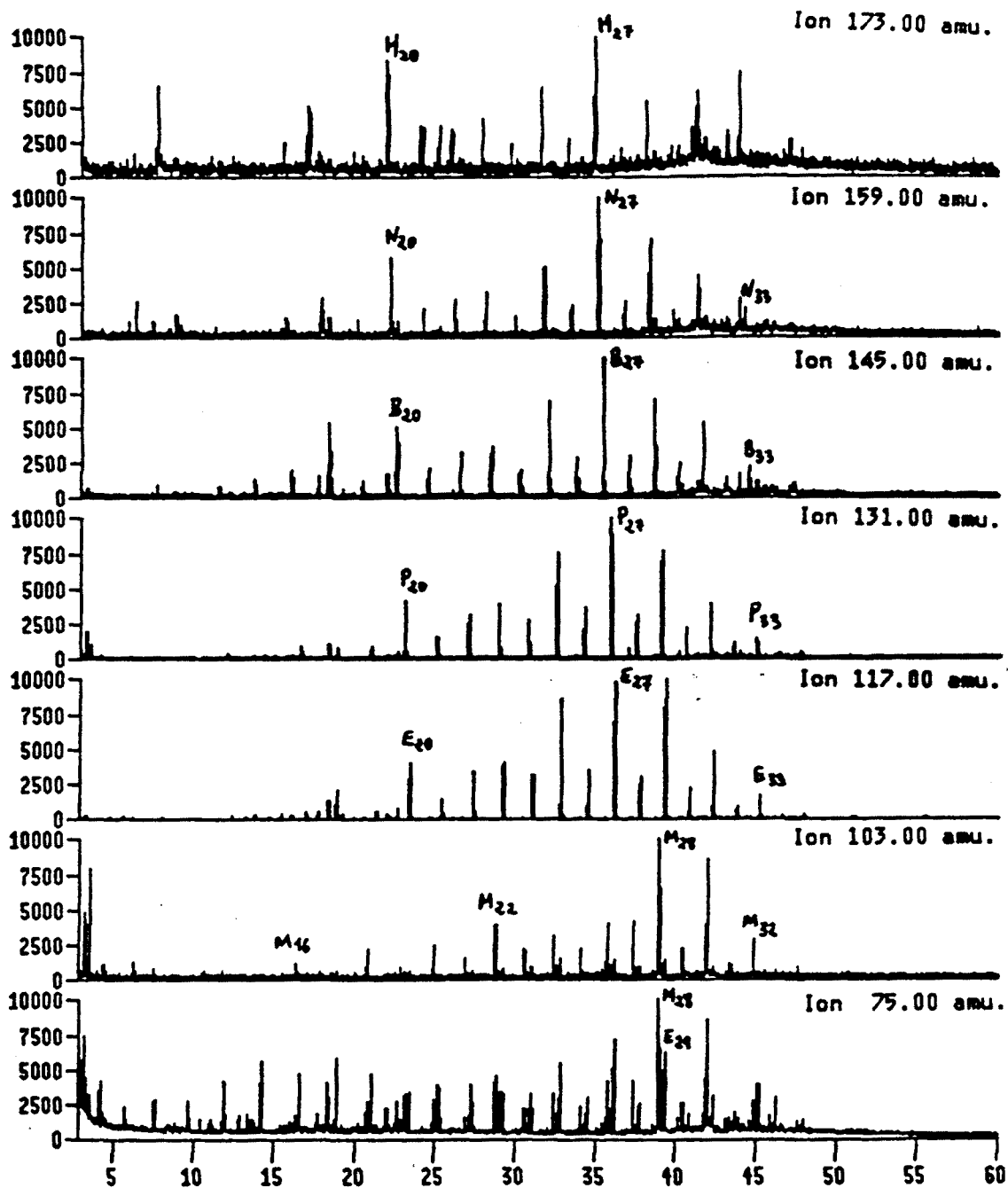


Figura 6. Fragmentogrames corresponents a les mostres C 01 (primer) i C 02 (segon), mostrant el perfil dels 1-alcanols (M) i dels diferents alcohols secundaris (hidroxils en posició 2 (E), 3 (P), 4 (B), 5 (N) i 6 (H), que corresponen als ions  $m/z$  103, 117, 131, 145, 159 i 173 respectivament; amb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

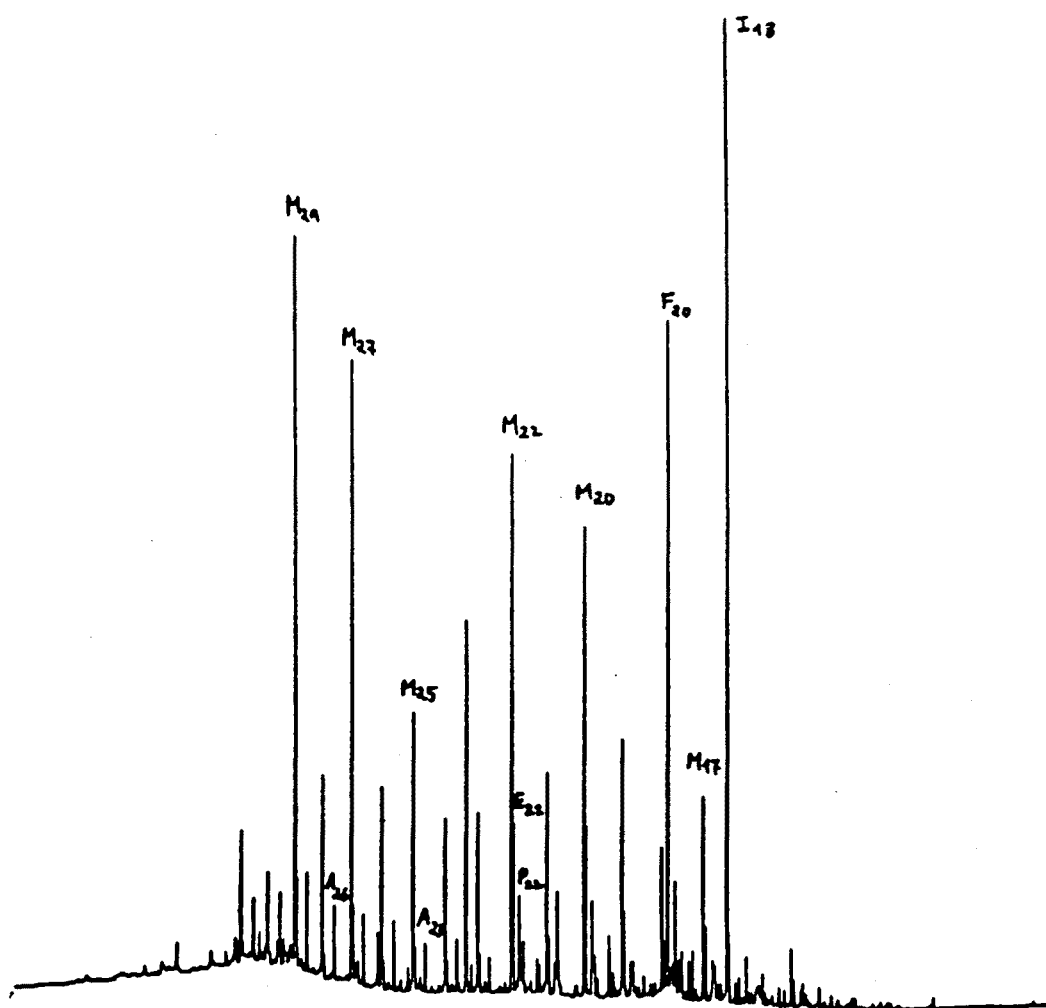
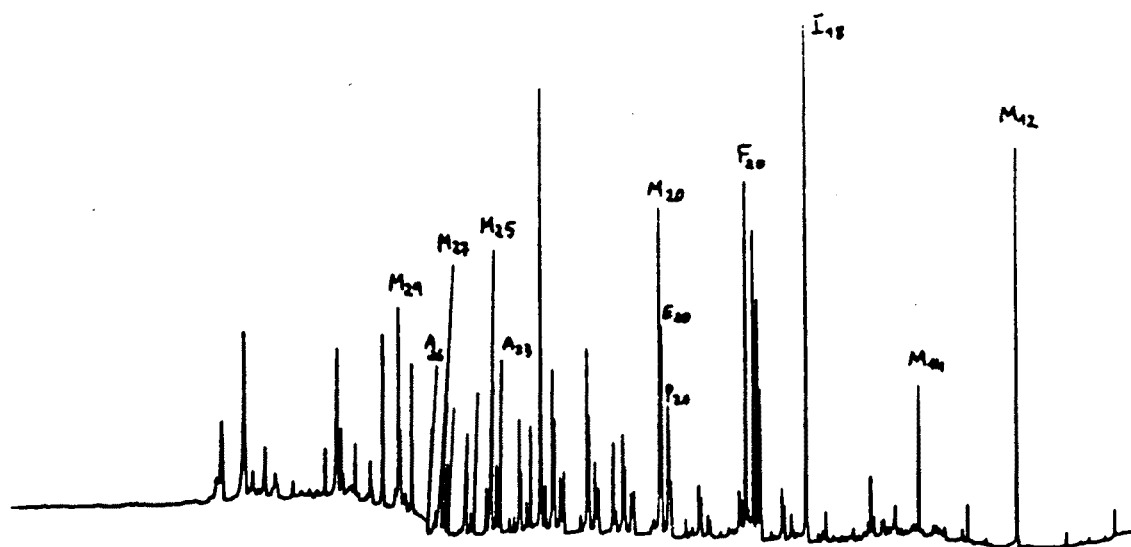


Figura 7. Cromatogrames de la quarta fracció de C 01 (superior) i C 02 (inferior) (M, metilcetones; E, etilcetones; P, propilcetones; A, aldèhids; F, fitanal; I, 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona).

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 màxim 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, les metilcetones C20 i C22 també són abundants. A més d'aquestes també es troba la 2,6,10-trimetil-2-pentadecanona 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 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 C14 a C32 i mostren un predomini dels compostos de longitud de cadena parell. A la mostra C 01 es troben els màxims a C24 i C28, mentre que a la mostra C 02 el màxim és a C24. A les dues mostres s'han identificat quantitats importants d'àcid fitanoic. A més d'aquests també es troben distribucions d'àcids dicarboxílics entre C20 i C30 sense quasi predomini i màxim a C28. 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 s'han trobat quantitats petites d'algun àcid dicarboxílic amb un grup carbonil a les posicions centrals.

En ambdues mostres els hidroxidàcids que s'han trobat en major abundància són els  $\omega$ -hidroxidàcids. Les seves distribucions presenten predomini parell entre C26 i C30 amb un màxim molt destacat a C28. A més d'aquests, també s'han trobat els  $\omega-1$  hidroxidàcids, en mescles dins del rang C26-C32 i màxim a C28. Aquests es representen a la figura 11 mitjançant els fragmentogrames corresponents a la mostra C 02 que són semblants als de la mostra C01. Amb el trencament  $m/z$  132 es destaca la distribució dels àcids monocarboxílics i a  $m/z$  117 la dels mateixos àcids trimetilsilil derivats, junt amb els  $\omega-1$  hidroxidàcids. Finalment, també s'han identificat hidroxidàcids centrats al mig de la cadena. En aquest cas es tracta de distribucions d'homòlegs de C29 a C33 i màxim al 15-hidroxitriacontanoat de metil.

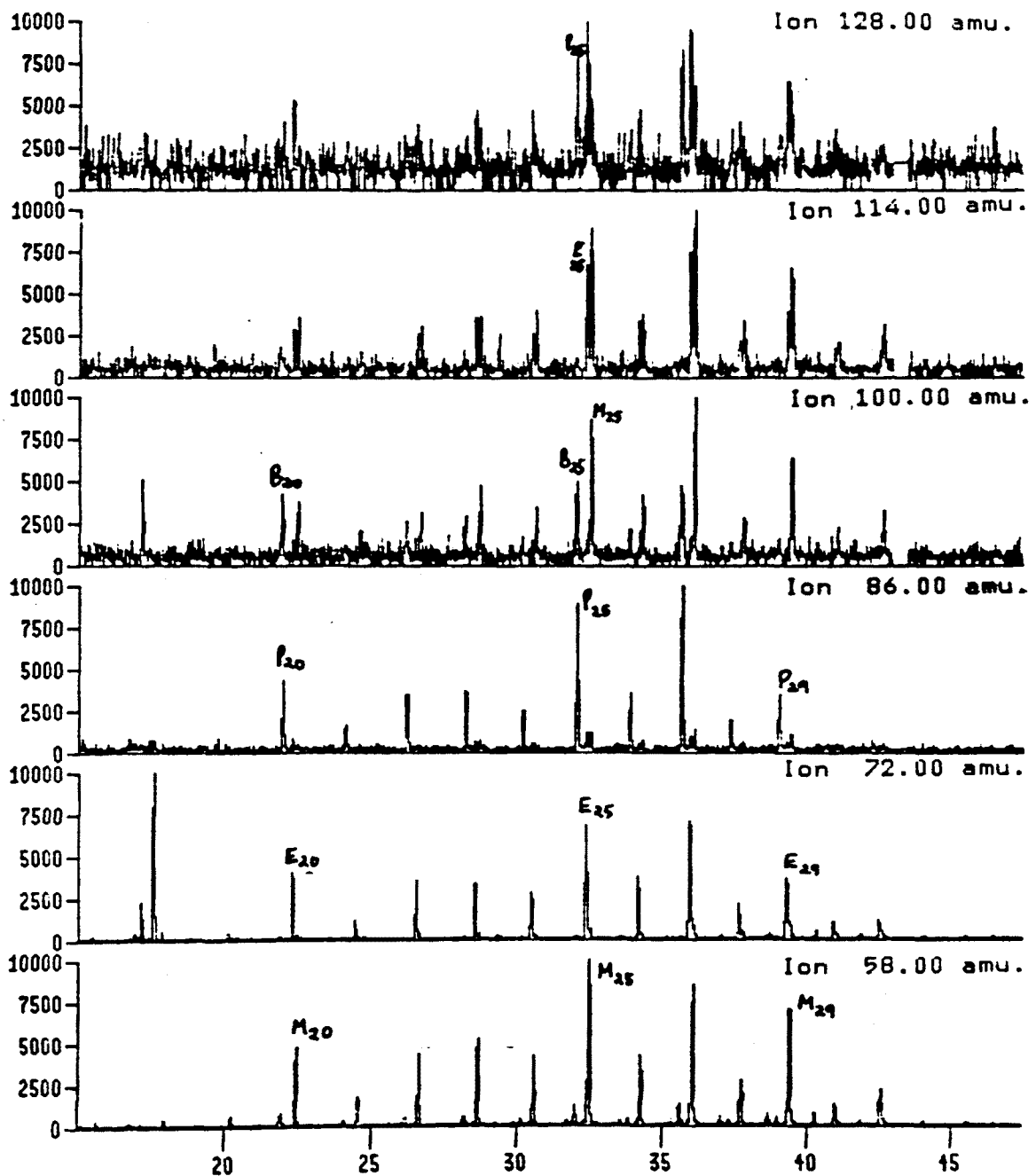


Figura 8. Fragmentogrames corresponents a les hexil (H, m/z 128), pentil (N, m/z 114), butil (B, m/z 100), propil (P, m/z 86), etil (E, m/z 72) i metil (M, m/z 58) cetones de C 01.

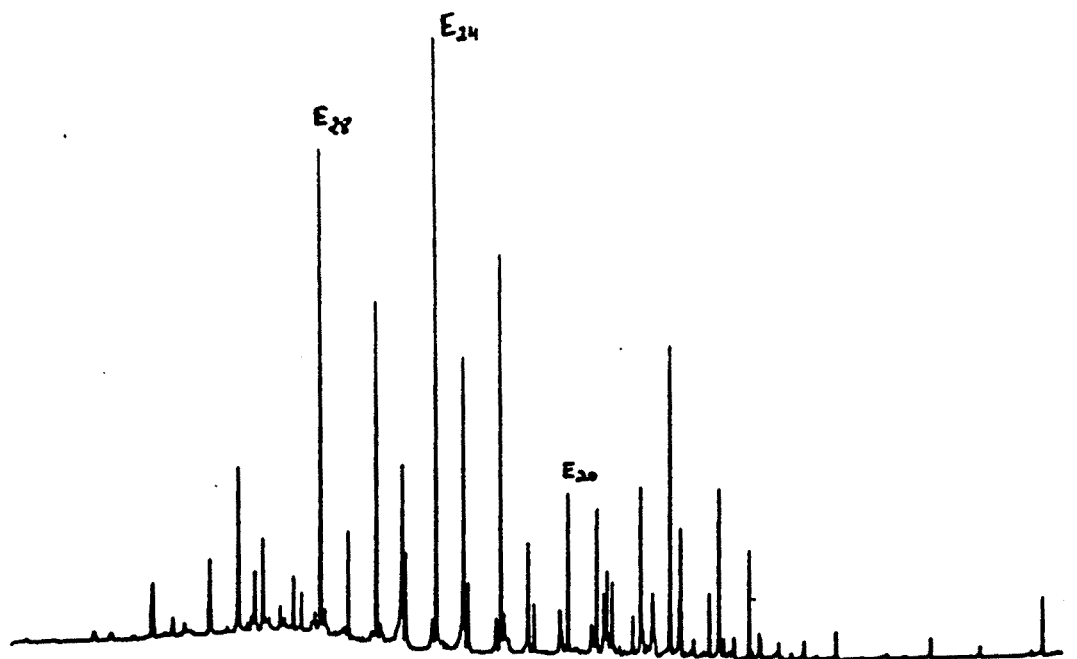
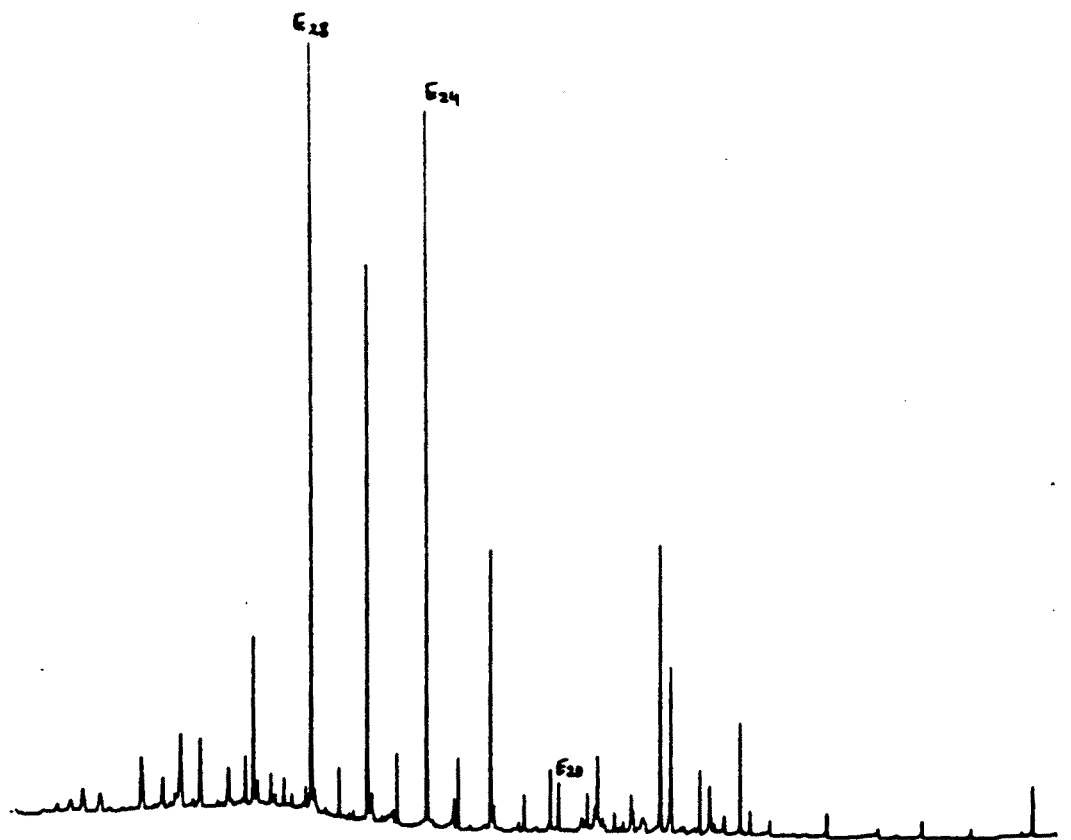


Figura 9. Cromatogrames corresponents a les fraccions àcides (com a derivats ester metilics) de les mostres de Campins C 01 (superior) i C 02 (inferior).

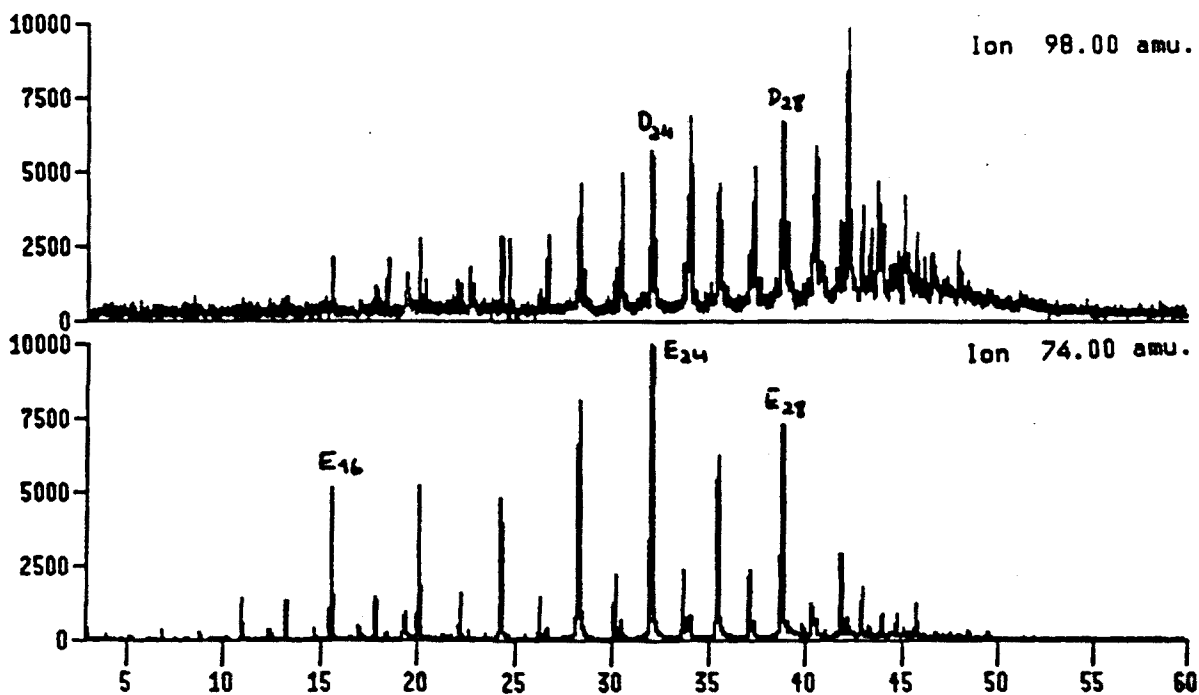


Figura 10. Fragmentogrames dels ions  $m/z$  74 i 98 que representen els àcids mono (E) i di (D) carboxílics de la mostra C 01.

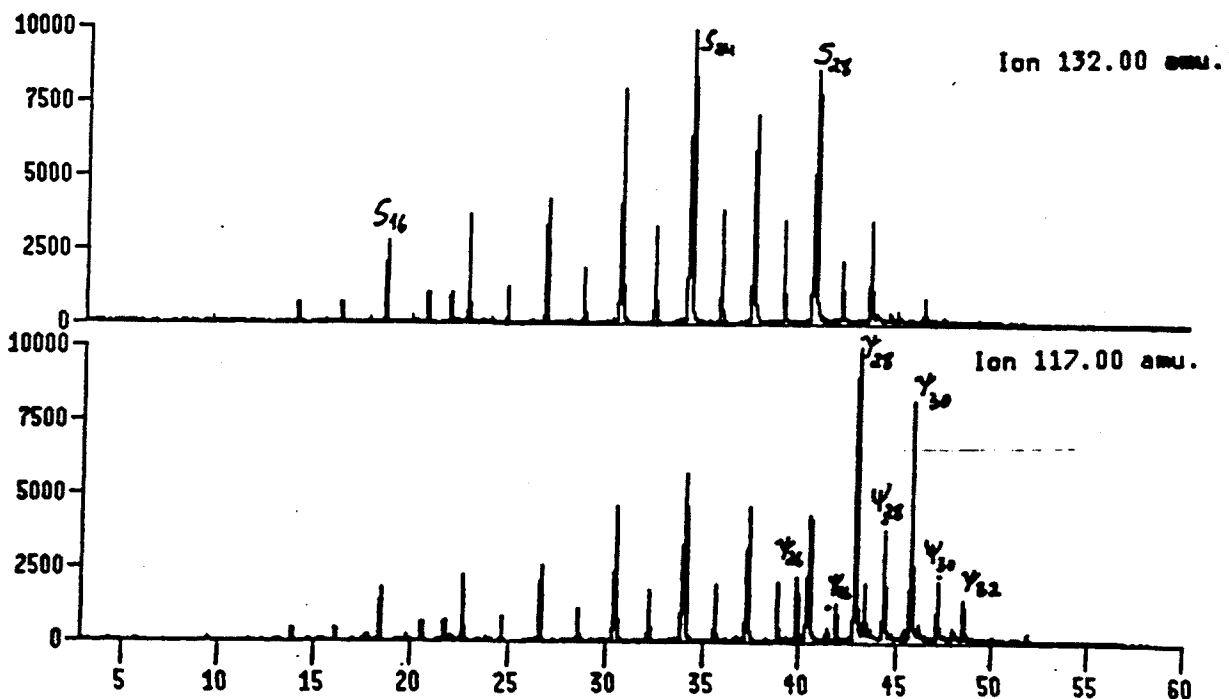


Figura 11. Fragmentogrames de la mostra C01 corresponents als ions  $m/z$  132 i 117 representatius dels àcids no substituïts (S) i ( $\omega$ -1) hidroxiaïcids trimetilsilil derivats en la funció hidroxil ( $\gamma$ ) i en la hidroxil i carboxil ( $\gamma$ ).



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

Els compostos més abundants són els *n*-alquiltiolans, que es troben en distribucions de C15 a C35 àtoms de carboni amb predomini dels de nombre parell i màxim a C28. 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 C18, mentre que a partir de l'homòleg C22 hi ha un lleuger predomini senar i màxim destacat a C27. Pels butiltiolans hi ha un màxim als homòlegs C17 i C18, mentre que a partir de l'homòleg C22 hi ha un lleuger predomini senar i màxim destacat a C27. A més dels tiolans lineals destaca la presència de tiolans isoprenoides. Els majoritaris són els homòlegs C20, els quals es representen al fragmentograma (m/z 312) de la figura 14. El majoritari és el 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiolà (XXXIVa), que es troba en forma dels seus dos isòmers *cis* i *trans*. També s'ha identificat l'isòmer 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiolà (XXXIVb) i tres dels estereoisòmers del 3-(4,8,12-trimetiltridecil)tiolà (XXXIVc).

Els alquiltiofens identificats es mostren a la figura 13, en el fragmentograma m/z 97 es destaquen els 2-alquiltiofens que segueixen un perfil semblant a la distribució dels 2-alquiltiolans. És a dir, una distribució bimodal amb màxims als homòlegs C17 i C28. Entre els 2-metil-5-alquiltiofens (m/z 111) predomina el 2-metil-5-trideciltiofè (C18). També es troben els isoprenoides C20 que es mostren al fragmentograma (m/z 308) de la figura 14 on apareixen els isoprenoides 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiofè (XXXa), 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofè (XXXb) i 3-(4,8,12-trimetiltridecil)tiofè (XXXc). A partir d'aquests compostos es defineix l'índex (1988) XXX b+c/a que en aquest cas és 2.2 (Sinninghe Damsté, 1988). Finalment, a les mostres de Campins no s'han trobat compostos isoprenoides altament ramificats ni amb l'anell de tiofè centrat al mig de la cadena.

A més d'aquests compostos sofrats també s'han identificat benzotiofens isoprenoides, en concret el 3,6-dimetil-2-(3-metilbutil)benzotiofè (XL), així com quantitats molt petites de dibenzotiofens. Els fragmentogrames de la figura 15 mostren les sèries de metil, dimetil i trimetil dibenzotiofens.

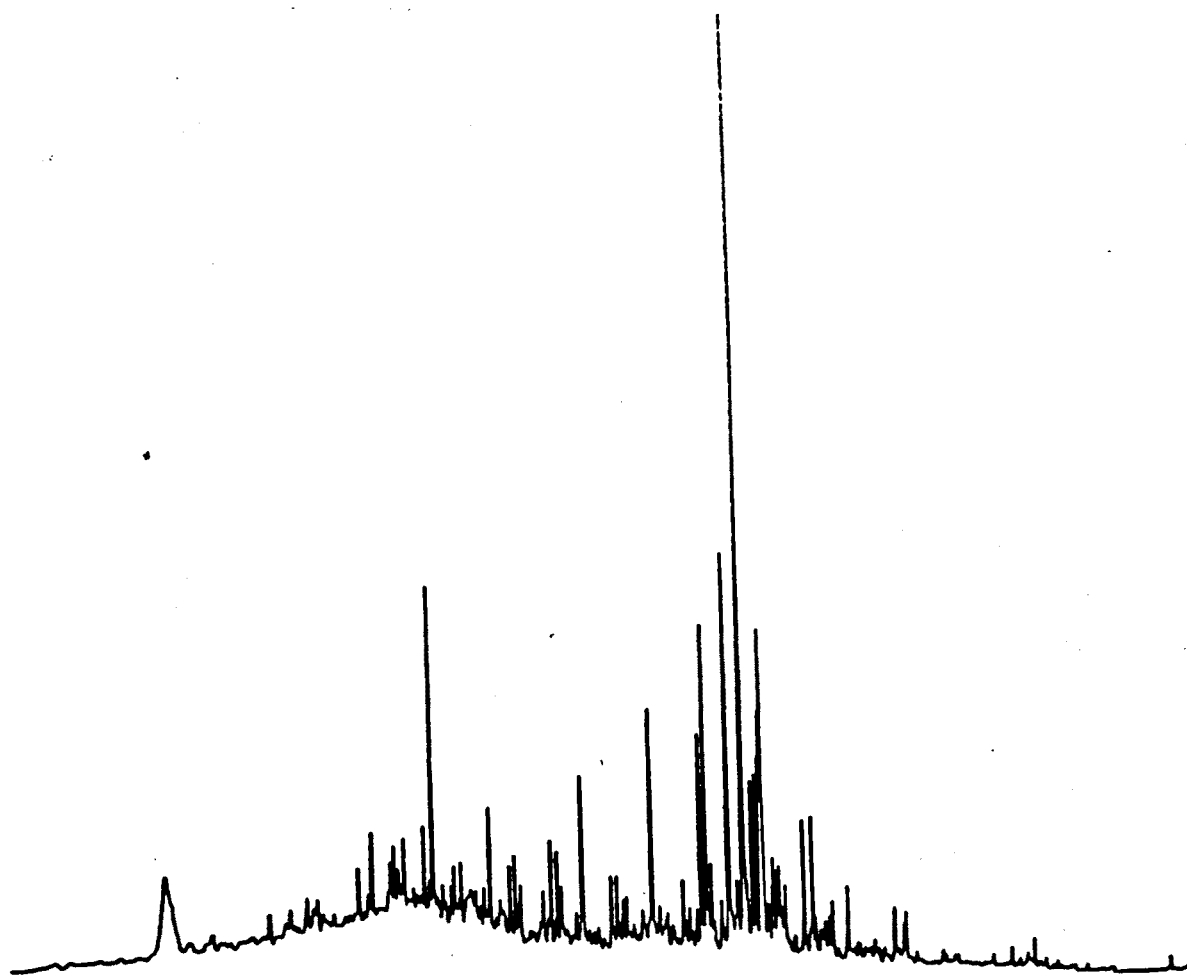
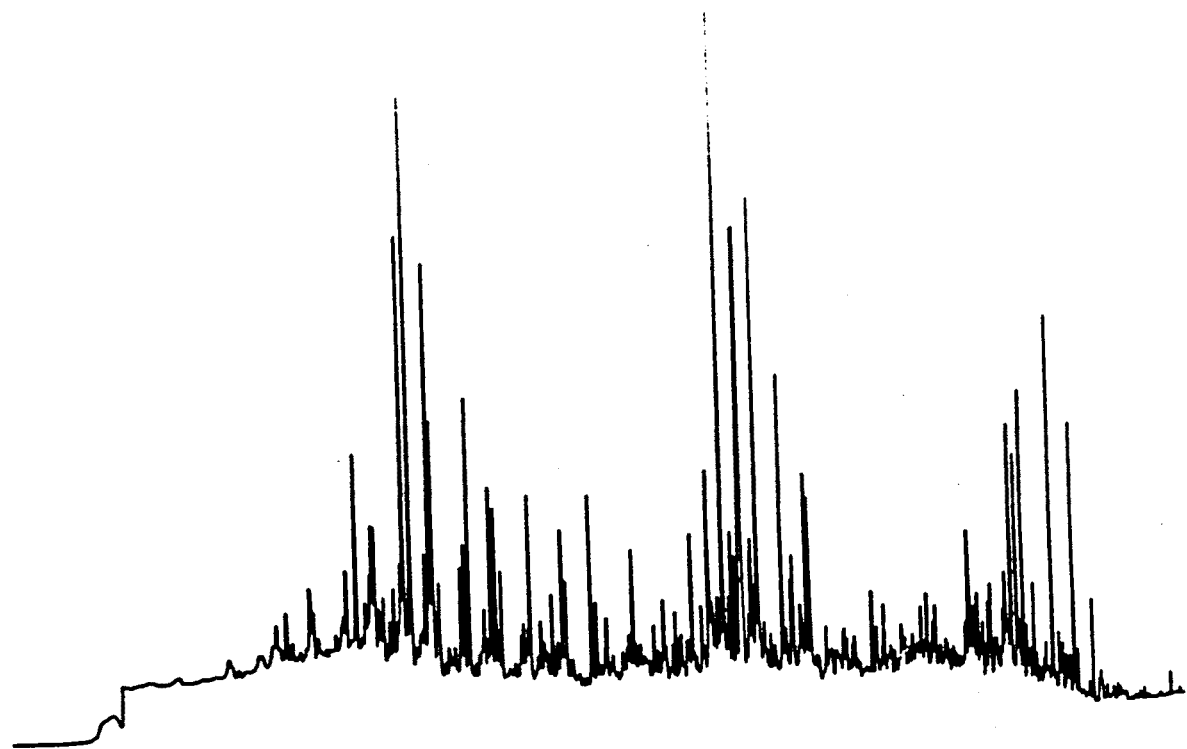


Figura 12. Cromatogrames corresponents a la segona i tercera fracció de les mostres C 01 (part superior) i C02 (part inferior).

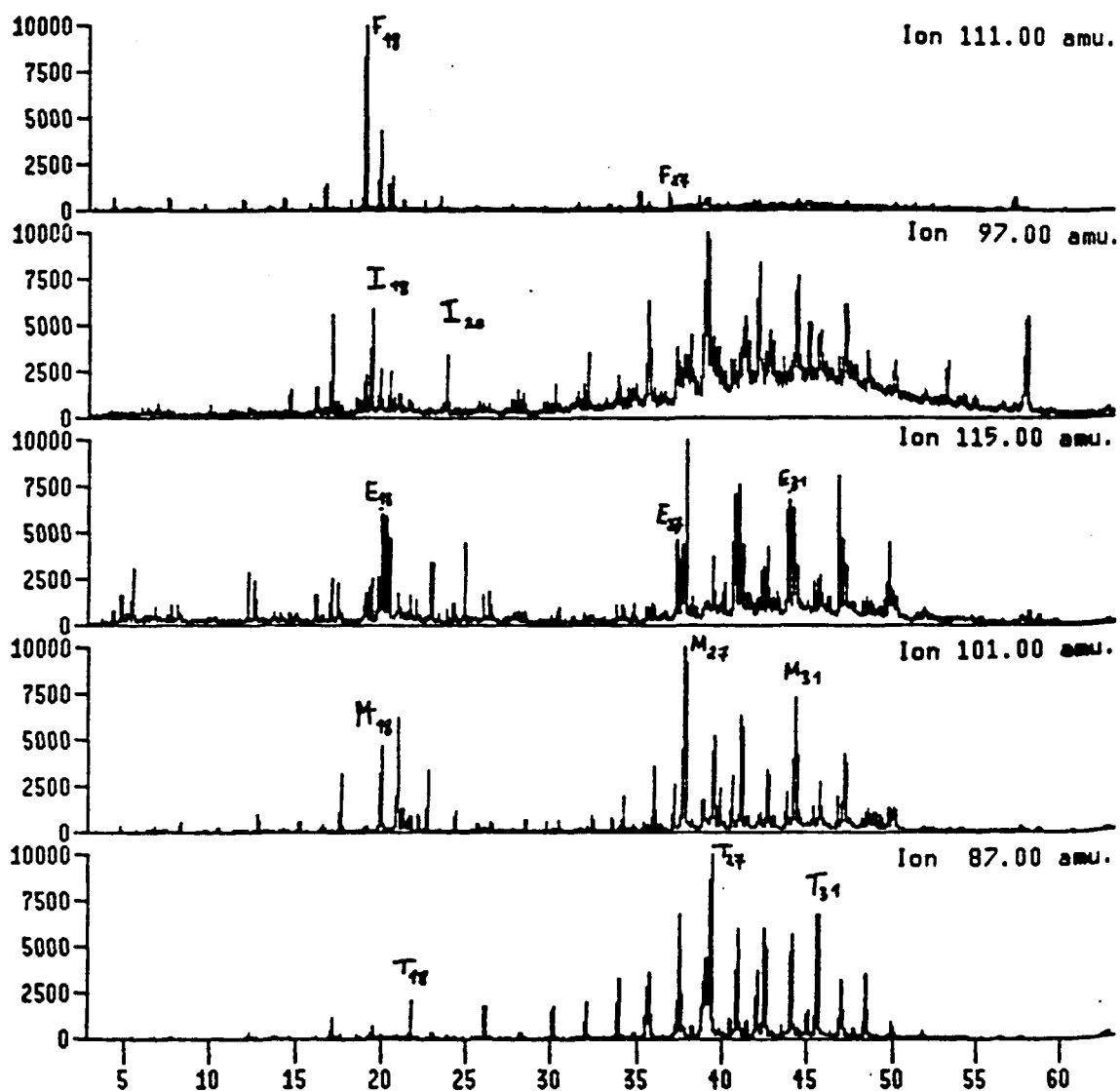


Figura 13. Fragmentograma dels tiolans (T, m/z 87), metiltiolans (M, m/z 101) i etiltiolans (E, m/z 115) i dels tiofens isoprenoides (I, m/z 97) i metiltiofens (F, m/z 111) de la mostra C 01.

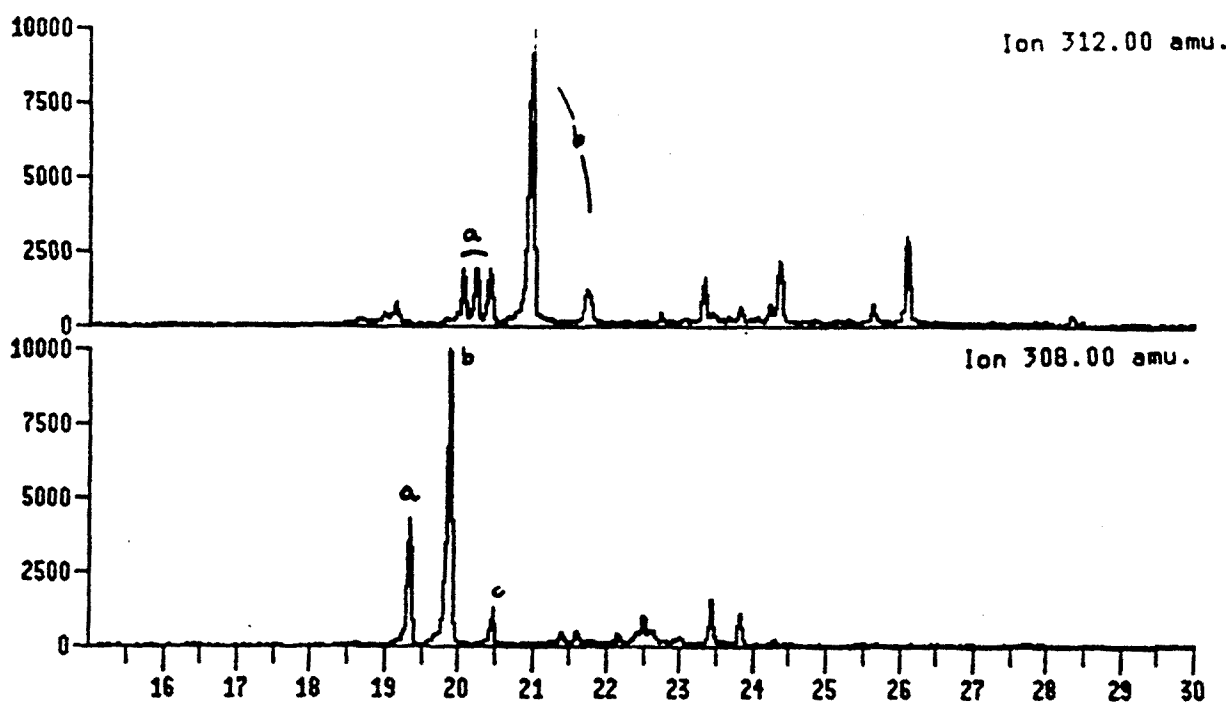


Figura 14. Fragmentogrames dels homòlegs C20 dels tiolans (XXXIVa i b, m/z 312) i tiòfens (XXXVIIIa, b i c, m/z 308) isoprenoides de C 01.

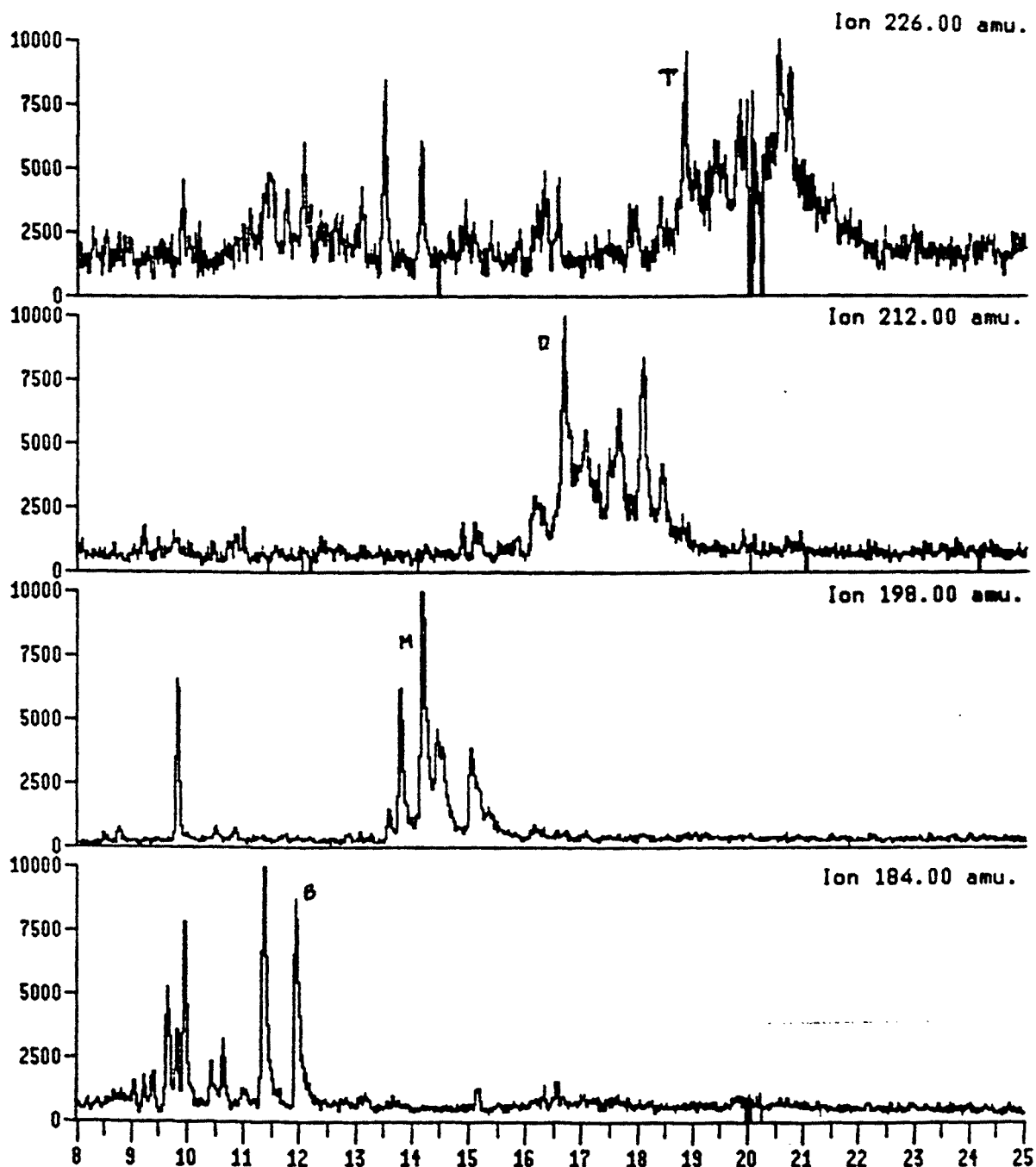


Figura 15. Fragmentogrames dels dibenzotiofè (B,  $m/z$  184), metil (M,  $m/z$  198), dimetil (D,  $m/z$  212) i trimetil (T,  $m/z$  226) dibenzotiofens de C 01.

## Compostos cíclics.

Diterpenoides. Les quantitats de diterpenoides trobats són importants. Així, s'ha trobat 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-isopropilfenantè (XLVII). Tots ells pertanyen a la sèrie diagenètica d'aromatització dels abietanoides (veure figura 21), que comprèn des del deshidroabietà al retè.

Esteroides. Aquests tan sols s'han trobat 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), diasterans (m/z 257) entre els quals es troben compostos de 27 i 29 àtoms de carboni. A la fracció cinquena s'han identificat 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) (veure 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 es troben els isòmers  $\alpha\beta$  de 29, 30 i 31. Els hopens majoritaris tenen la insaturació en posició 17(21) i presenten màxim a C30. A més d'aquests es 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.

Taula 2

1.  $17\alpha$ -22,29,30-trisnorhopà
2.  $17\beta$ -22,29,30-trisnorhopà
3. bisnorhopè
4.  $17\alpha,21\beta$ -30-norhopà
5. 17(21)-hopè
6.  $17\beta,21\alpha$ -30-norhopà
7.  $17\alpha,21\beta$ -hopà
8. 13(18)-neohopè
9.  $17\beta,21\beta$ -norhopà
10.  $17\beta,21\alpha$ -hopà
11. hopè
12. hopè
13.  $17\alpha,21\beta$ -homohopà
14. 2-hopè
15.  $17\beta,21\beta$ -hopà
16.  $17\beta,21\beta$ -homohopà
17.  $17\beta,21\beta$ -bishomohopà

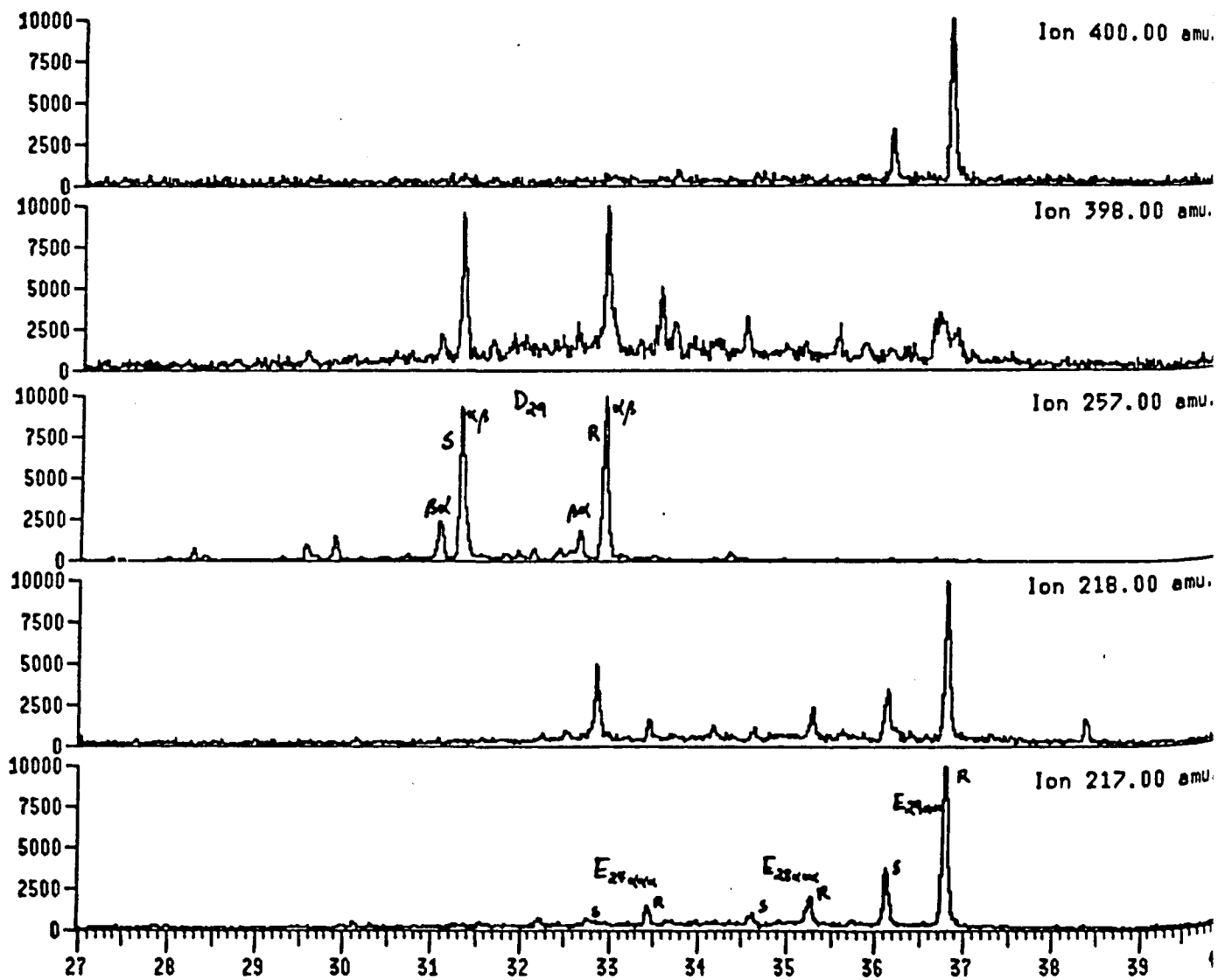


Figura 16. Fragmentogrames dels esterans (E, m/z 217 i 218), i diasterens (D, m/z 255) de la mostra C 02. Com a referència hi ha els fragmentogrames corresponents als pesos moleculars dels esteroides de 29 àtoms de carboni (saturat, m/z 400 i insaturat, m/z 398).

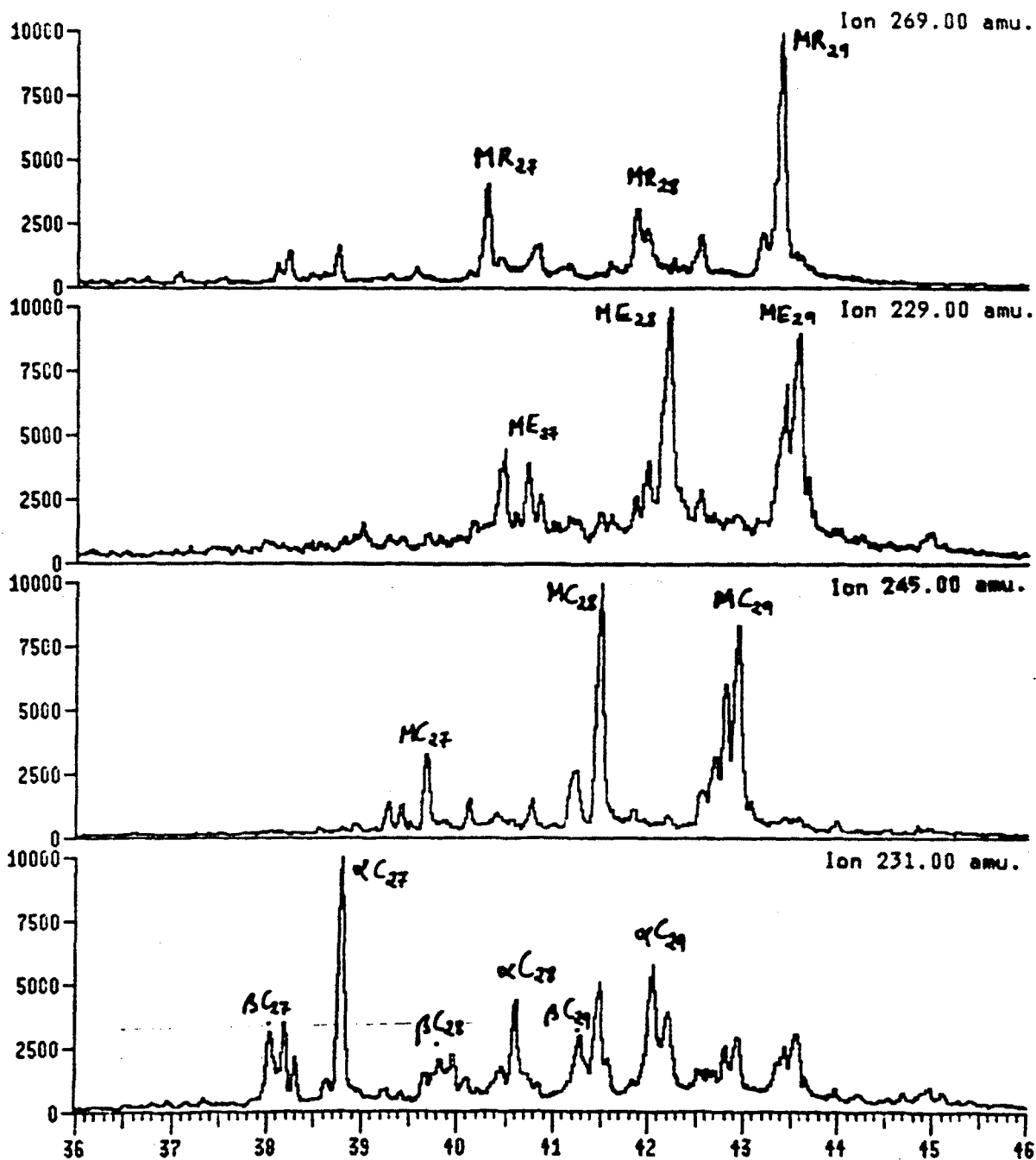


Figura 17. Fragmentogrames dels 4-metilestanols (ME, m/z 229), 4-metilesterols (MR, m/z 269), estanones (C, m/z 231) i metilestanones (MC, m/z 245) de C 01.



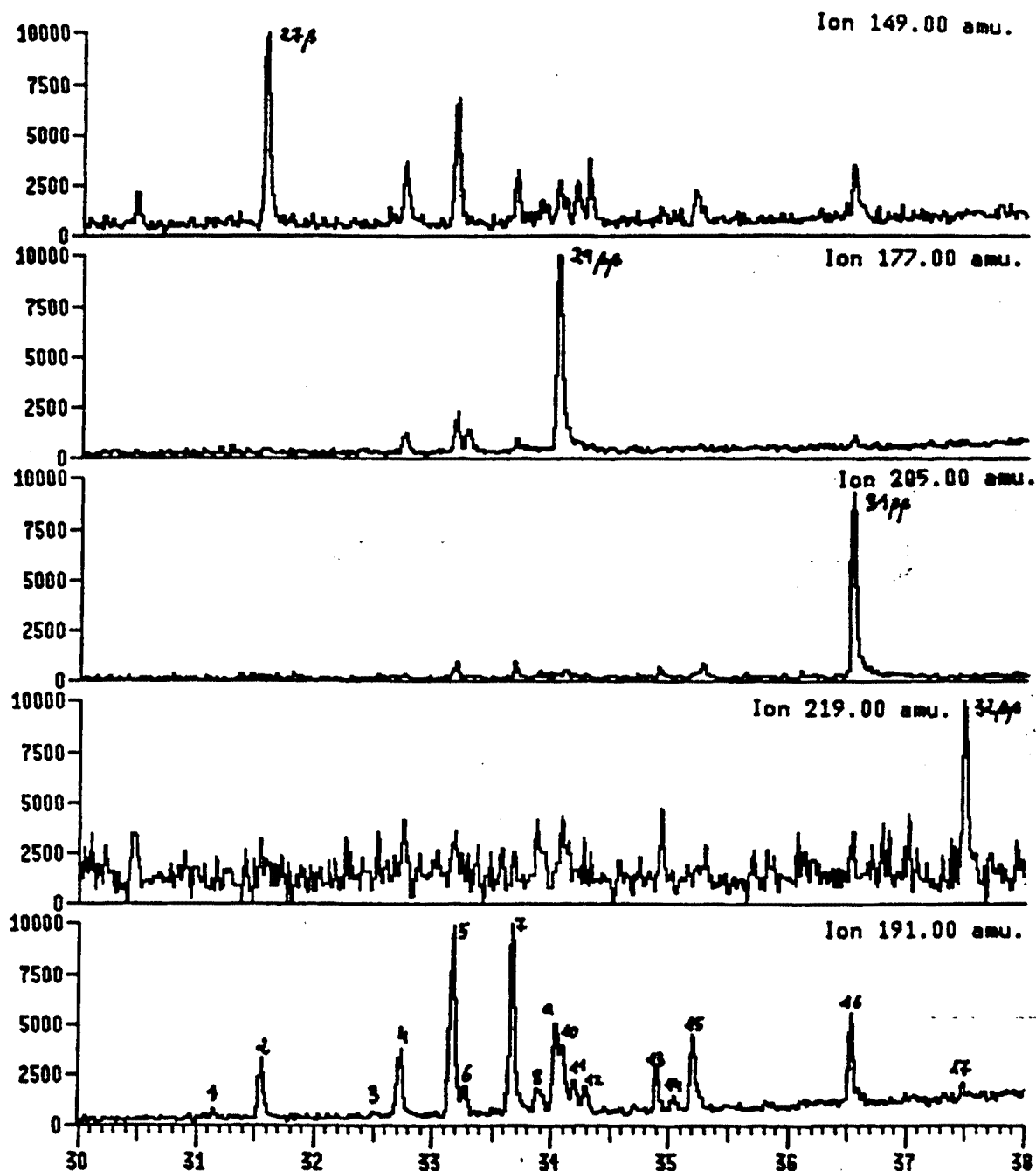


Figura 19. Fragmentograma corresponent a  $m/z$  191, que descriu el perfil dels hopans de la mostra C01, de 32 ( $m/z$  219), 31 ( $m/z$  205 i 29 ( $m/z$  177) àtoms de carboni. La numeració es mostra a la Taula 2.

Respecte als hopanoides amb funcions oxigenades, a les dues mostres s'han trobat quantitats importants d'hopanones de 27, 29, 31, 32 i 33 àtoms de carboni, amb màxim a la 30-homohopanona. 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 metil. El primer pic correspon al  $\alpha\beta$ -bishomohopanoat de metil, després elueix l'isòmer de la sèrie  $\beta\alpha$  i finalment el majoritari  $\beta\beta$ . El mateix ordre d'elució es manté per a la resta d'homòlegs, els quals 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 una mostra geològica dins de la present tesi. Predominen els homòlegs de 35 ( $m/z$  291), 34 ( $m/z$  277) i 33 ( $m/z$  263) àtoms de carboni (figura 20). L'homòleg majoritari és el C35 mentre que quasi no hi ha C33. Al fragmentograma  $m/z$  291 destaquen els isòmers del 30-(2'-metiltiolanil)-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -hopà (LXXIX), primer s'elueix el diastereoisòmer  $\alpha\beta$ , després el  $\beta\alpha$  i finalment el  $\beta\beta$ . Amb molta menys proporció també s'han identificat isòmers d'aquests compostos anteriors, corresponents a sèries del 30-(2'-(5'-metiltiolanil))-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -hopà (estructura LXXX del primer capítol).

Els hopatiófens constitueixen l'altre grup d'hopans sofrats trobats a les mostres de Campins. La seva composició es representa mitjançant els fragmentogrames  $m/z$  287, 273 i 259 de la figura 20. Com en el cas dels hopatiolans. El compost majoritari és el 2-hopiltiofè de la sèrie  $\beta\beta$  (estructura 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-hopiltiofens. Altra vegada l'homòleg més abundant correspon a la sèrie  $\beta\beta$  (estructura 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. S'han identificat 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 s'han identificat 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 i el 1,9,10-trimetilcrisè (CXVI), que es mostren a la figura 19 de la conca de Rubielos. També s'ha trobat peril·lè. Entre els compostos oxigenats s'ha identificat la ursenona, la norursenona i la friedelanona; totes elles són presents a les dues mostres amb concentracions elevades i semblants.

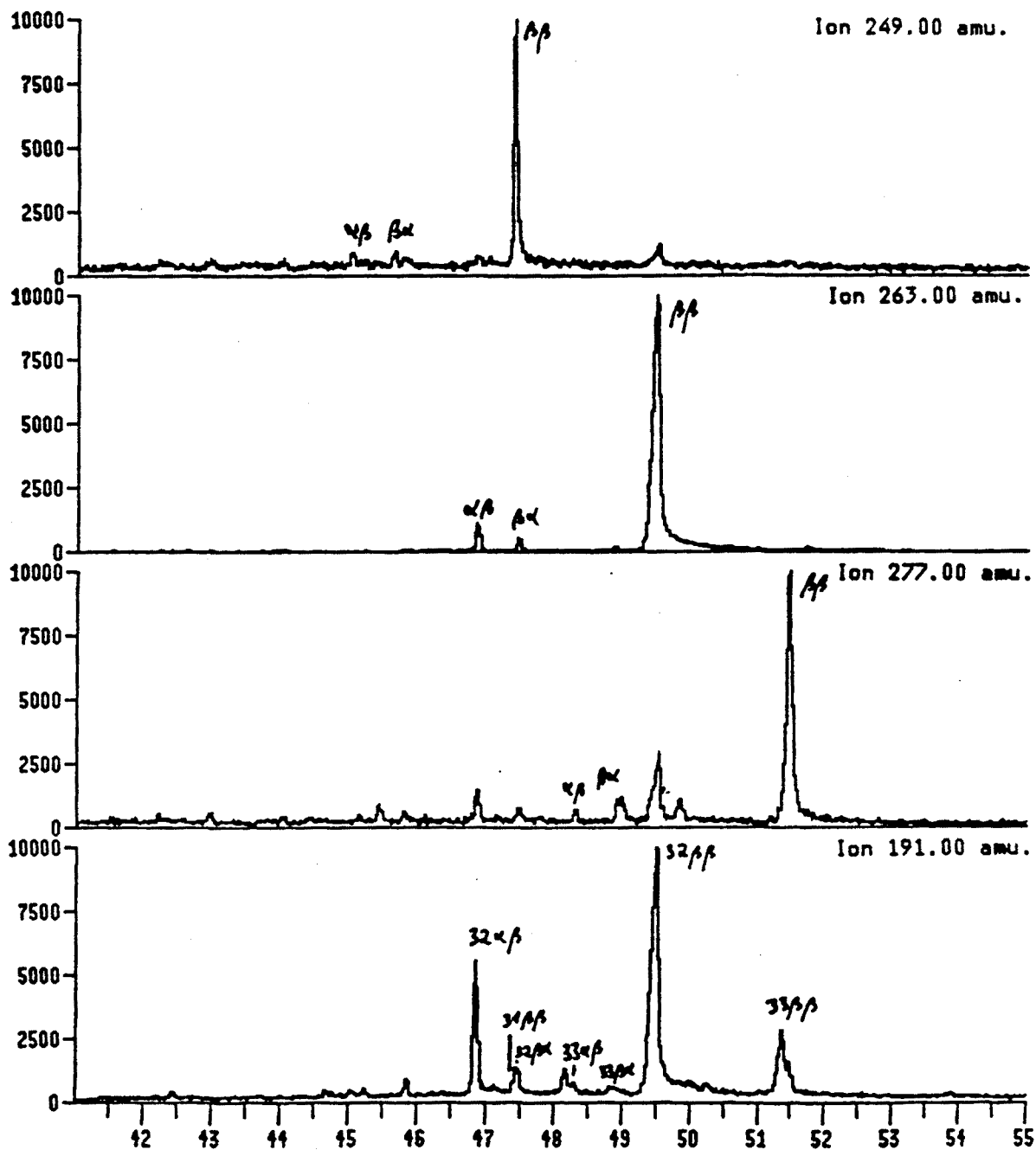


Figura 19. Fragmentograma dels àcids hopanoics (ester metilats  $m/z$  191) i els fragments  $m/z$  277, 263 i 249 que descriuen els àcids hopanoics C33, C32 i C31 de la mostra C 02.

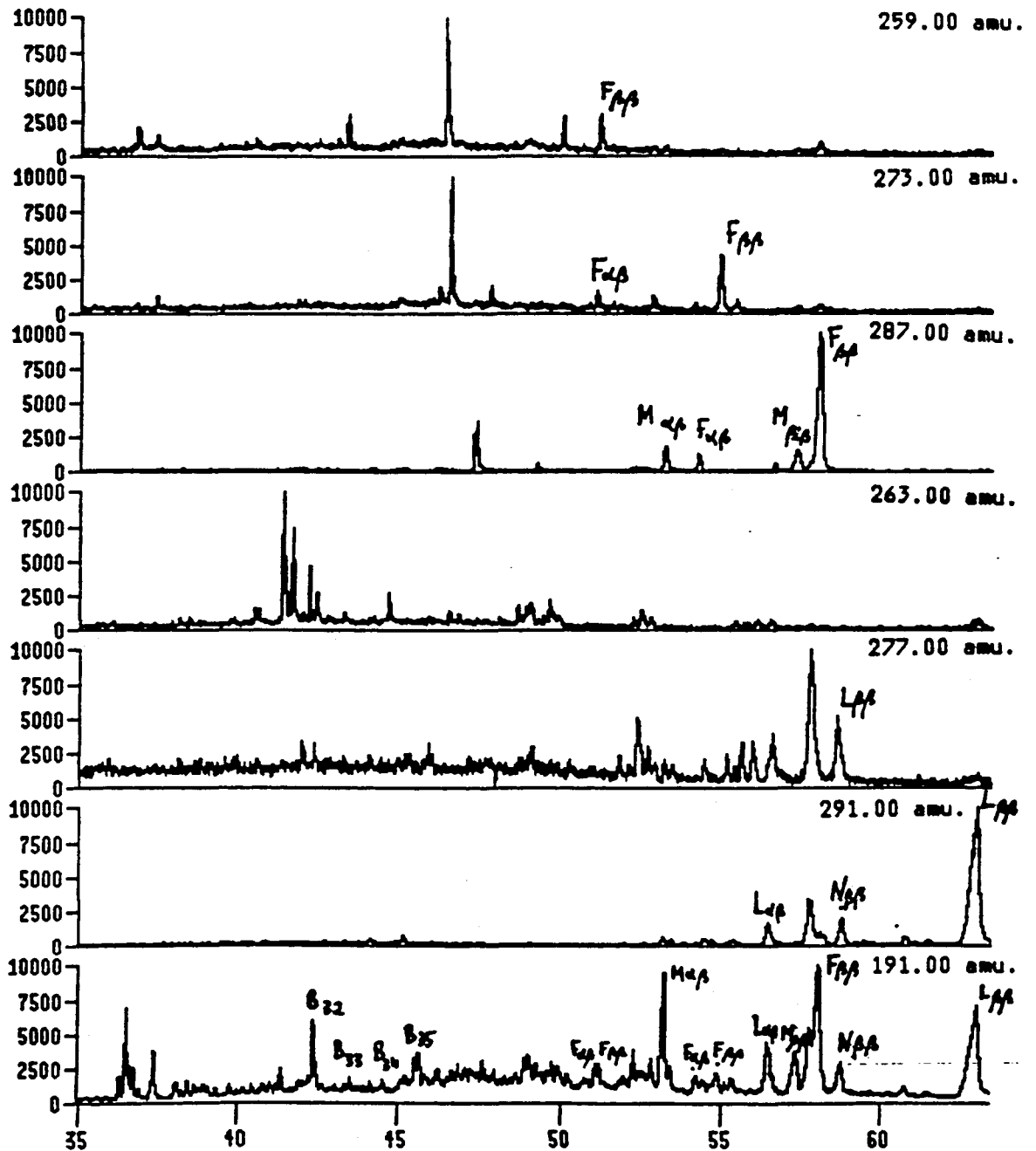


Figura 20. Fragmentogrames corresponents als hopanoides sofrats ( $m/z$  191): hopatiolans (hopil (L) i metilhopil (N)), C35 ( $m/z$  291), C34 ( $m/z$  277) i C33 ( $m/z$  263) i hopatiófens (hopil (H) i metilhopil (M)) substituïts C35 ( $m/z$  287), C34 ( $m/z$  273) i C33 ( $m/z$  259).

## APORTS PREDOMINANTS

Tant les distribucions d'alcans entre C25 i C33 amb predomini senar, com les d'alcohols i àcids grassos amb predomini parell, corresponents als homòlegs de cadena superior a C22 (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 reflexa la predominança de la vegetació continental (Brassell i Eglinton, 1983).

El segon aport en importància és bacterià. Aquest 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 hopatiòfens i hopatiolans. Aquests compostos reflecteixen la població bacteriana autòctona del llac. No obstant també s'observen compostos indicatius d'activitat bacteriana al·loctona fora del llac i que posteriorment foren transportats al llac. Així, les distribucions d'alquilcetones de predomini senar i màxim a C27 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 és 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 tant reductor com la conca de Campins, i per tant aquestes cetones han de reflexar processos d'oxidació produïts fora del medi de sedimentació. Una situació semblant ha estat descrita per Grimalt i Albaigés (1989) en les llacunes del delta de l'Ebre. Les distribucions d'aldèhids 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 hidroxiaïcids centrats al mig de la cadena i els àcids dicarboxílics.

Per altra banda, aquests compostos funcionalitzats en alguns casos poden ser indicadors d'aports bacterians generats dins de la mateixa conca. Aquest és el cas de la distribució de metilcetones entre C12 i C20 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). De manera semblant, les distribucions de *w*-1 hidroxiaïcids de predomini parell poden ésser indicadors d'aports bacterians directes ja que han estat trobades a cianobacteris (Matsumoto et al., 1987).

Els aports algals, encara que minoritaris, es poden reconèixer per l'abundància dels derivats esterànics de C27. 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  $\omega$ -hidroxiàcids de predomini parell, també confirma l'existència d'aquests aports algals (Nichols et al., 1982).

### AMBIENT DEPOSICIONAL

El tret principal de la conca de Campins és el seu elevat caràcter reductor. Això es reflexa, per exemple, en el baix valor del quocient pristà/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 sulfatorreducció important vingué afavorida per l'entrada de compostos oxidats de sofre provinents de la meteorització dels materials hercinians de l'àrea font. Aquesta condició junt 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 gran quantitat de compostos organosofrats que s'han trobat 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 C20 dels tiofens isoprenoides b+c/a versus la raó trimetilcromà/cromans totals, dona lloc a uns valors de salinitat moderada per a les mostres estudiades. En aquest sentit la manca de predomini de l'homòleg C35 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 fauna d'aigua dolça en el registre sedimentari (Anadón, 1986), fa pensar amb 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).

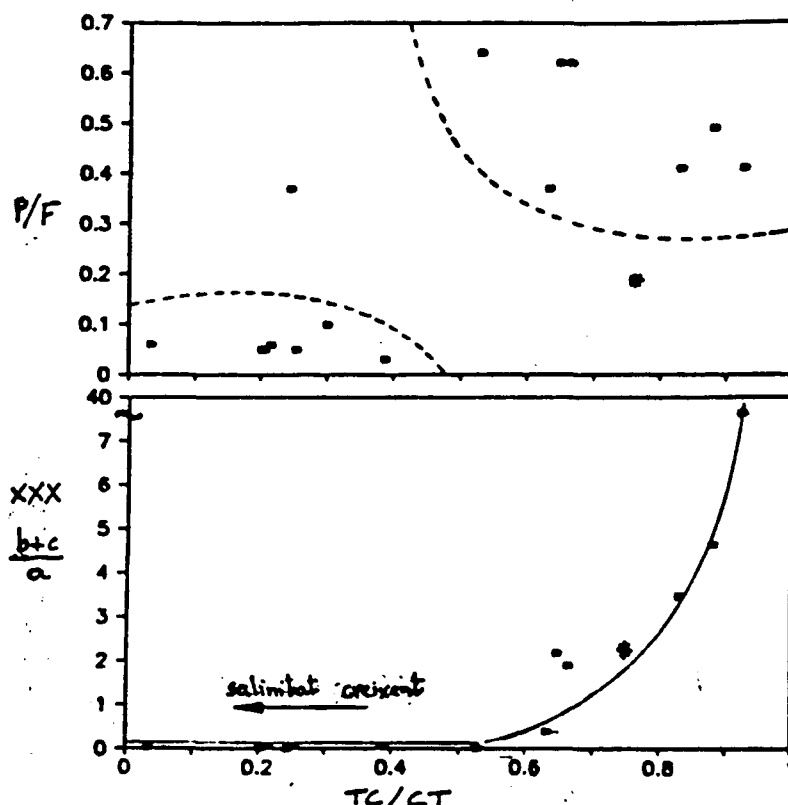


Figura 21. Diagrames de salinitat. Pristà/fità (P/F) i tiofens isoprenoides (XXX,  $\frac{b+c}{a}$ ) versus trimetilcromans/cromans totals (TC/CT). Amb \* es marquen els valors corresponents a Campins (Tret de Sinninghe Damsté, 1988).

### 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 21. Excepte els precursors (abietadiens i àcid abiètic), 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 diàgenes, experimenten d'una banda la desmetilació i/o descarboxilació del substituent en posició 4 i tot donant lloc a la sèrie dels norabietans. Un altre procés de diàgenes consisteix en la progressiva aromatització que s'inicia a l'anell C, avança pel B i finalment arriba a l'A, amb el que es genera retè com a producte final de la diàgenes.

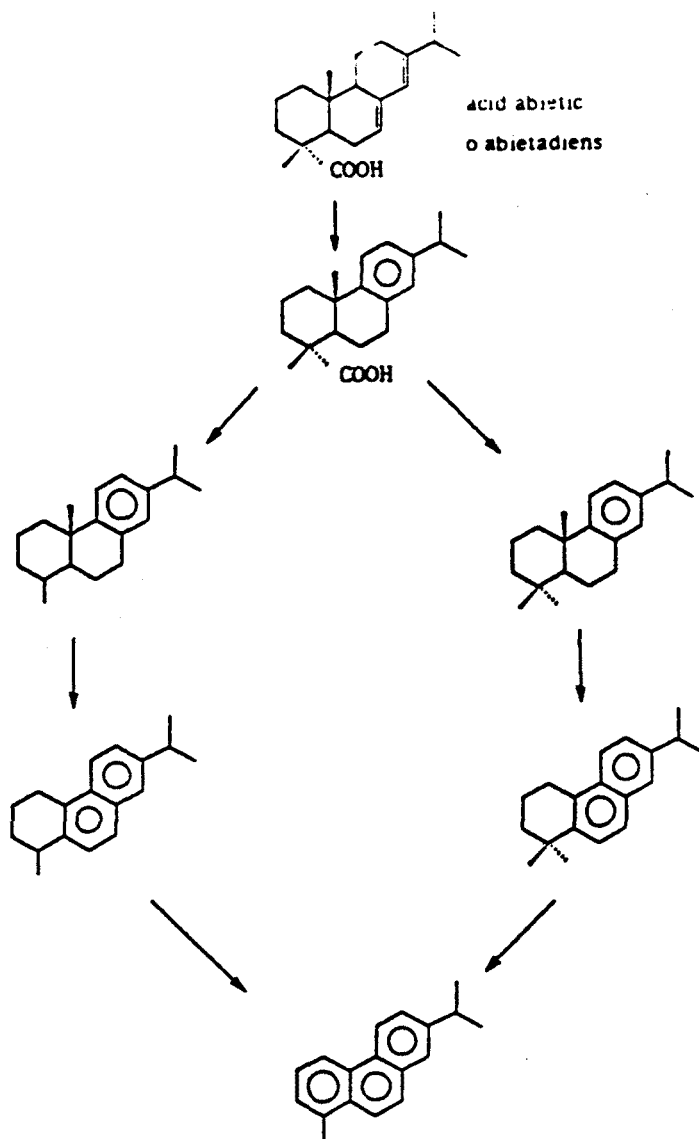


Figura 22. Procés diagenètic dels abietànids.

Altres processos diagenètics que es poden estudiar a les mostres de Campins corresponen als hopànids. Aquests ja han estat descrits en bona part a la figura 20 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 sulfatorreductors. Aquestes condicions permeten 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 alguns o alcohols (Valisólalac 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 (sulfatorreductor).



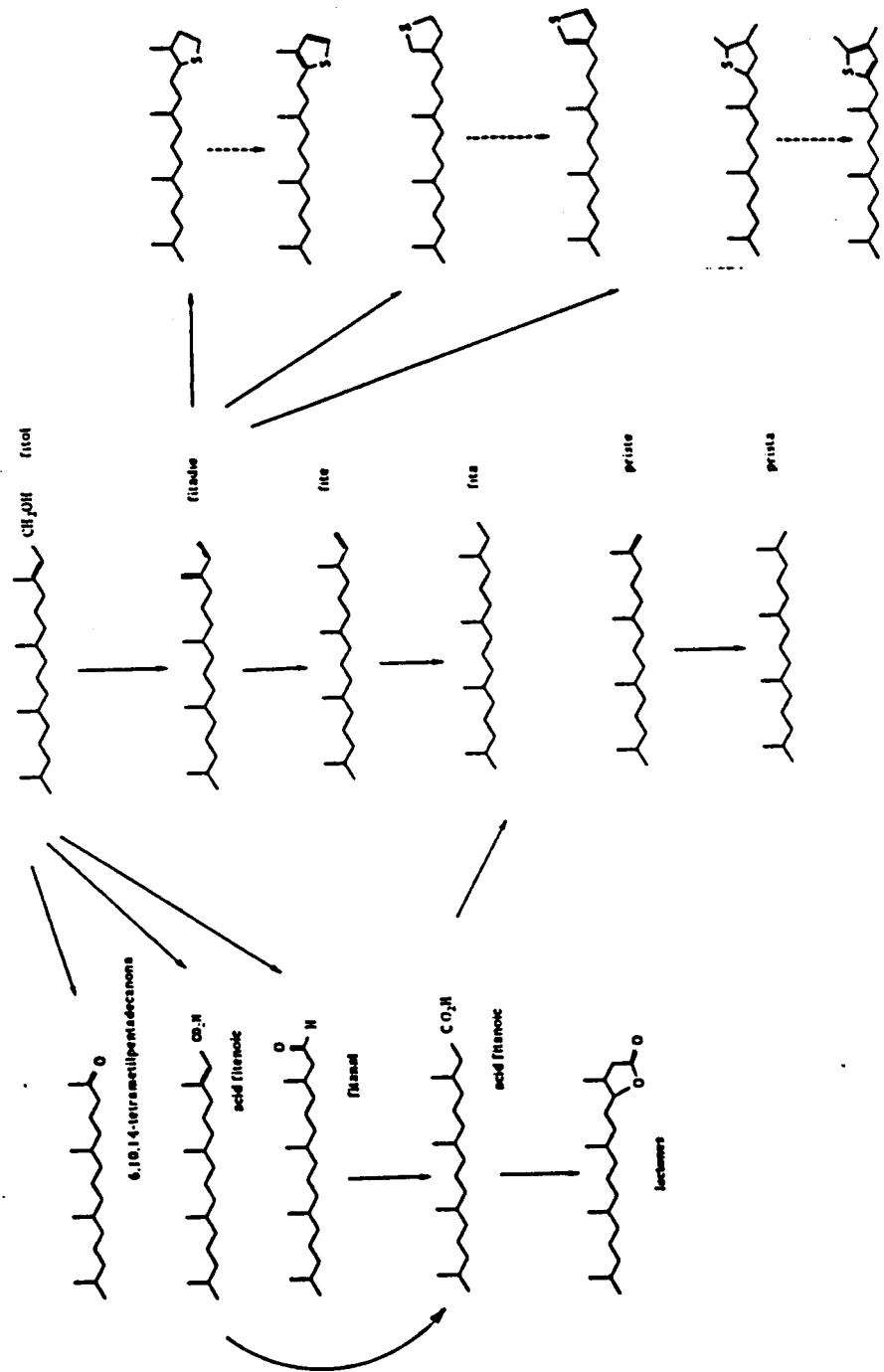


Figura 23. Procés diagenètic del ficol.

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 fitanèl. Aquest en medi òxic, pot donar lloc a l'àcid fitanoic; no obstant aquest també pot provenir de la hidrogenació de l'àcid fitenoic. 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, no obstant, que el fità es pot originar a partir d'altres precursors diferents al fitol (Goossens et al., 1980). Finalment, en els processos de sulfatorreducció, els fitadiens per addició de l'àcid sulfhídric, donen lloc als tiolans i aquests per un mecanisme encara desconegut als corresponents tiofens.



**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 està limitada per falles (Figura 1). Es formà al Miocè mig, entre el Serraval·lià i el Languià, fa uns 13 milions d'anys. El llac degué tenir una superfície d'uns 36 Km<sup>2</sup>, i una àrea font no gaire més extesa, 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., 1988b).

A la seqüència lacustre estudiada (Figura 2) es distingeixen tres unitats (Anadón et al., 1988a). La unitat inferior formada per uns 300 m de gresos, d'origen al·luvial. La unitat intermèdia, 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 de fins a uns 300 m de gruix, que es pot subdividir en tres fàcies. La C1 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 insectes, amfibis i fulles. A més, aquesta unitat també conté ritmites que s'alternen amb aragonita i lutites. La fàcies C2, de fins a 150 m, està formada per gresos, lutites i conglomerats provinents d'una deposició detrítica. Finalment, la fàcies C3, de fins a 200 m de gruix, està 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 Potamogeton. Els cicles trobats reflecteixen un episodi semblant a C1 de llac profund meromíctic, 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 (veure figura 2). Així la fàcies C3 vé 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. La fàcies C1 vé representada per la mostra Rub 18 i finalment dins de la unitat B s'ha escollit 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.

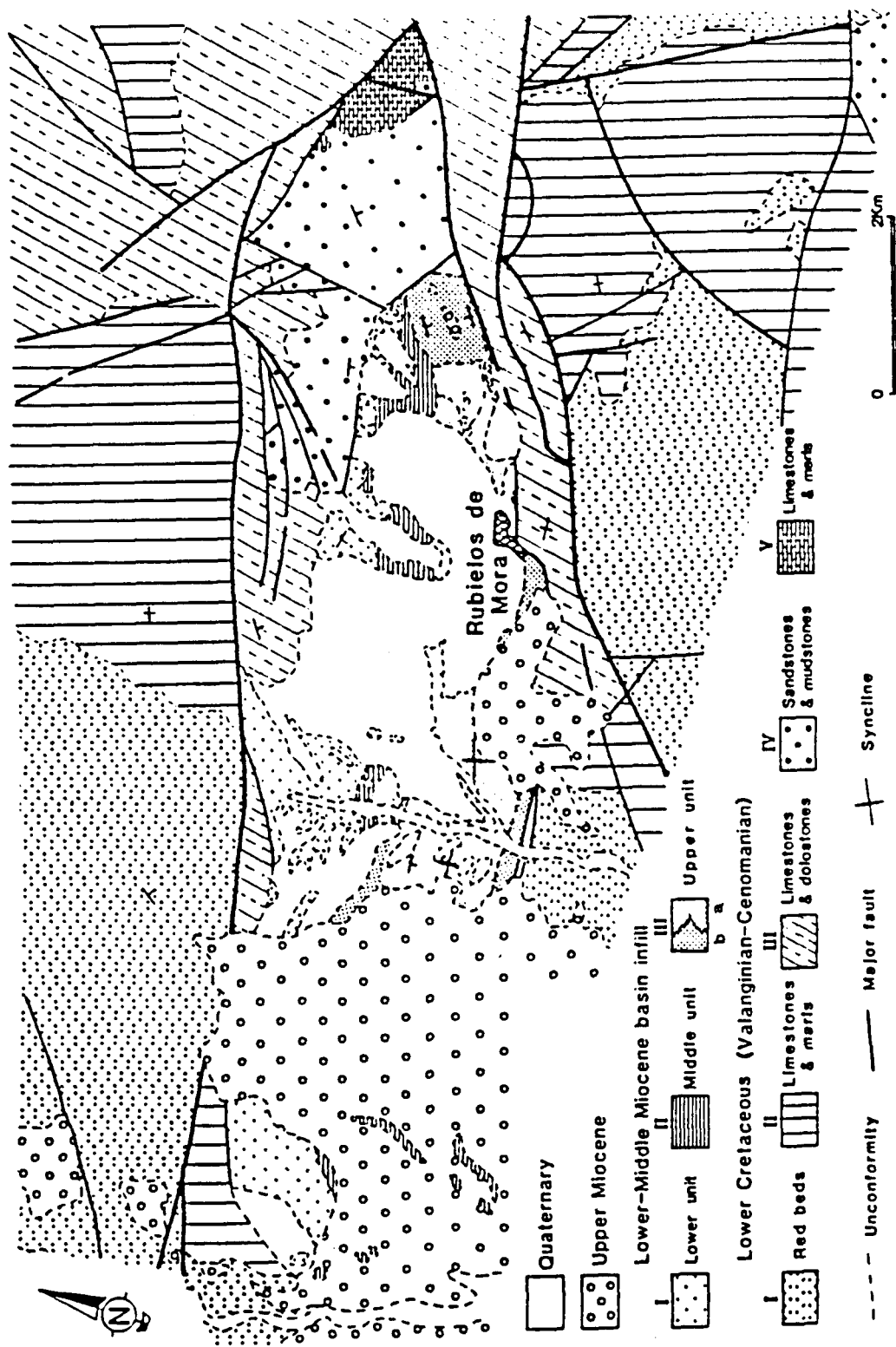


Figura 1. Situació geològica de la conca de Rubielos de Mora (extret d'Anadón et al., 1988a).

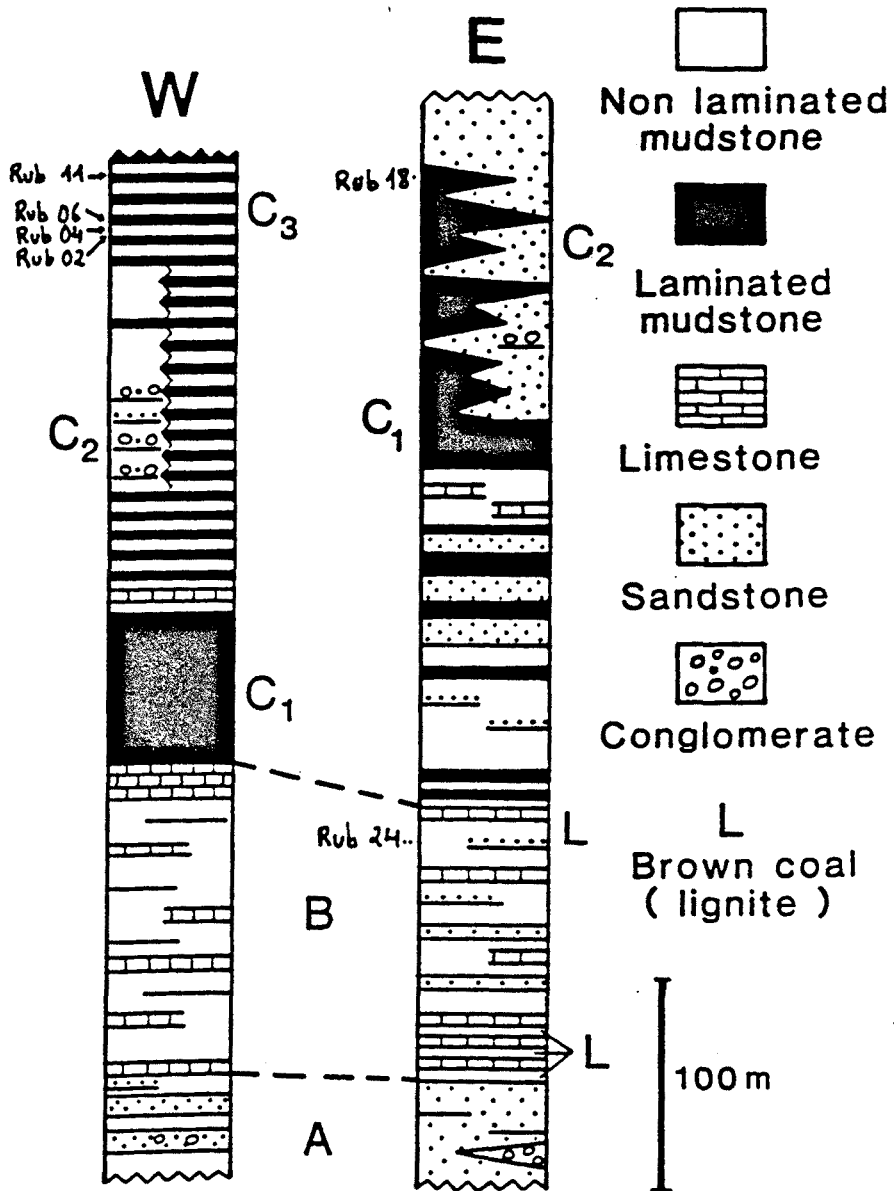


Figura 2. Situació de les mostres analitzades dins les columnes estratigràfiques de la conca de Rubielos de Mora (extret d'Anadón et al., 1988a).



## ANÀLISI DE LA MATÈRIA ORGÀNICA

L'índex d'hidrogen obtingut per piròlisi dels sediments (Anadón et al., 1988b) 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 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 figura 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 fàcies anòxica. Finalment, l'elevat percentatge de la mostra Rub 24 correspon a unes condicions deposicionals de formació de carbó. Per 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 al carboni orgànic.

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

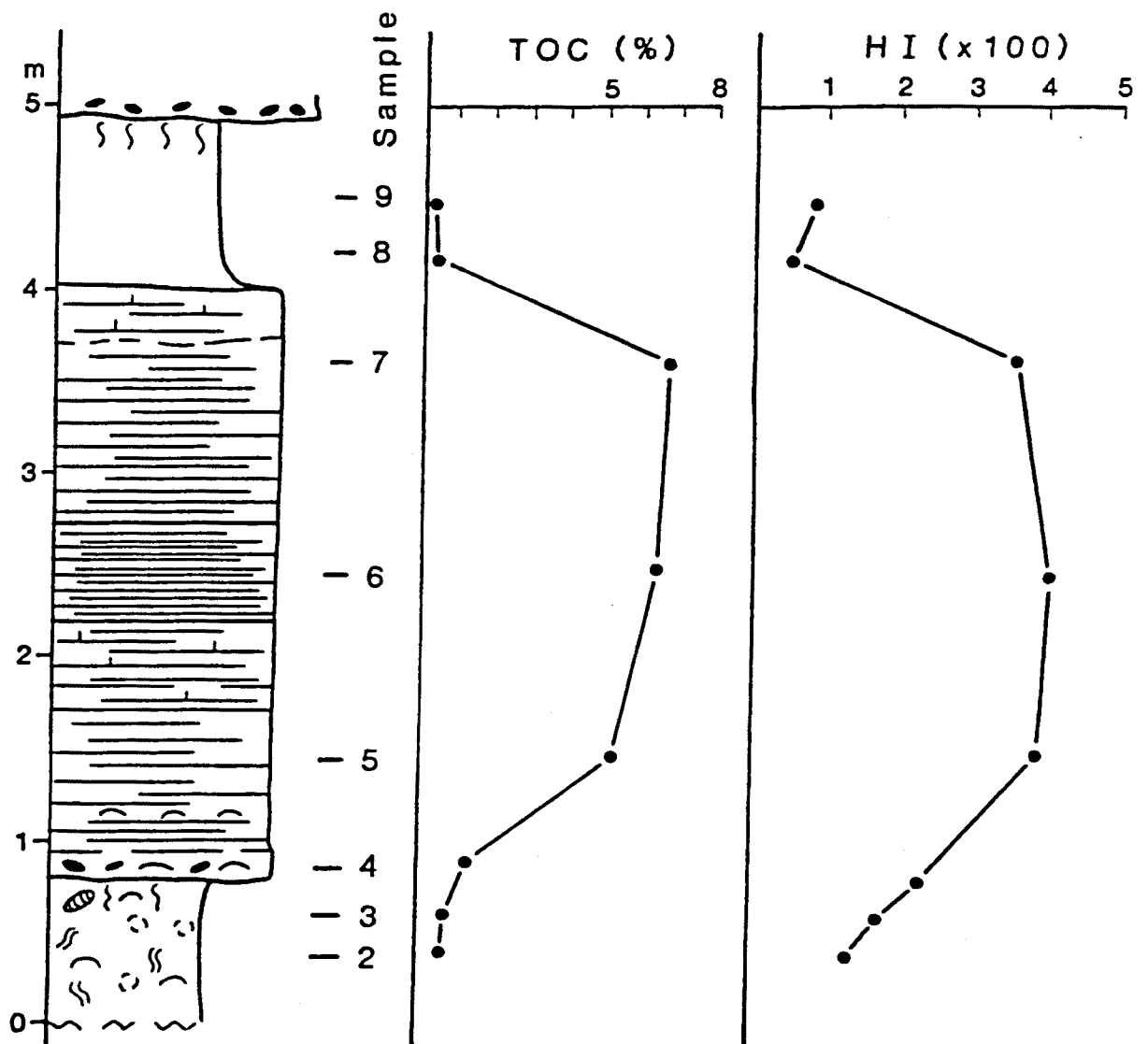


Figura 3. Representació del carboni orgànic total (TOC) i l'índex d'hidrogen (HI) per a les mostres del cicle òxic-anòxic estudiat (extret d'Anadón et al., 1988b).

## 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 C14 a C35 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 (<C25). A 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 C23 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, Rub 06 i Rub 11.

Entre els compostos minoritaris d'aquests cromatogrames es troben alguns lineals a Rub 02 i Rub 06, que constitueixen mesclades d'homòlegs entre C21 a C25 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.

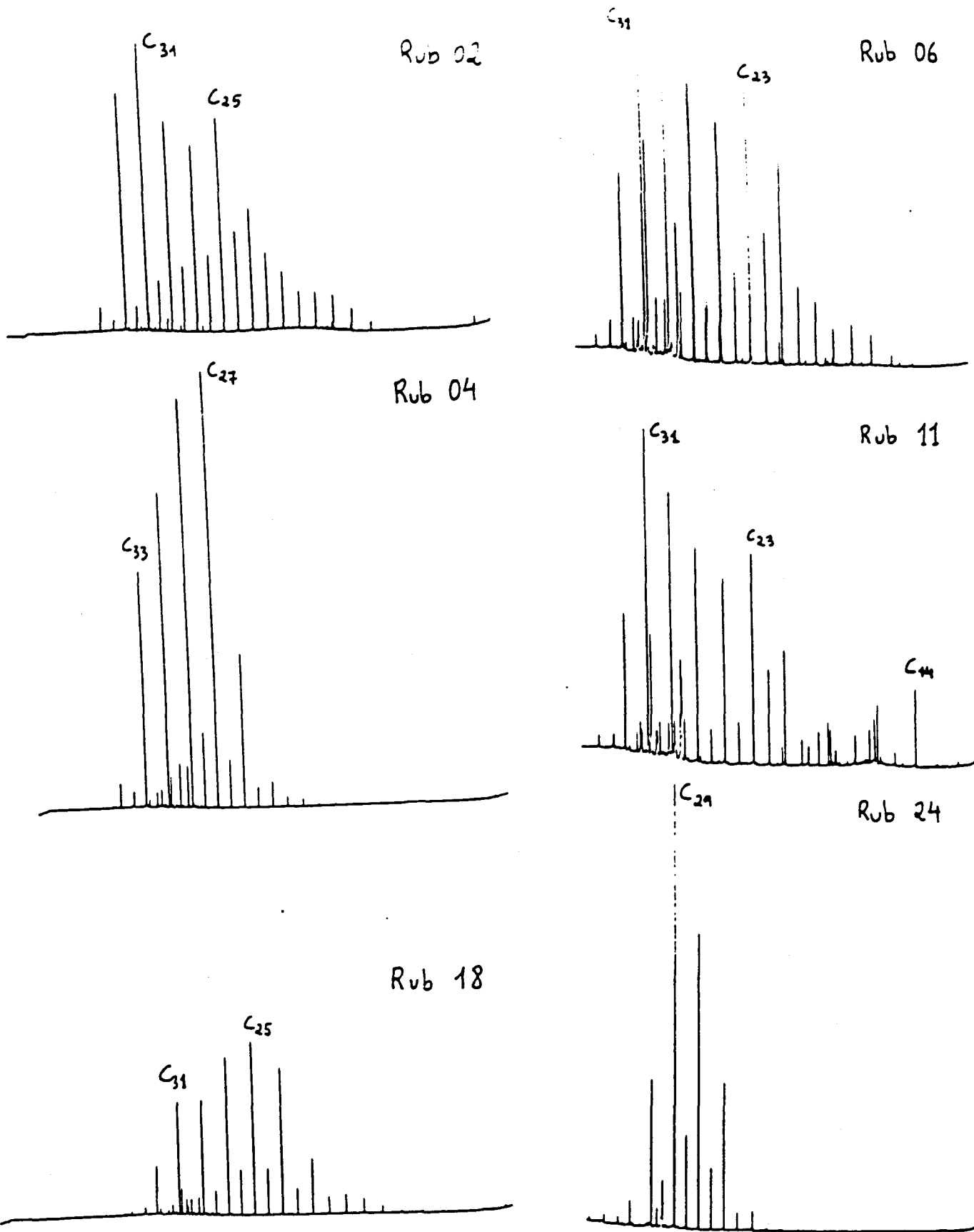


Figura 4. Cromatogrames de la primera fracció de les mostres Rub 02, 04, 06, 11, 18 i 24 corresponents als alcans (C).

Compostos oxigenats. A les mostres Rub 06 i sobretot a Rub 11 s'han trobat 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, s'han trobat 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-alcanols són majoritaris. En general constitueixen mescles d'homòlegs entre C14 i C32 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 C22 i C28, mentre que a Rub 06 i 11 hi ha un màxim destacat a C22. A Rub 18 i Rub 24 el màxim està situat a C26.

A més dels 1-alcanols, a totes les mostres excepte a Rub 24 es troba una distribució de 2-alcanols de C23-C33 amb predomini dels homòlegs de cadena senar i màxim entorn del C31. 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.

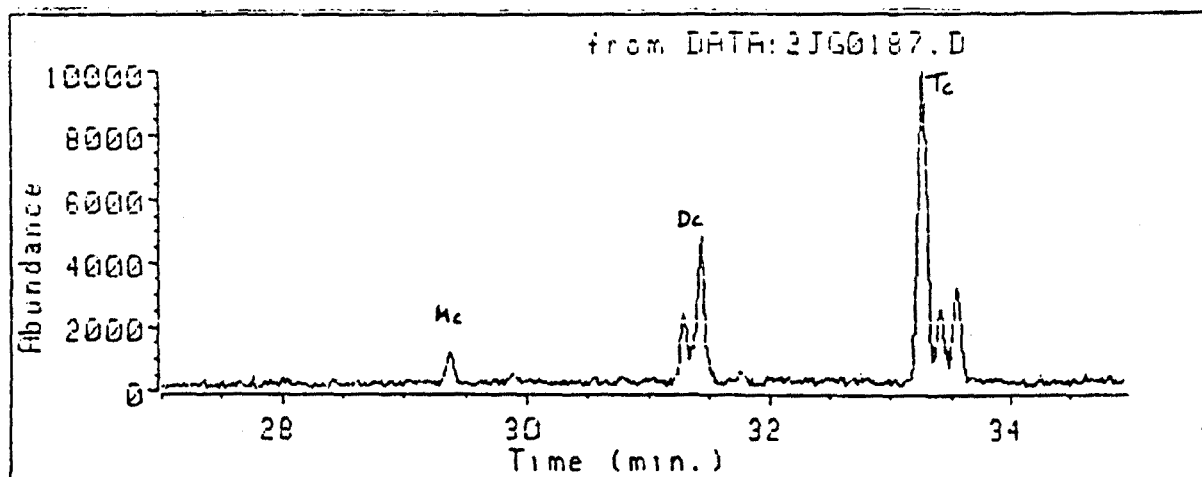


Figura 5. Fragmentograma corresponent als metil (MC), dimetil (DC) i trimetil (TC) 2-metil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromans de Rub 24.

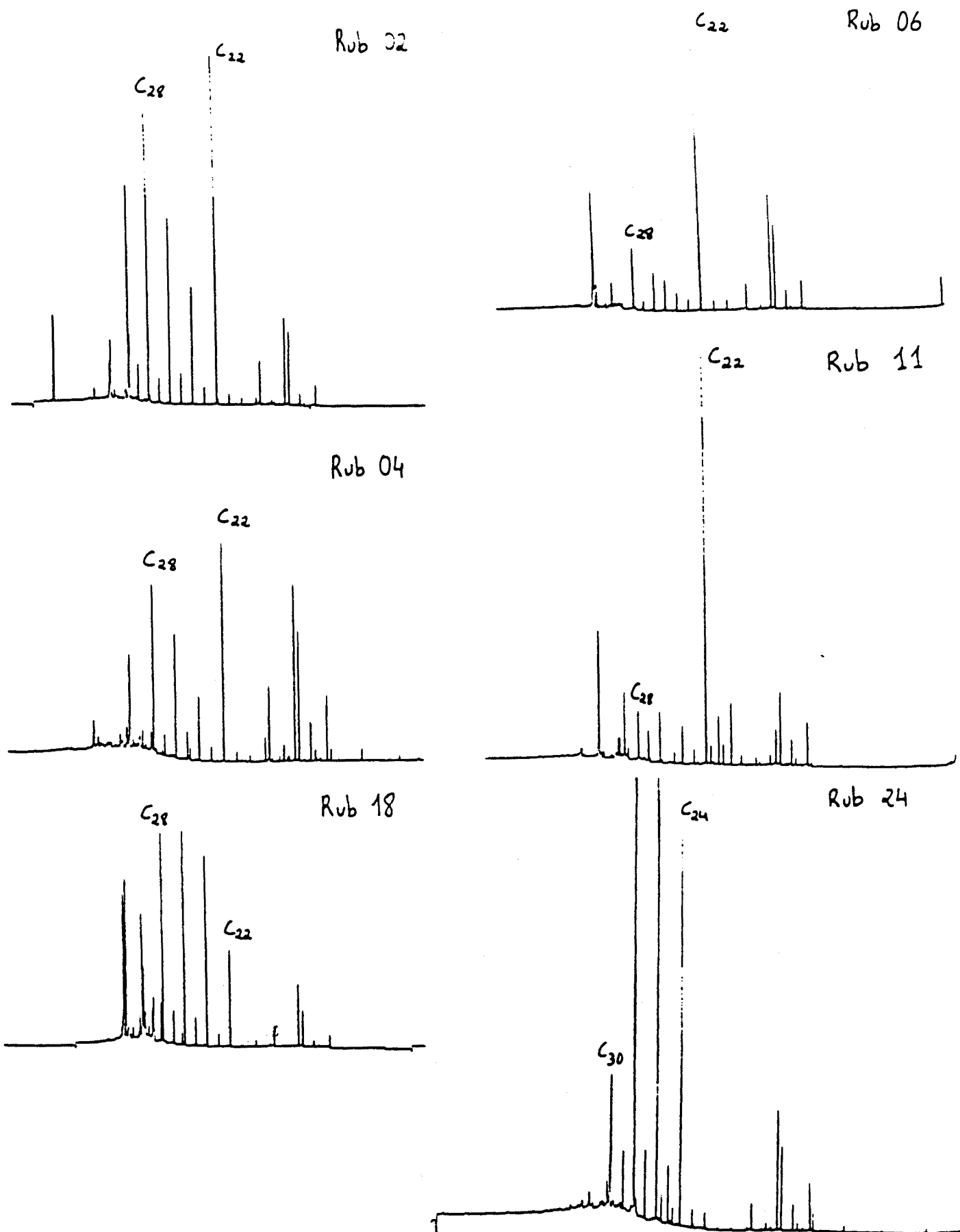


Figura 6. Cromatogrames de la cinquena fracció de les mostres Rub 02, 04, 06, 11, 18 i 24 corresponents als alcohols (C).

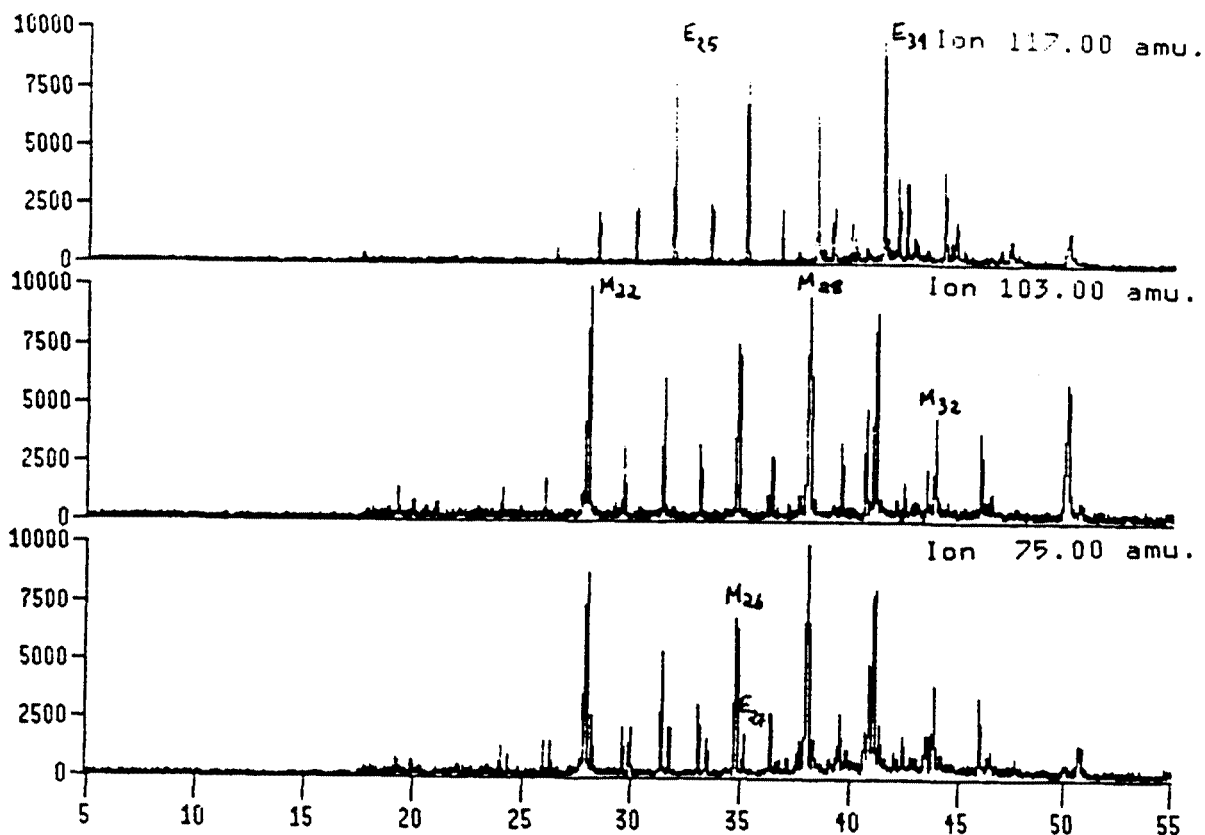


Figura 7. Fragmentogrames corresponents als alcohols ( $m/z$  75): alcan-1-ols (M,  $m/z$  103) i alcan-2-ols (E,  $m/z$  117) de la mostra Rub 02.

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 d'aquesta fracció elueixen els aldehids, 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 aldehids 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 aldehids presenten una distribució diferent a cada mostra (Figura 8). A Rub 02 es troba una mescla d'homòlegs entre C21 i C30 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 presenta predomini parell-senar encara que el docosanal és majoritari (Figura 9B). Finalment, les mostres Rub 24 i Rub 18 (aquesta darrera en menor proporció) presenten distribucions d'aldehids amb un cert predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell entre C24 i C28 (Figura 9C). Pel que fa al fitanal aquest és present tan sols a les mostres Rub 06, 11 i 24 amb un màxim de concentració a Rub 11.

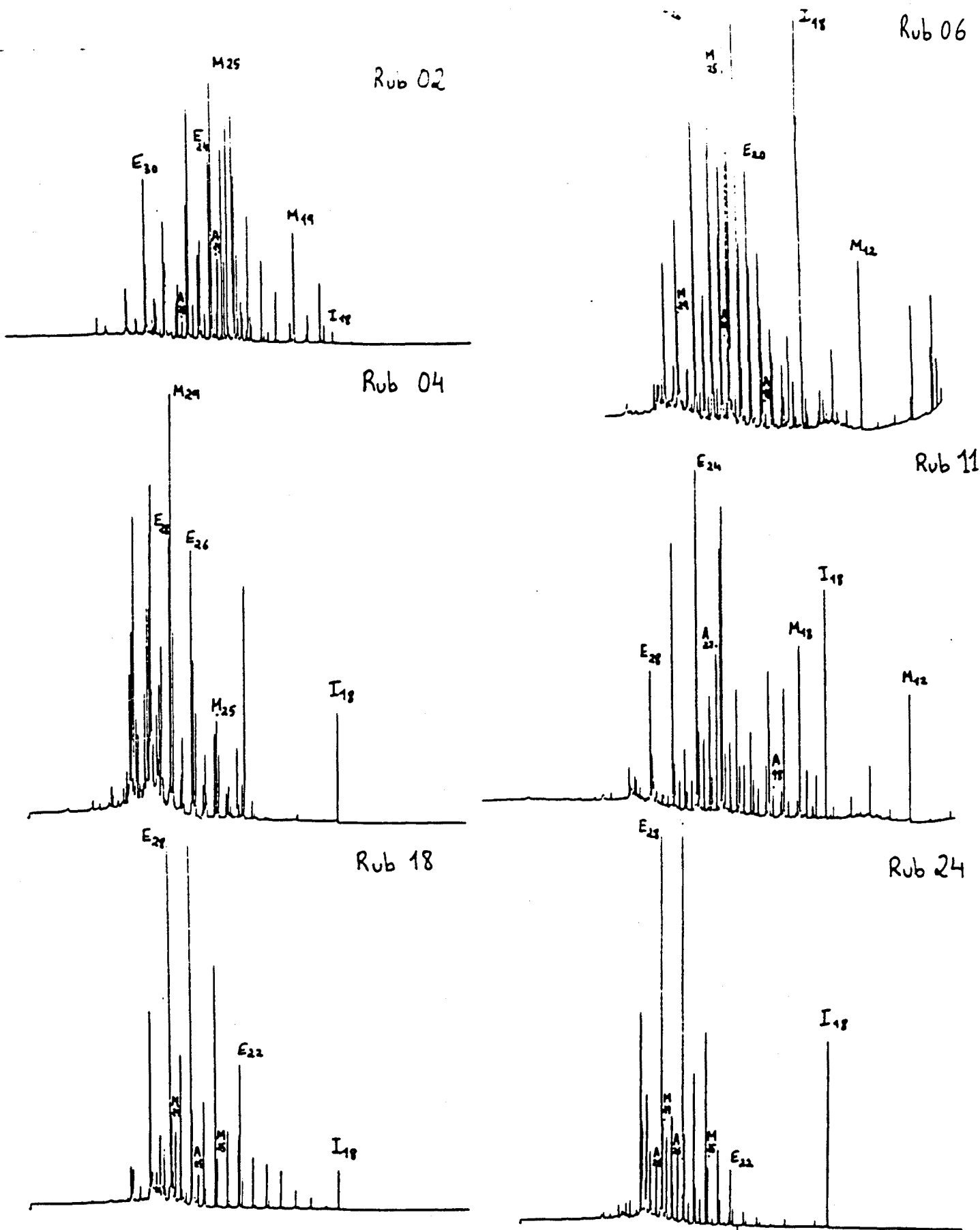


Figura 8. Cromatogrames de la quarta fracció de les mostres Rub 02, 04, 06, 11, 18 i 24 corresponents als aldèhids (A), metil (M) i isoprenoïl (I) cetones i esters metílics (E).



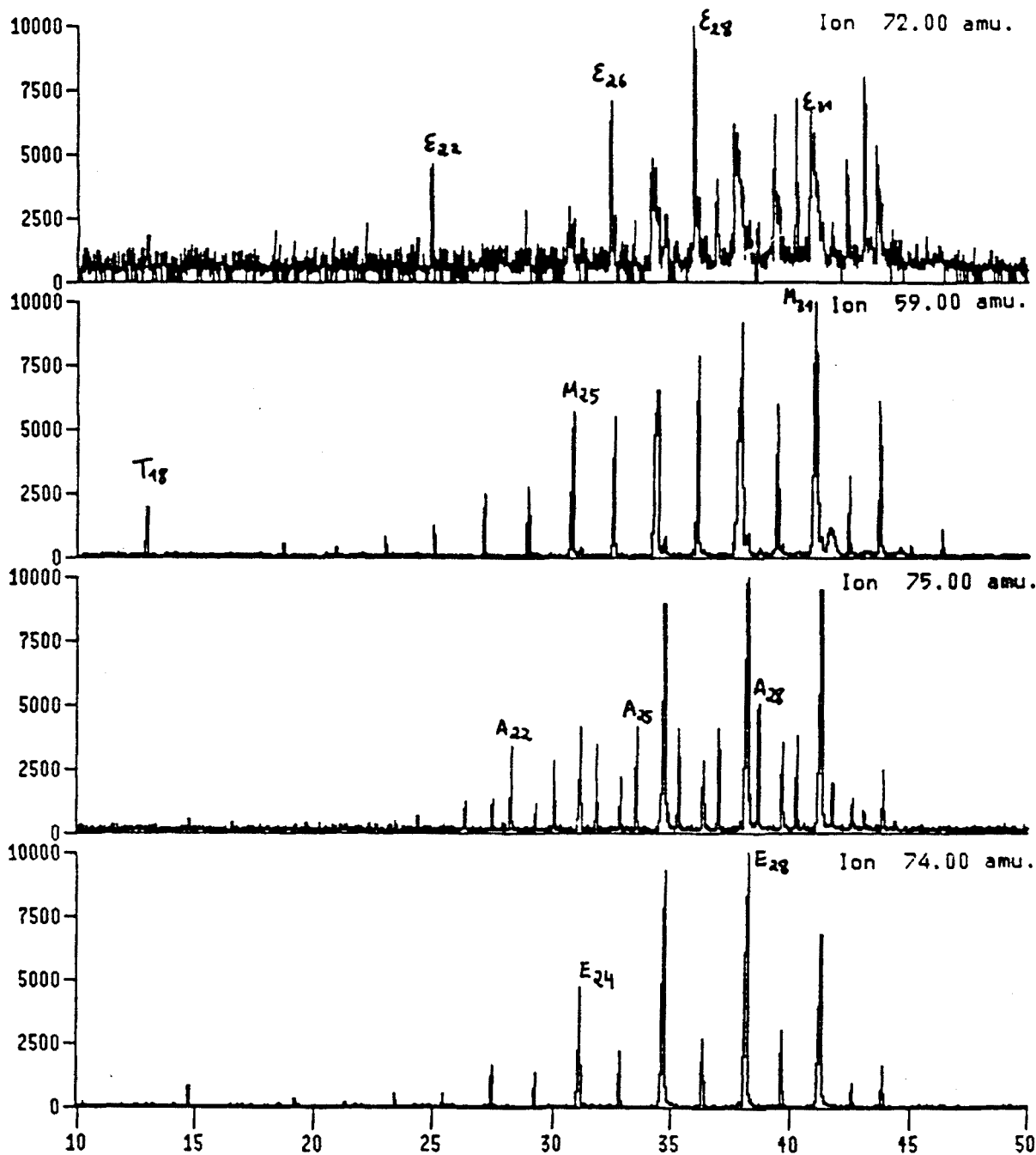


Figura 9A. Fragmentogrames corresponents als esters (E, m/z 74) acetals metilics (A, m/z 75) metilcetones (M, m/z 59) i etilcetones ( $\xi$ , m/z 72) de la mostra Rub 04. A més F correspon al fitanal i T a la 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona.

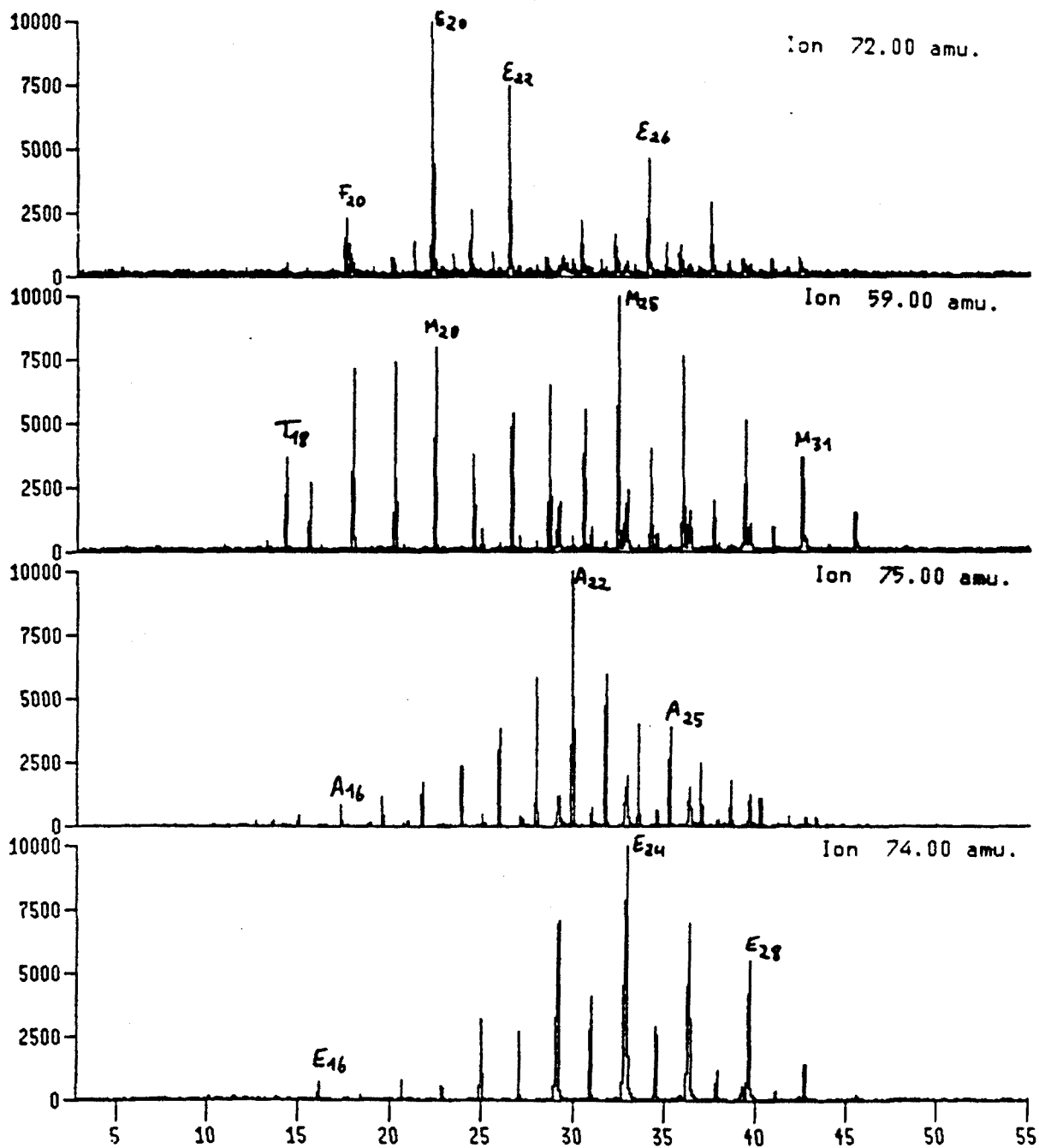


Figura 9B. Fragmentogrames corresponents als esters (E, m/z 74) acetals metílics (A, m/z 75) metilcetones (M, m/z 59) i etilcetones (E, m/z 72) de la mostra Rub 11. A més F correspon al fitanal i T a la 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona.

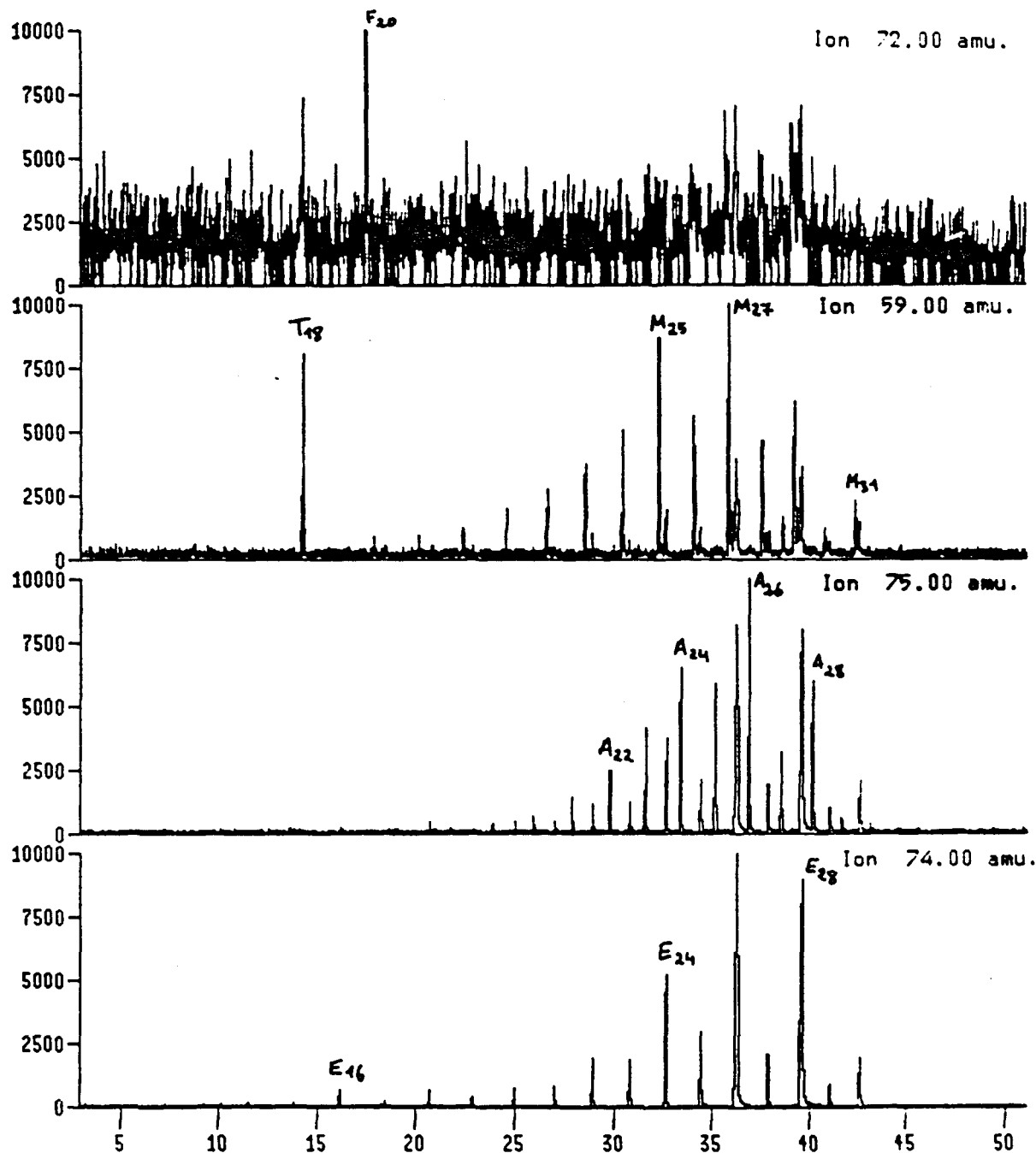


Figura 9C. Fragmentogrames corresponents als esters (E, m/z 74) acetals metílics (A, m/z 75) metilcetones (M, m/z 59) i etilcetones (E, m/z 72) de la mostra Rub 24. A més F correspon al fitanal i T a la 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona.

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 de manera més clara. A la mostra Rub 02 les metilcetones presenten una distribució entre C17 i C33 amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar i màxim a C25. Una distribució semblant s'observa a la mostra Rub 11, on a més dels homòlegs esmentats també es troba una mescla de C12-C20 metilcetones de longitud de cadena parell amb màxims a C12 i C18. 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 C23. Finalment les mostres Rub 04, Rub 18 i Rub 24 es caracteritzen per unes distribucions entre C20 i C33 amb màxim entorn de C29 i absència de C12-C18 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 C20 (veure figura 9). A més d'aquestes cetones lineals, també es 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.

La composició de la fracció àcida es presenta a la figura 10 mostrant els corresponents cromatogrames de gasos. Aquests comprenen mescles d'homòlegs entre C14 i C32 amb predomini dels de nombre parell d'àtoms de carboni. A tots els casos, la distribució modal entre C22 i C32 és predominant. No obstant, també s'observa una distribució modal a l'entorn 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 també s'han trobat hidroxidàcids. 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 C26-C30 dels  $w$  i  $w-1$  hidroxidàcids de longitud de cadena parell així com una distribució d'hidroxidàcids insaturats paral·lela a aquesta. A la mateixa mostra, entre els homòlegs de menor longitud de cadena (C16-C24) també s'han identificat dues distribucions modals sense predomini parell-senar de  $w$  i  $w-1$  hidroxidàcids que presenten un perfil paral·lel a la distribució d'àcids dicarboxílics (veure figura 10).

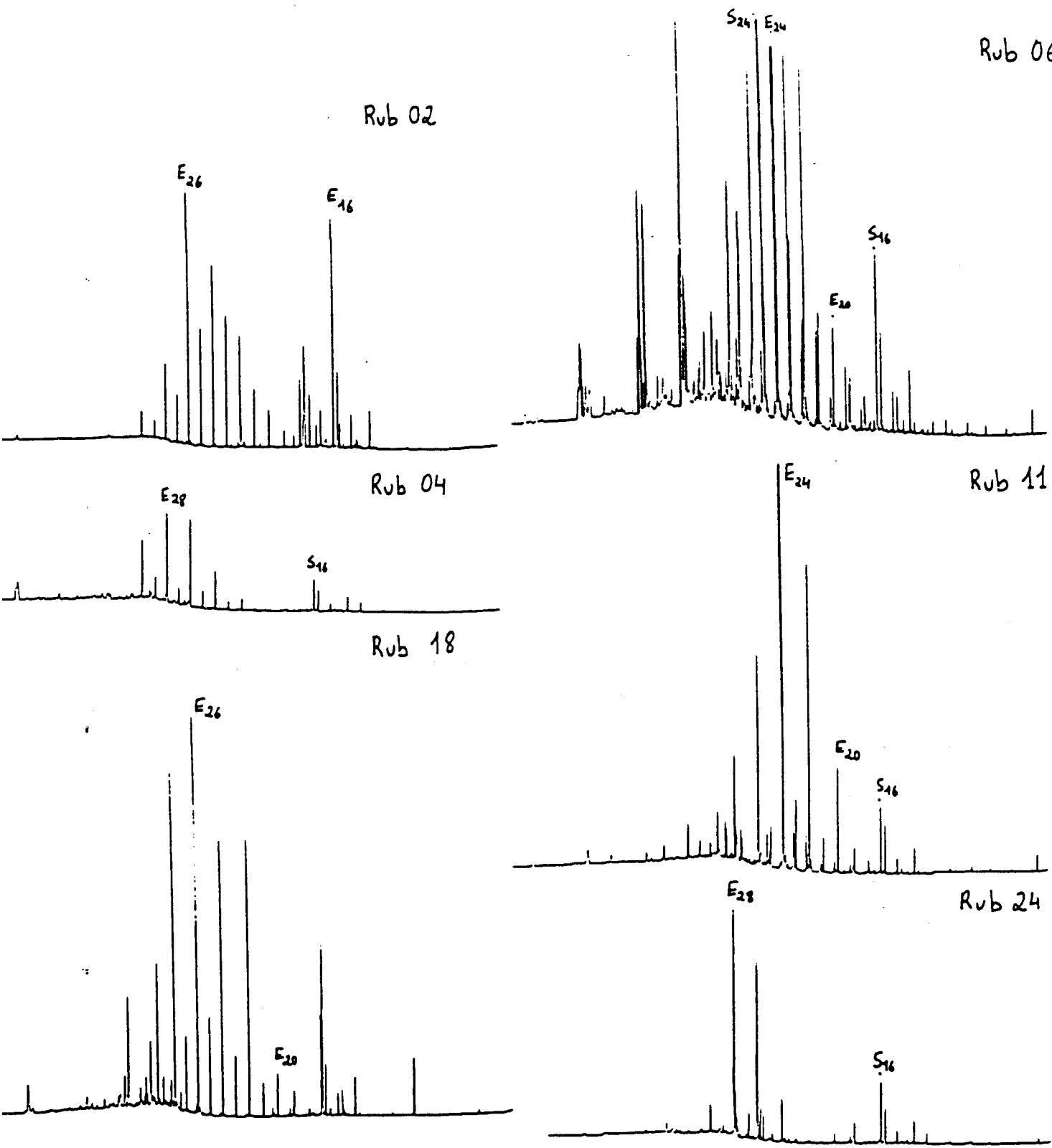


Figura 10. Cromatogrames de la fracció àcida de les mostres Rub 02, 04, 06, 11, 18 i 24 corresponents als àcids carboxílics (metil, E i trimetilsilil, S) ester derivats .

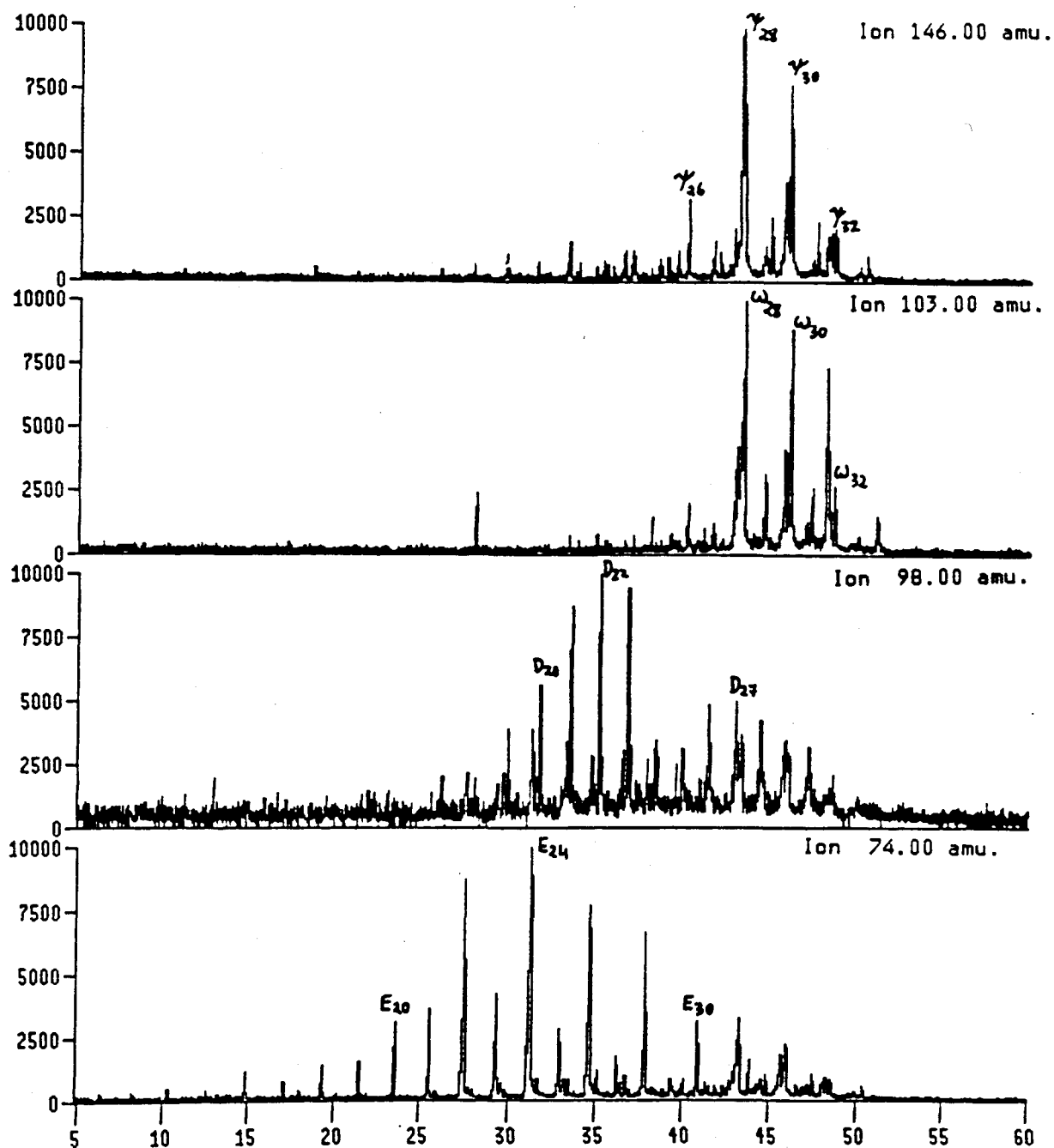


Figura 11. Fragmentogrames de la mostra Rub 06 que mostren els àcids com a metil esters (E, m/z 74),  $\omega$ -hidroxiàcids (m/z 103),  $\omega$ -1 ( $\gamma$ ) hidroxiàcids (m/z 146) i esters metílics dels àcids dicarboxílics (D, m/z 98).

## Compostos cíclics.

Esteroides. A les mostres Rub 02 i Rub 04 s'han identificat esterens amb lleuger predomini dels homòlegs C29 sobre els C27. En canvi, a Rub 06 i Rub 11, els esterens C27 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 C27, C28 i C29 respectivament. Aquests fragmentogrames mostren el predomini dels esterens insaturats en posició 4, 2 i 5 per ordre creixent de temps de retenció.

Els compostos d'estructura esterànica amb un anell aromàtic només s'han trobat 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 (pàg. 113).

Entre els esteroides oxigenats predominen els de funció hidroxil. Aquests s'han trobat en forma d'esterols i estanols a les mostres Rub 02, 06, 11 i 18. La seva 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 pels esterens. Es a dir, predomini dels C27 a Rub 06 i Rub 11 i dels C29 a Rub 02, Rub 04, Rub 18 i Rub 24. Finalment també s'han identificat cetones esteroidals, així a la mostra Rub 24 hi ha una quantitat molt important de  $5\alpha(H)$ -3-colestanona. Aquesta també es troba a les mostres Rub 18, 11 i 06 encara que en concentració més baixa. A aquestes mostres predomina la  $5\alpha(H)$ -24-etil-3-colestanona.

Hopanoides. Les distribucions d'homòlegs amb esquelet hopanoide que s'han trobat 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). No obstant, segons la mostra analitzada predominen uns homòlegs o altres. Així a les mostres Rub 02 i Rub 24, no hi ha quantitats significatives de 17(21)-hopè, mentre que a Rub 04 i Rub 18 ja són detectables, finalment a Rub 06 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'hopans és elevat i, com a la resta de mostres, predominen els homòlegs de la sèrie  $\beta\beta$ .

Pel que es refereix 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 C32 al C35 sense predomini.

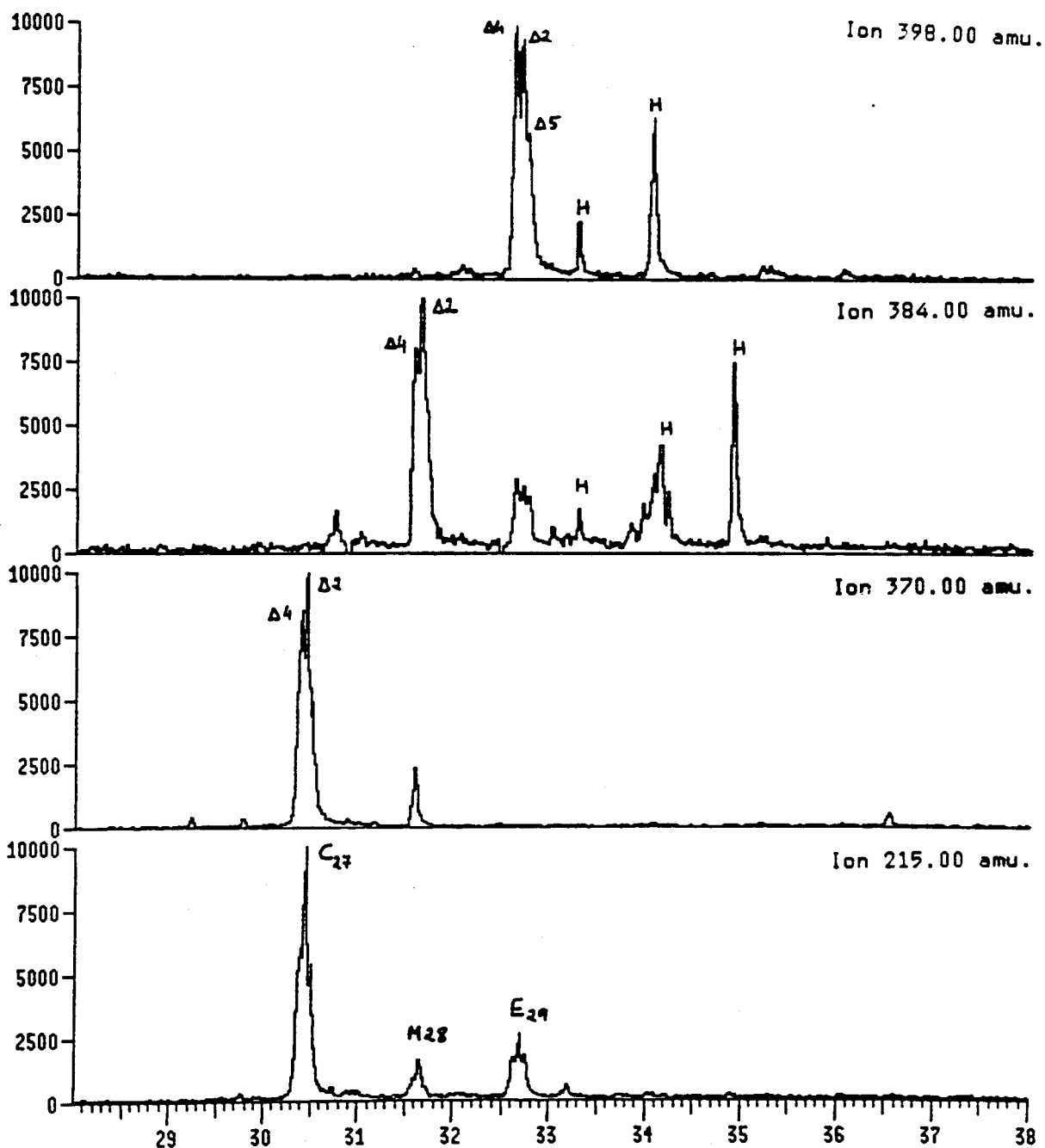


Figura 12. Fragmentogrames corresponents als esterens (m/z 215): colestens (m/z 370), 24-metilcolestens (m/z 384) i 24-etilcolestens (m/z 394), junt amb els hopans H de la mostra Rub 06.



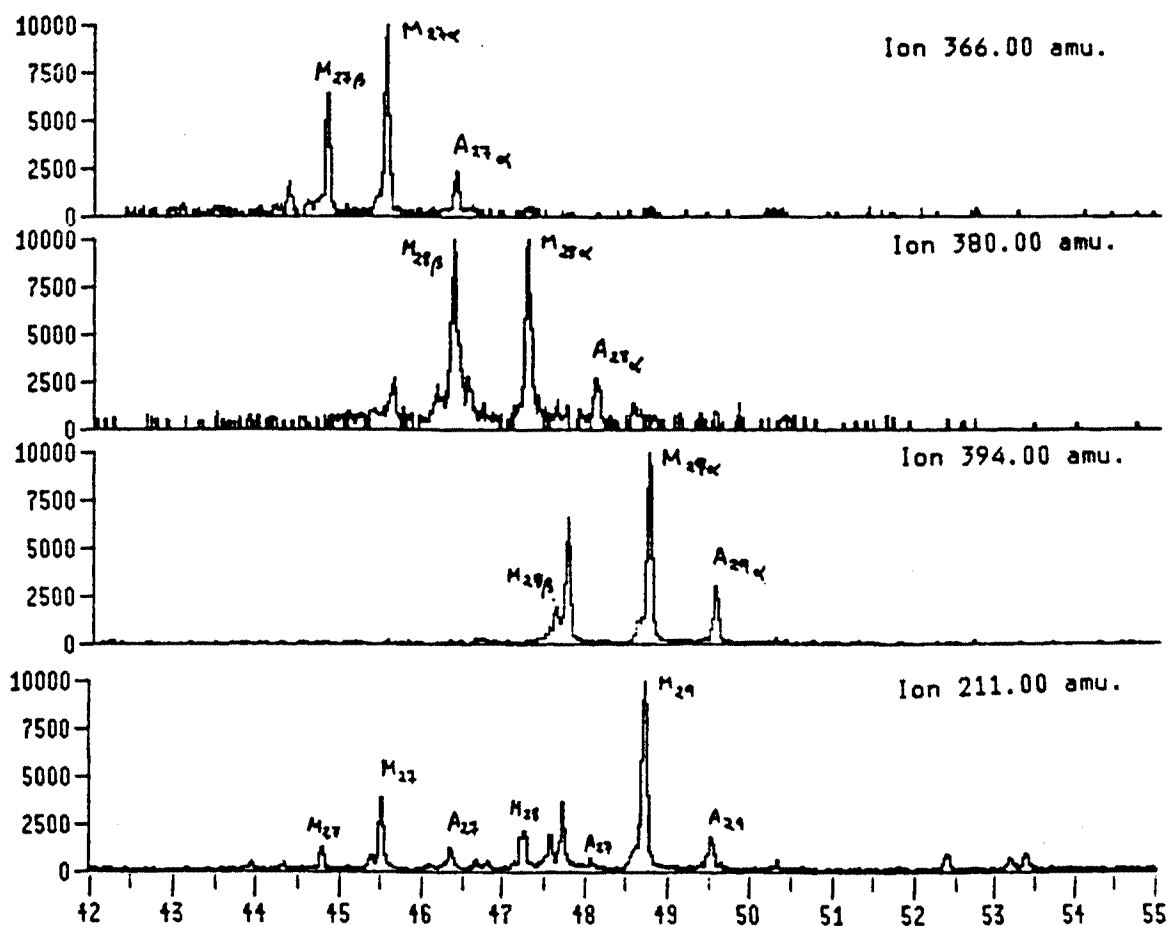


Figura 13. Fragmentogrames de la mostra Rub 18 corresponents als esteroides (M) i antrasteroides (A) amb un anell aromàtic (m/z 211) de C27 (m/z 366), C28 (m/z 380) i C29 (m/z 394).

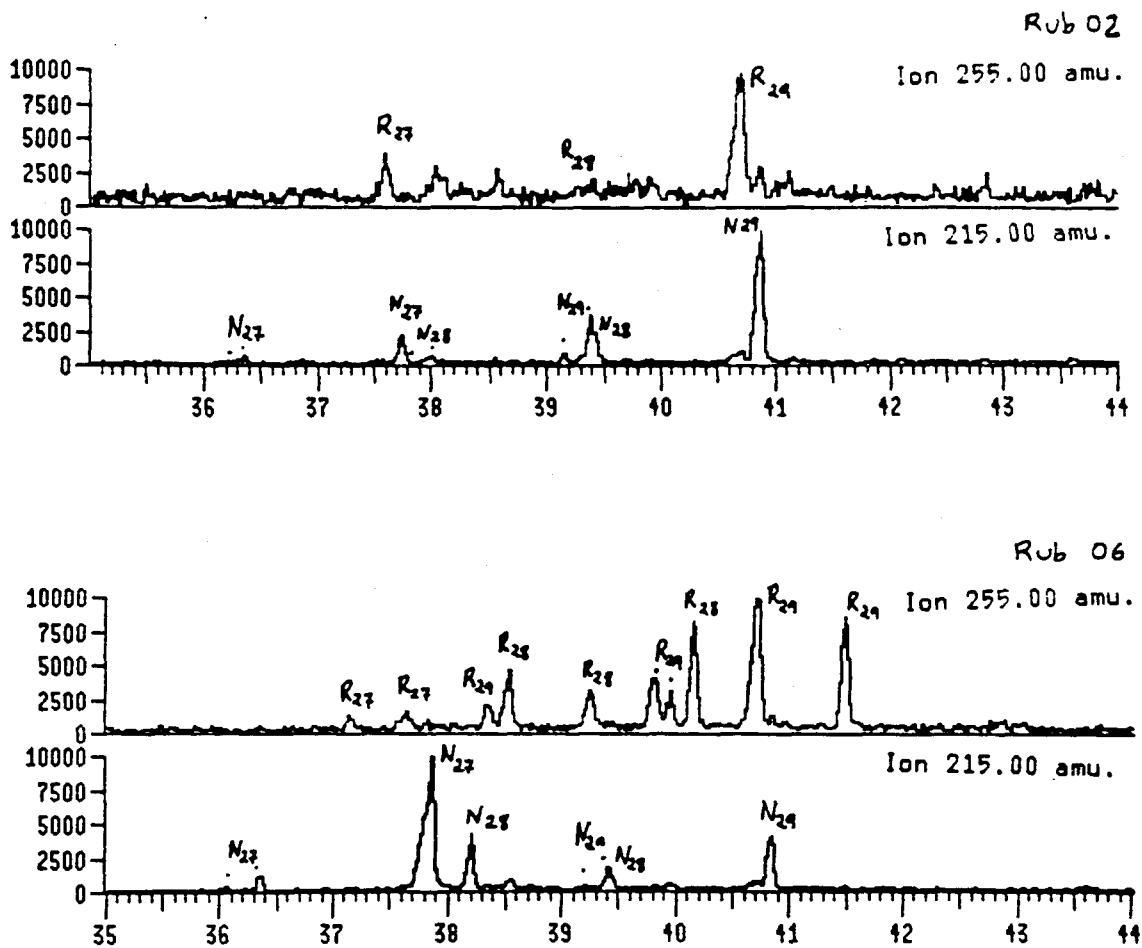


Figura 14. Fragmentogrames dels estanols (N, m/z 215) i esterols (R, m/z 255) de les mostres Rub 02 i Rub 06.

Taula 2

1. 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopà
2. 17 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopà
3. 29,30-bisnorhopè
4. 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-30-norhopà
5. 17(21)-hopè
6. 17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-30-norhopà
7. 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà
8. 13(18)-norneohopè
9. 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-30-norhopà
10. 17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-hopà
11. 2-hopè
12. 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-homohopà
13. 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-hopà
14. 21(22)-hopè
15. 17(21)-homohopè
16. 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-homohopà
17. 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-bishomohopà

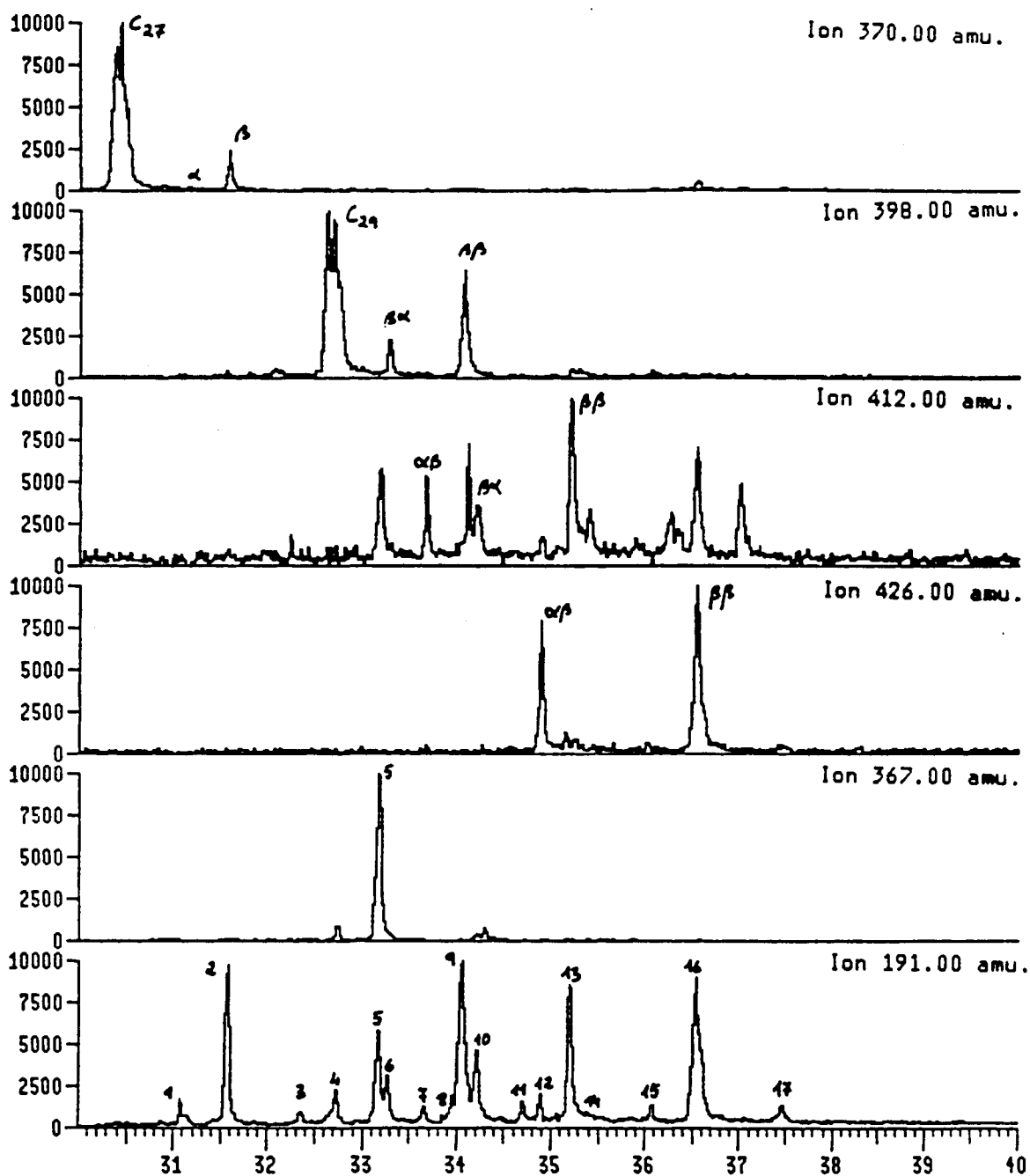


Figura 15. Fragmentograma corresponent als hopans de la mostra Rub 11 ( $m/z$  191) C correpon als colestens. Identificacions a la Taula 2 de la pàgina anterior.

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 06 (Figura 16). Les hopanones són importants a Rub 06 i Rub 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  $17\beta,21\beta(H)$ -bishomohopanoic.

No s'han detectat hopanoides sofrats.

Triterpenoides. Pel que respecta als triterpenoides sense funcionalitzar s'han trobat els derivats aromàtics, amb major o menor grau d'aromatització, de forma molt abundant a la mostra Rub 24. En aquesta s'han identificat els compostos que es mostren a les figures 19 i 20, que descriuen alguns dels processos diagenètics implicats en la seva formació. Així s'han trobat els compostos d'aromatització de la  $\beta$ -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 (XCIII); 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 seus productes finals de diagènesi el 1,2,9-trimetilpicè (CV) i els homòlegs desmetilats.

També s'han identificat els següents des-A-triterpens aromatitzats d'estructura oleanoide i ursanoide amb un grau d'insaturació progressiva: 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); 3,4,7-trimetil-1,2-dihidrocrisè (CXV) i també els seus productes finals de diagènesi, el 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).

Finalment, també s'han pogut identificar per primera vegada uns seco-C-triterpens totalment aromatitzats com el 1-(2,5,6-trimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CVIII), i el 1-(2,5-dimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CIX). Així com 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-benzil)-2-[2,7-dimetil-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 del 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 s'han trobat quantitats de friedelanona més elevades que a la resta de mostres. A Rub 04 aquesta ve acompanyada d'oleanones (CXXIV i CXXV) i ursenona (CXXVI) i de diverses des-A-triterpanones no identificades.

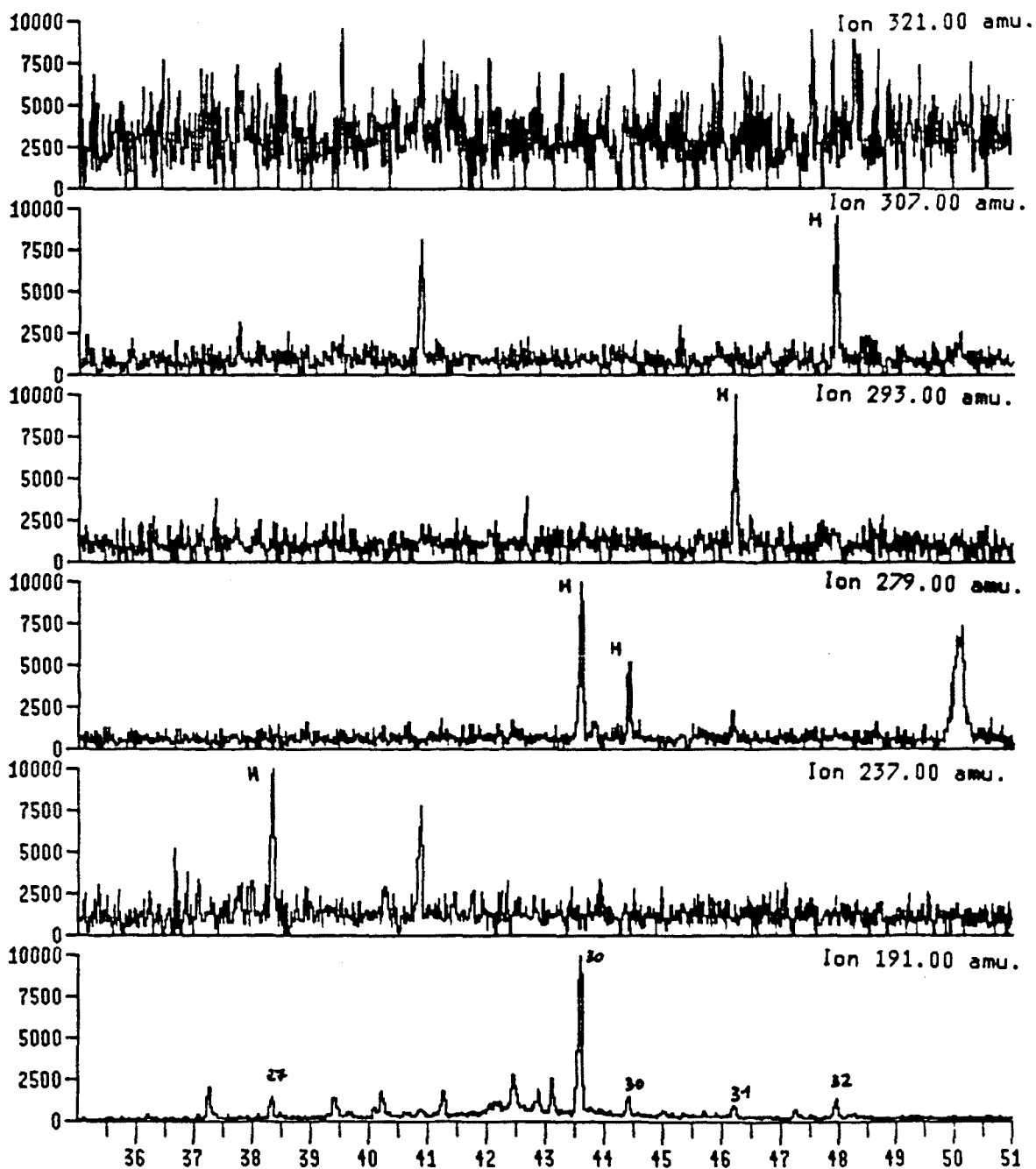


Figura 16. Fragmentograma de la mostra Rub 02 corresponent als hopanols (H, m/z 191) de 27 (m/z 237), 30 (m/z 279), 31 (m/z 293), 32 (m/z 307) i 33 (m/z 321) àtoms de carboni.

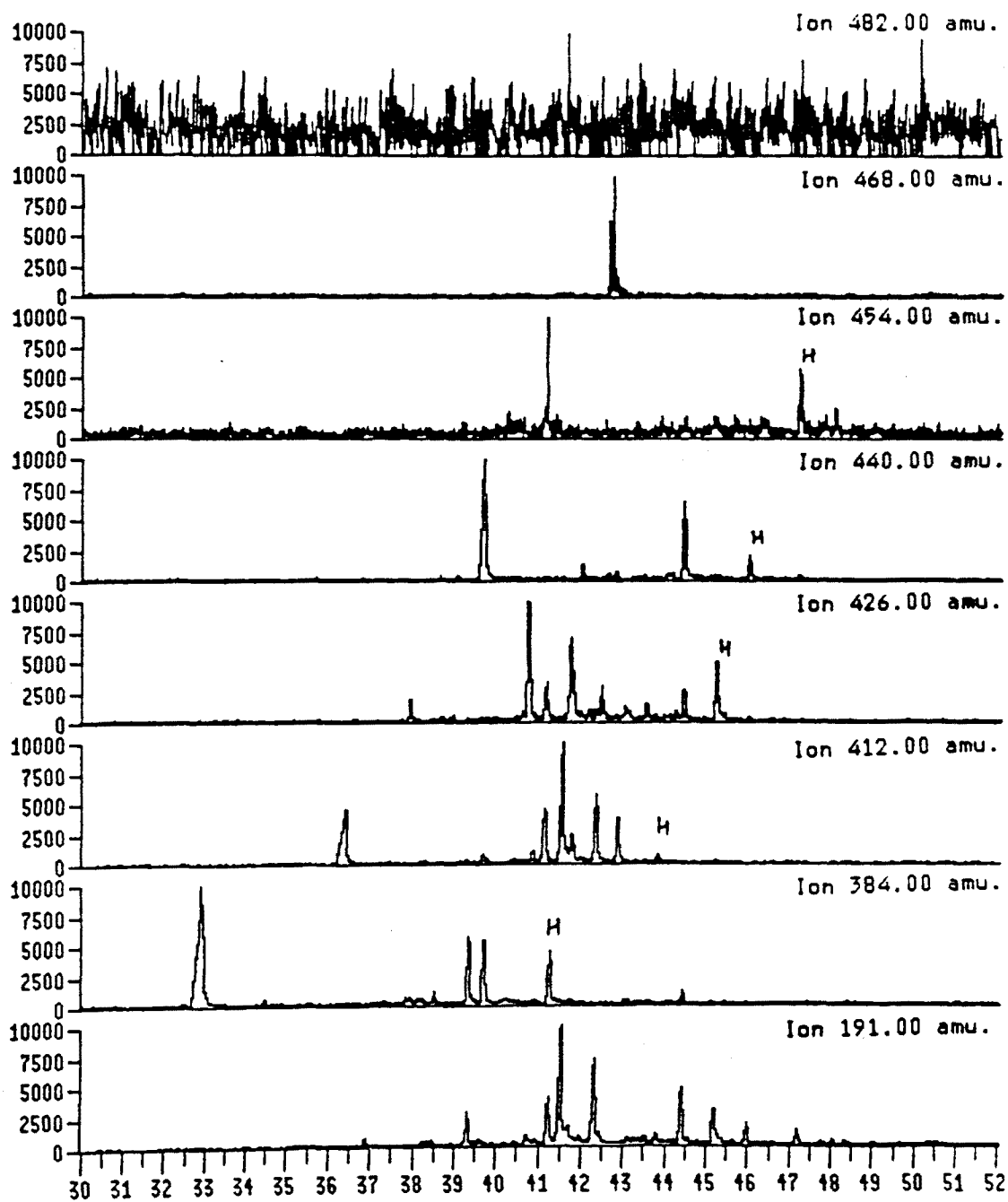


Figura 17. Fragmentograma corresponent a les hopanones de la mostra Rub 11 (H,  $m/z$  191) de 27 ( $m/z$  384), 29 ( $m/z$  412), 30 ( $m/z$  426), 31 ( $m/z$  440), 32 ( $m/z$  454), 33 ( $m/z$  468) i 34 ( $m/z$  482) àtoms de carboni.

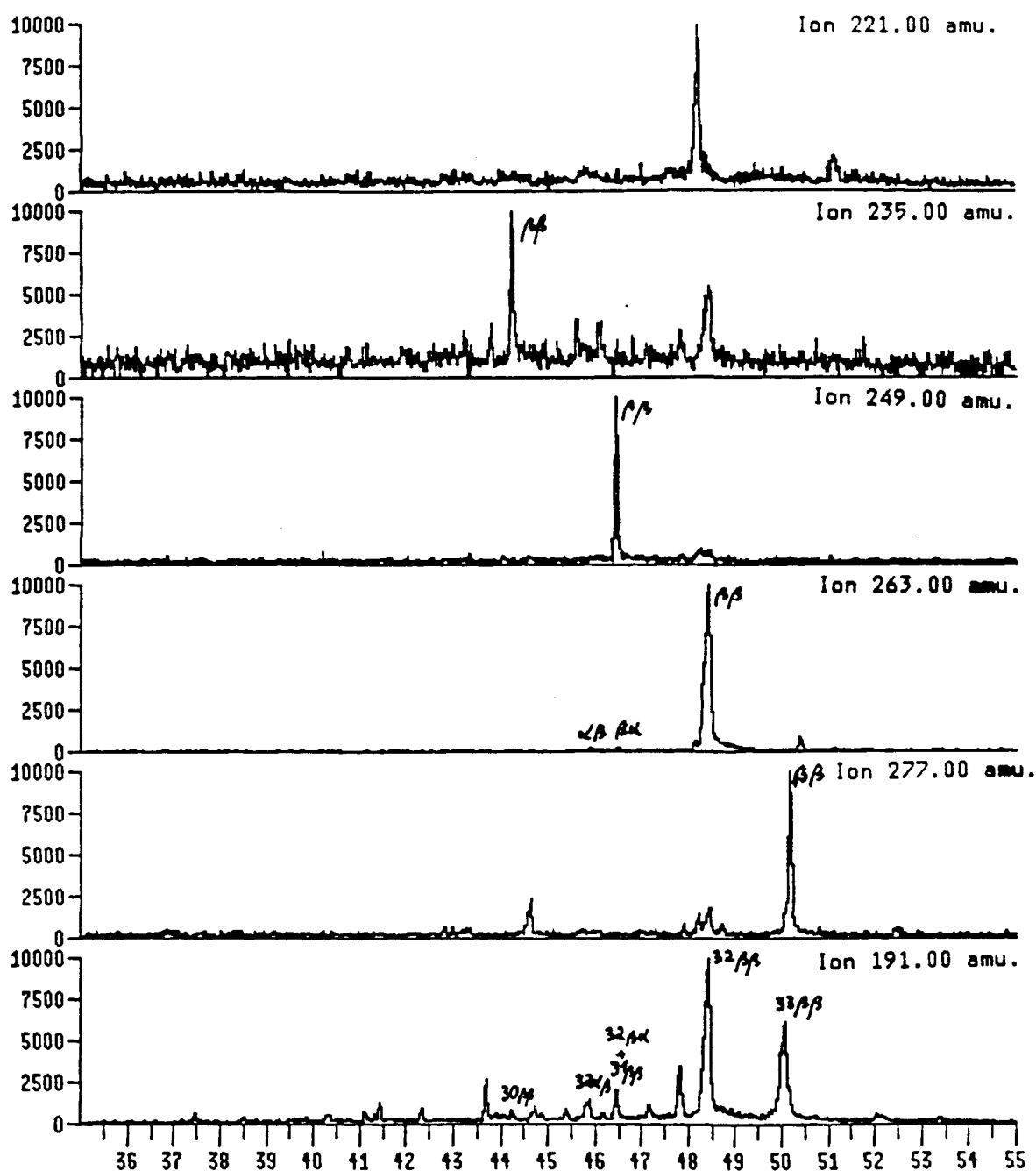


Figura 18. Fragmentograma corresponent als àcids hopanoics de la mostra Rub 11 (m/z 191) de 33 (m/z 277), 32 (m/z 263), 31 (m/z 249), 30 (m/z 235) i 29 (m/z 221) àtoms de carboni.

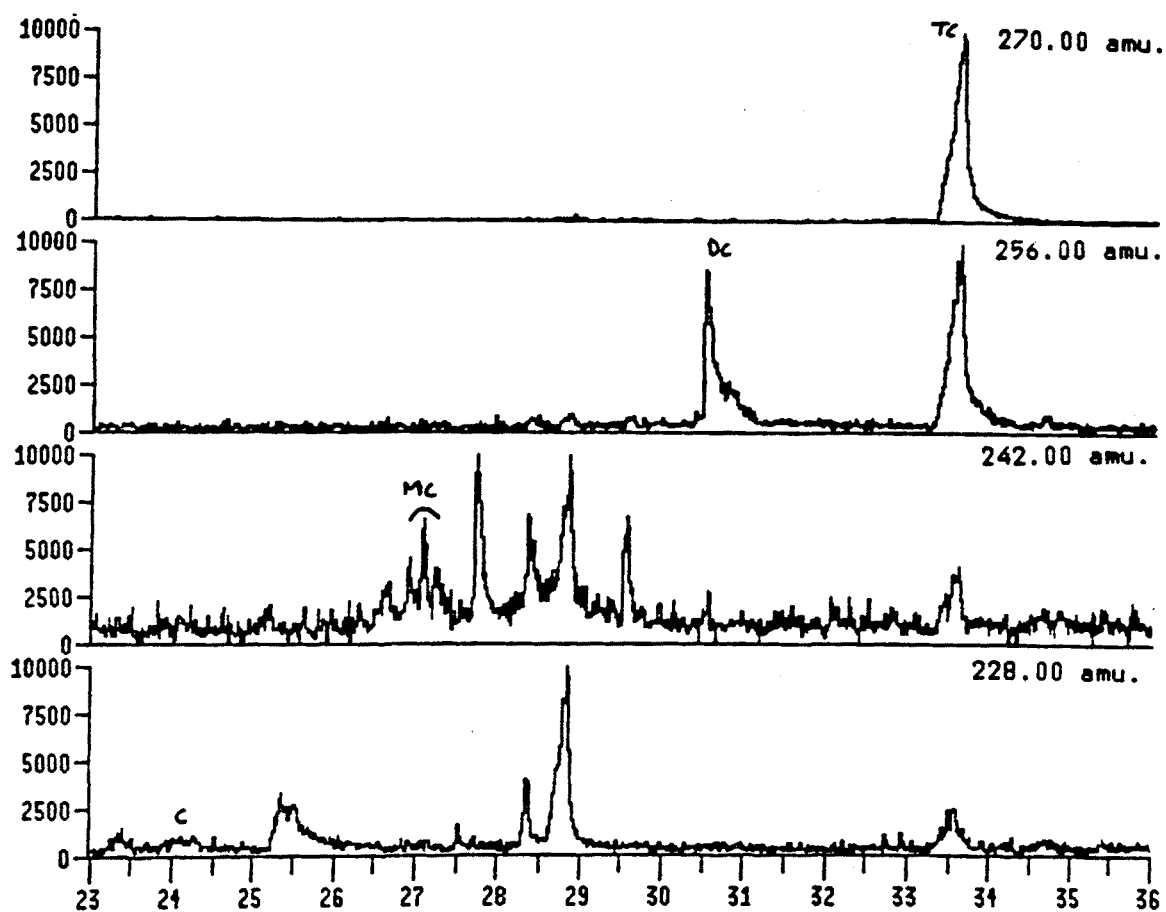


Figura 19. Fragmentogrames dels tri (TC, m/z 270), di (DC, m/z 256), mono (MC, m/z 242) metilcrisens i crisè (C, m/z 228) de la mostra Rub 24.



## APORTS 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, aldèhids i àcids superiors a C21, amb preferència dels de nombre de carbonis senar pels alcans, i parell pels alcohols, aldèhids i àcids. En alguns casos, especialmet 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 C23 i C25 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'aport bacterià, d'acord amb la composició dels hopanoides.

Una part d'aquests aportos bacterians han d'haver estat generats 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'aport bacterià òxic també es reflecteix en la composició de les metilcetones. Aquestes a la mostra Rub 18 tenen un màxim a C25 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.

Els aportos bacterians també es reconeixen a partir de la composició dels aldèhids, cetones, àcids i derivats d'aquests. Així, les distribucions d'aldèhids de les mostres Rub 06 i Rub 11 tenen el màxim a l'homòleg C22. Aquest paral·lelisme 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).

Òbviament, la presència d'aports terrestres tingué un efecte fertilitzador de l'antic llac de Rubielos, que donà lloc a una considerable acumulació d'aports algals en els sediments. Aquests són especialment destacats a les mostres anòxiques de Rub 06 i Rub 11 amb l'abundància d'estanols, estanols i esterens amb predomini dels homòlegs C27 sobre els C29. 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 s'han trobat a la fàcies C3 de la conca de Rubielos, ha permès establir uns índexs basats en els marcadors moleculars, que reflecteixen les alternàncies 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 a la present tesi: 17(21)-hopè/17 $\beta$ ,21 $\beta$ -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 $\beta$ ,21 $\beta$ -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, no obstant, 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. Es 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 progressiu augment 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 s'ha pogut identificar un nombre suficient de compostos intermedis que ha permès establir un esquema general de les etapes implicades (Simoneit, 1986; Simoneit et al., 1986; Hazai et al., 1986; Chaffee et al., 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 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'extén 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).

A la present tesi, gràcies als compostos identificats (2, 2, 4a, 6a, 9-pentametil-1, 2, 3, 4, 4a, 5,6,6a,13,14,14a,14b-dodecahidropicè, 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 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 és 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 el que s'augmenta el nombre d'anells aromàtics. D'aquesta manera l'aromatització progressa fins a l'etapa final, el 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 al 1-(2,5,6-trimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età, (CVIII) identificat a la present tesi per primera vegada.

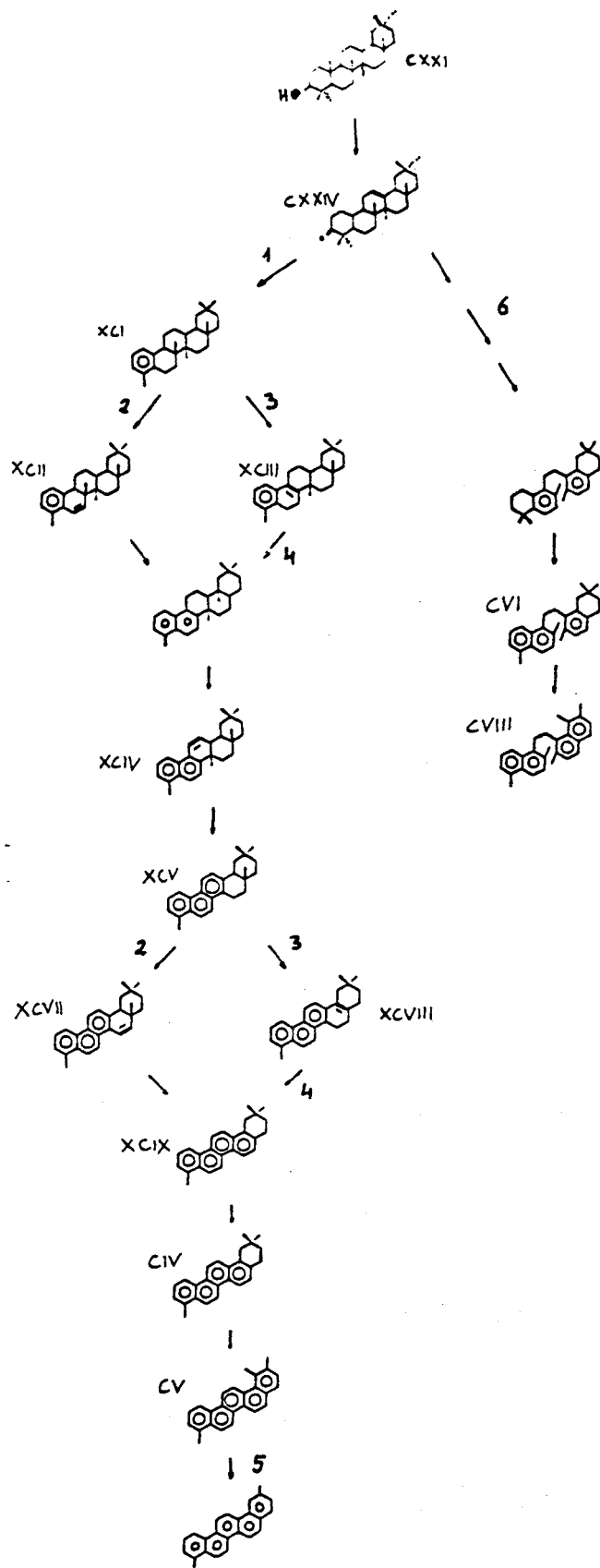


Figura 20. Procés de diagènesi dels triterpenoides.

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  $\beta$ -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-tetradecahidro crisè, 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 s'ha descrit 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 al 1,9-dimetilcrisè, el qual pot ésser originat per desmetilació del 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 s'han identificat per primera vegada a la present tesi 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 el 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2,7-dimetil-1-naftil)età (CXVIII).

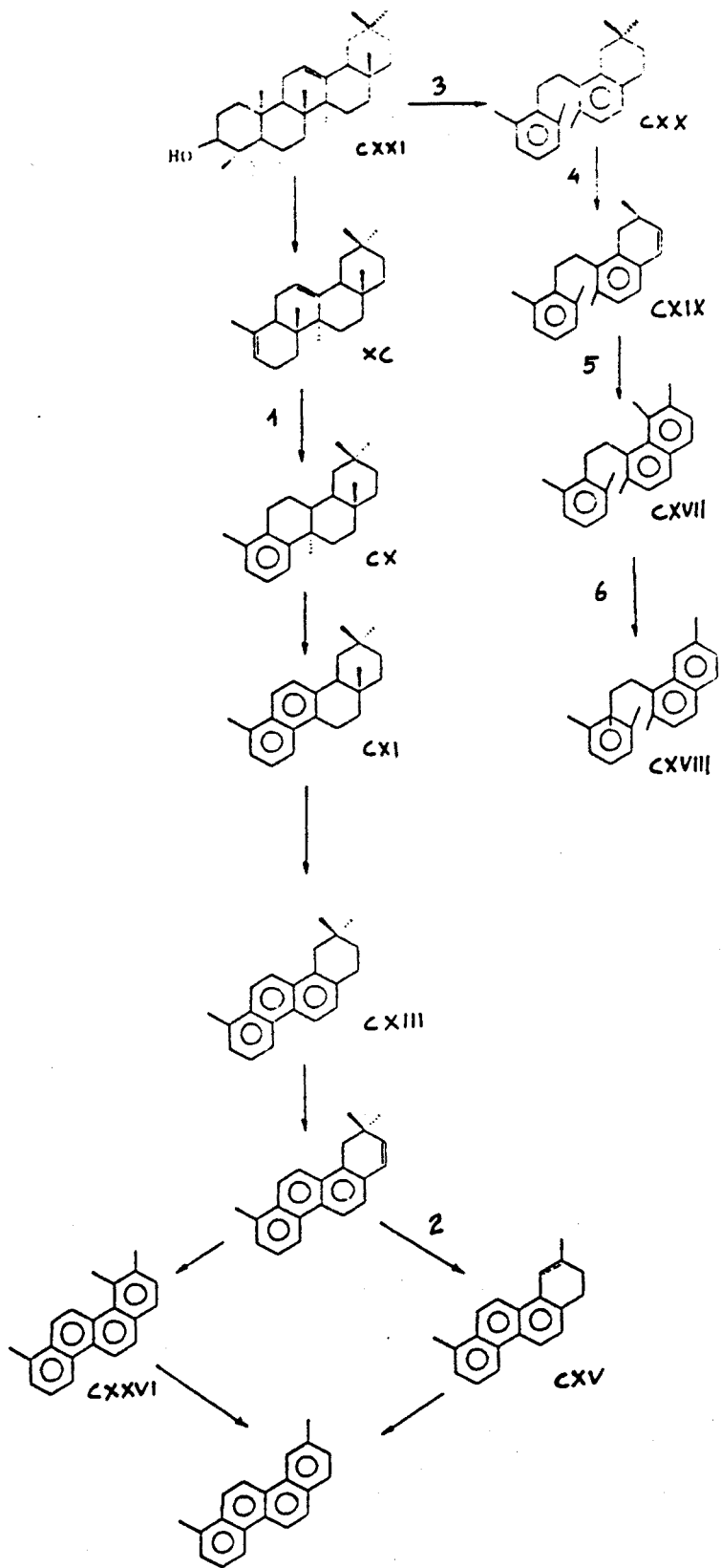


Figura 21. Procés de diagènesi dels des-A-triterpenoides.

### 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), donada 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. El doble enllaç se situa generalment en posició 2 (D), i posteriorment s'isomeritza a posició 4 (F) i 5 (G). En un següent estadi de diagènesi es produeix un reordenament estructural (Kirk i Shaw, 1975) que dóna 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 a la present tesi, 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).

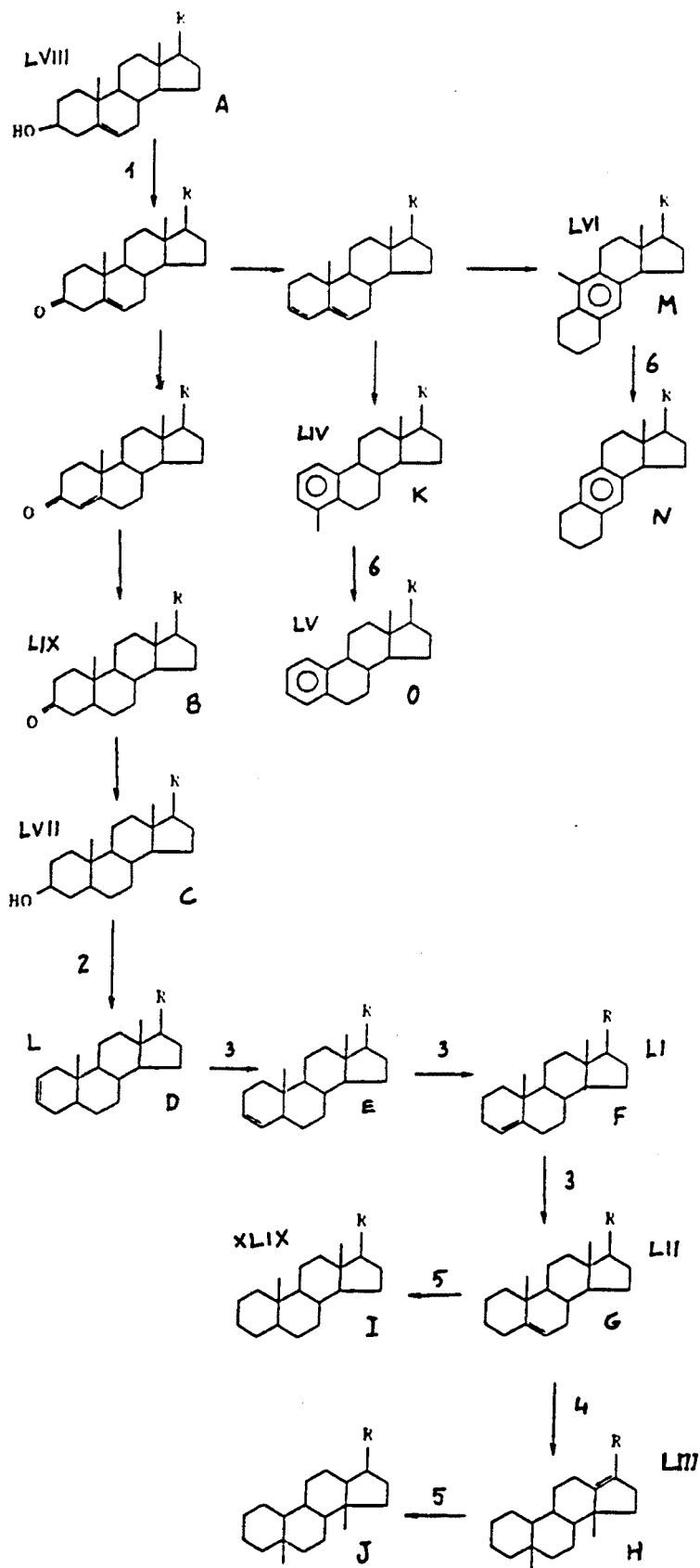


Figura 22. Processos de diagènesi dels esteroides.





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 Km<sup>2</sup> de superfície i una àrea font d'uns 120 Km<sup>2</sup>. 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, junt 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 al 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 arcòssiques 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 1000 m), són essencialment silicoclàstics (Pous et al., 1986) amb dipòsits lacustres potents de fins a 250 m, que afloren al SW (Sta Eugènia-Bor), veure figures 1 i 2. Aquests dipòsits lacustres estan formats majoritàriament per lutites laminades blau-verdoses i diatomites (principalment de l'espècie Melosira). En algunes fàcies diatomítiques de llac obert apareixen unes laminacions molt fines, les quals 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 s'ha determinat 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  $(\text{Ca}_2\text{Mn}, \text{Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Taula 1).

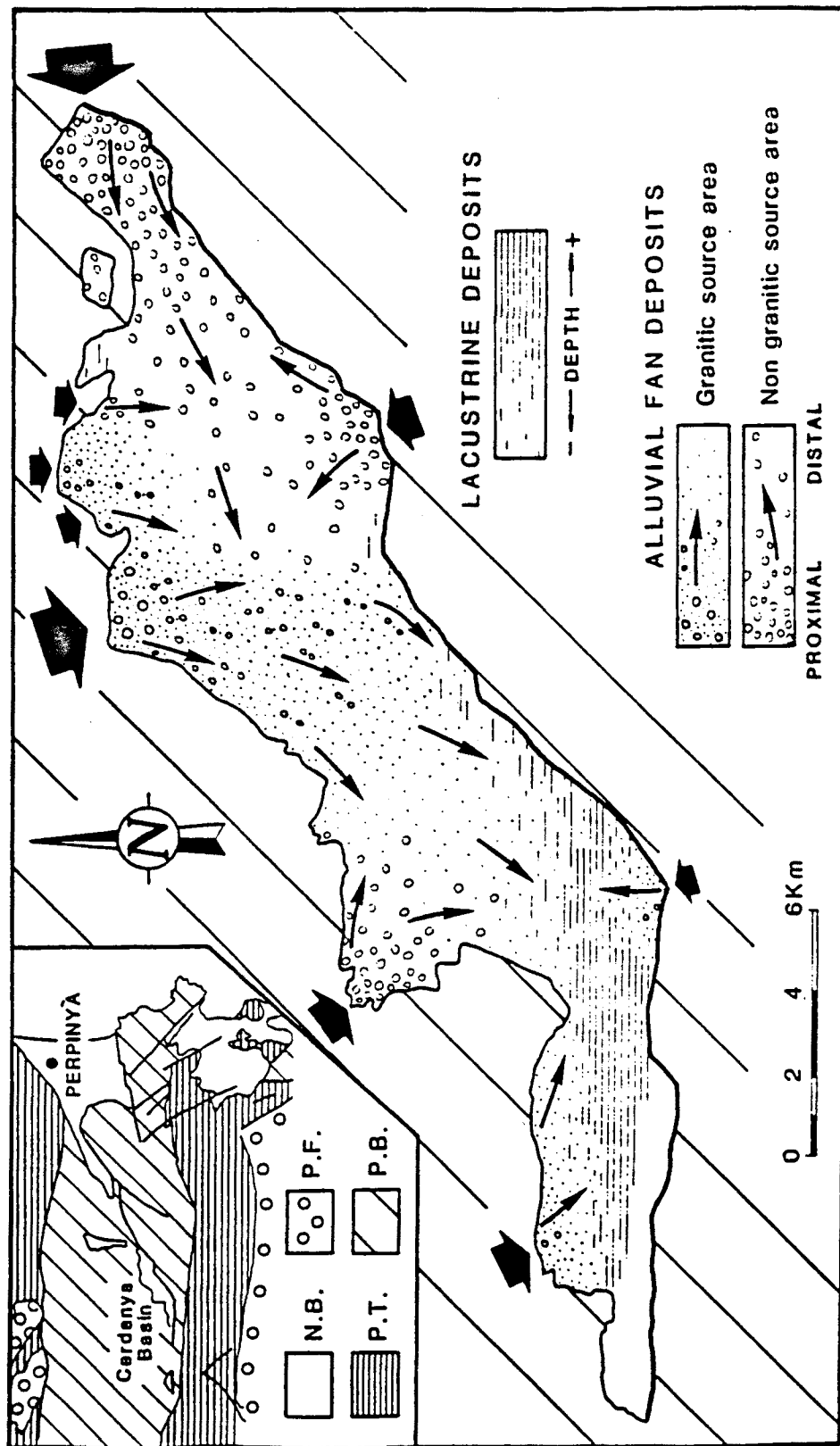


Figura 1. Situació geològica de la conca de la Cerdanya (extret de de las Heras et al., 1989).

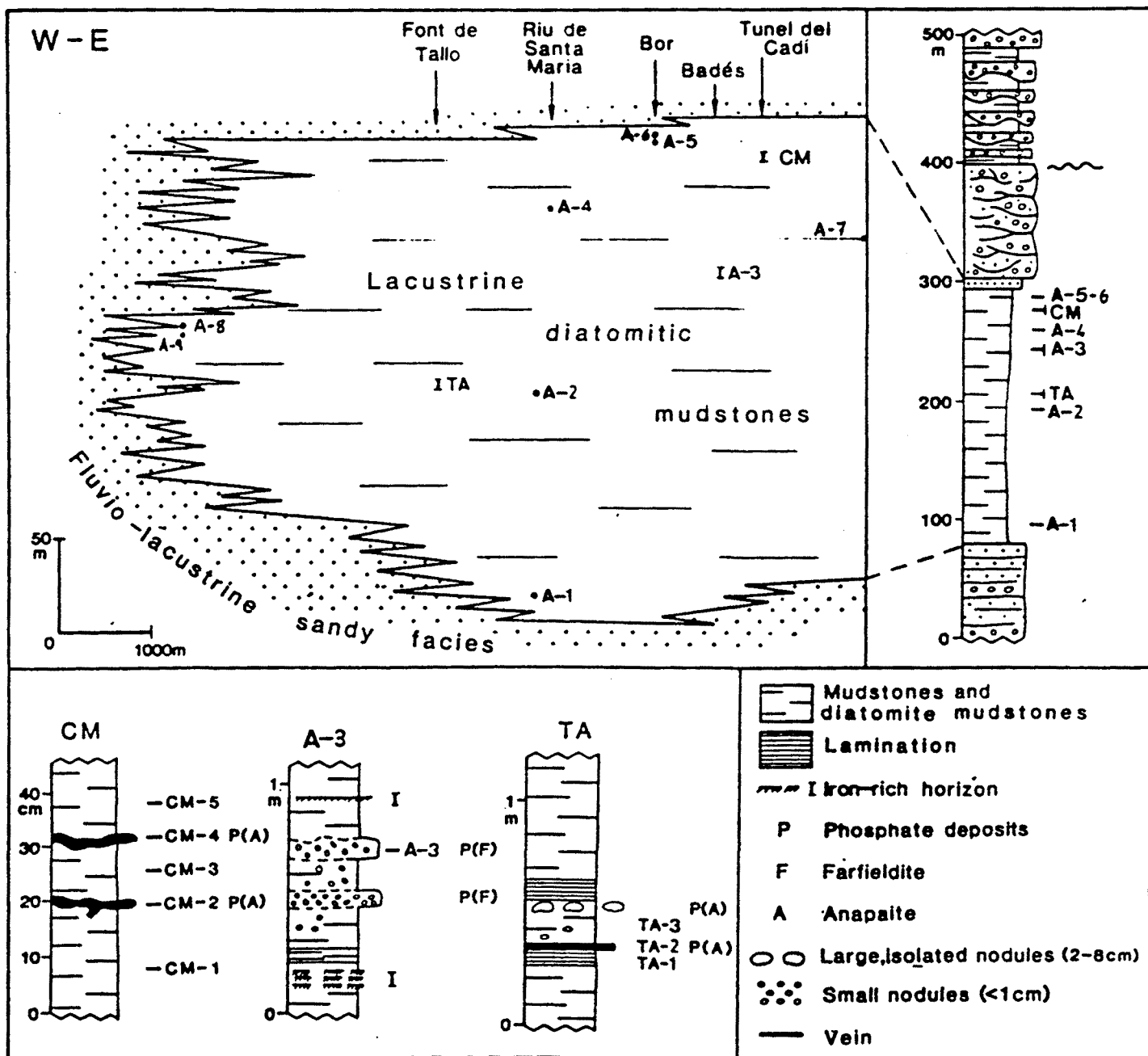


Figura 2. Columna estratigràfica amb la situació de les mostres a estudiar (extret de de las Heras et al., 1989).

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
P205 (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	1
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	0.74
Hopans totals (2)	0.18	2.0	0.01	0.94	0.26	-	-	-	-	7.0	1.3	1.5	0.01	0.26	0.01	0.20	0.01
B	0.04	0.2	0.005	0.008	0.02	-	-	-	-	0.25	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) ug/g de sediment (3) mg/g COT (4) % d'extracte soluble.

Raons: A) C25-35 / (C14-21+C25-35 B) Hopans/n-alcans C) C24-32 / (C14-20+C24-32)

Aquests fosfats diagenètics apareixen com a: a) Capes d'esferulites de fairfieldita (fins a 10 cm d'amplada). Les esferulites, que són de tamany milimètric, estan o bé escampades en matrius diatomítiques o bé empaquetades molt juntes i localment amalgamades. b) Nòduls (fins un diàmetre de 15 cm), essencialment constituïts d'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 i darrer cas, 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 [Llac 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  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  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 es descriuen a la Taula 1: litologia, composició global (carboni orgànic total, COT), contingut de fosfat (P205) 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 diatomites 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 estan constituïdes per vetes d'anapaïta localitzades a la part alta de la conca. Les capes adjacents CM-1, CM-3 i CM-5 s'han analitzat amb finalitats comparatives. La mostra TA-2 està 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 seu nivell subjacent A-9.



El contingut de fòsfor d'aquestes mostres, expressat com a percentatge de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es presenta a la taula 1. Les mostres TA-2, A-3, CM-2 i CM-4 (capes de fòsfor) contenen entre un 15 i un 18 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Aquests valors destaquen de la resta de mostres i representen un enriquiment molt gran respecte de les quantitats de fòsfor de roques normals. Per exemple les calcàries estudiades tenen un promig de 0.04 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 fòsfor sinó canvis pronunciats en pocs centímetres, des de l'ordre del 15% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fins a la concentració promig de 0.28%. Tan sols la mostra TA-3 conté un valor una mica més elevat, 0.99%. Aquestes discontinuïtats en les concentracions de fòsfor indiquen l'existència de diferències bé en els aports 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 fòsfor 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 fòsfor tenen una composició diferent de les capes adjacents. A la sèrie TA el carboni orgànic dels sediments rics en fòsfor decreix en relació a 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 a 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), Permianic (Powell et al., 1975); Beetle Creek (Australia), Cambriac (Sanstrom, 1980); Negev (Israel), Senonià (Amit i Bein, 1982); Conca de Gafsa (Tuníssia), Eocè inferior (Belayouni i Trichet, 1984). A la taula 1 es dona 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.

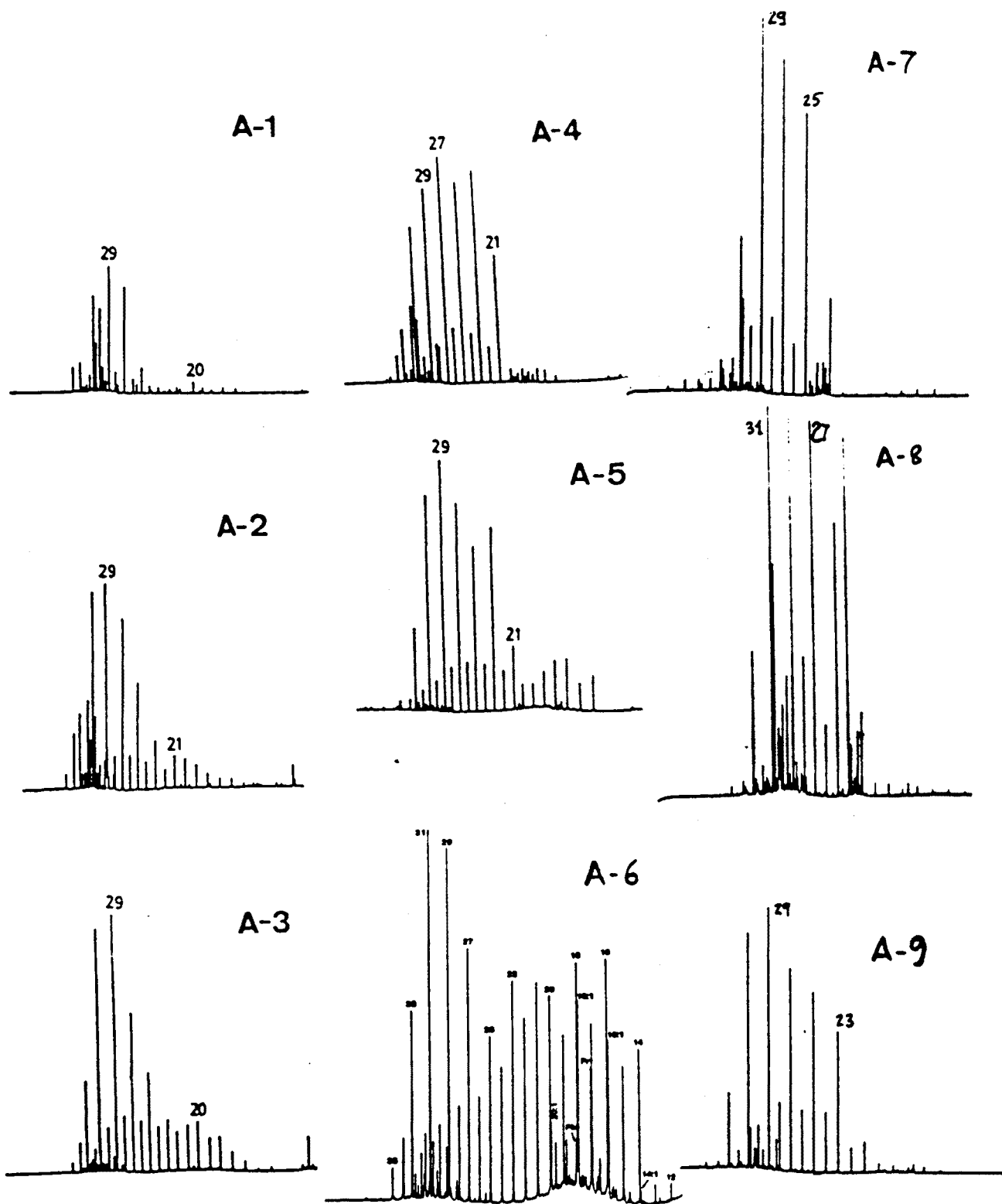


Figura 3.

(Continua)

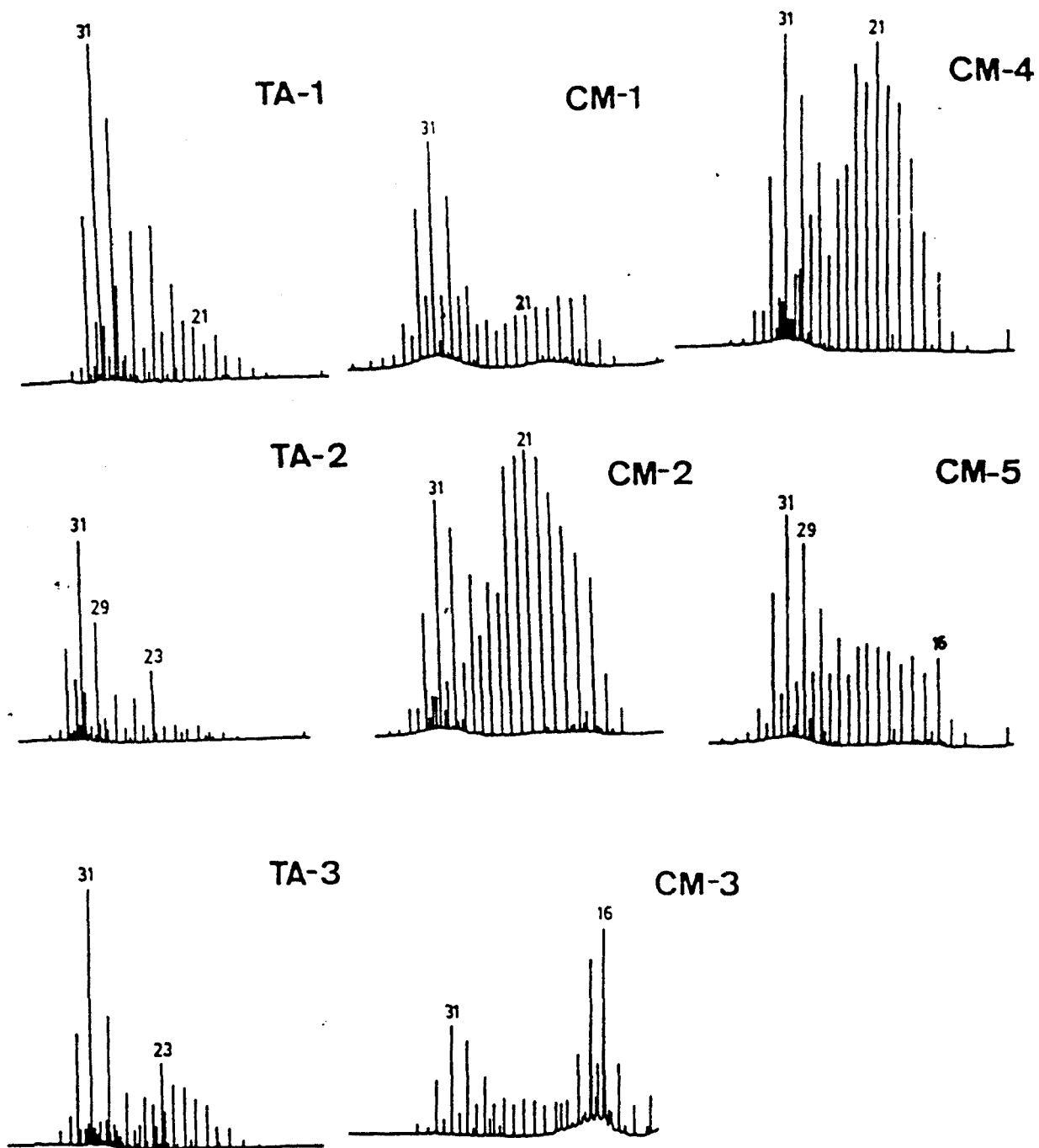


Figura 3. Cromatogrames de la fracció d'hidrocarburs alifàtics de les mostres estudiades.

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

Lignits A-7, A-8 i mostra de la capa subjacent (A-9). Es caracteritzen per una distribució modal d'alcans centrada a C29 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 C23. Aquestes mostres corresponen a zones de la vora del llac amb aportos terrestres al·loctons massius 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 C21 i C23. Com a minoritària es troba una distribució amb predomini senar entre C25 i C33 amb màxim a C31. 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 s'hi sobreposa una distribució d'homòlegs entre C27-C33 amb fort predomini senar i màxim a C31. Finalment la mostra CM-3 presenta una distribució modal entre C14-C18 amb màxim molt destacat a C16-C17.

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 C25 i C33 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 C14 i C20 amb preferència dels de nombre de 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-alkanols. 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 C28 i C34 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-triacontandiòl és el compost majoritari. A les mostres de llac obert les distribucions són diferents, comprenen homòlegs entre C26 i C36 amb un màxim de concentració pel 1,15-dotriacontandiòl (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.

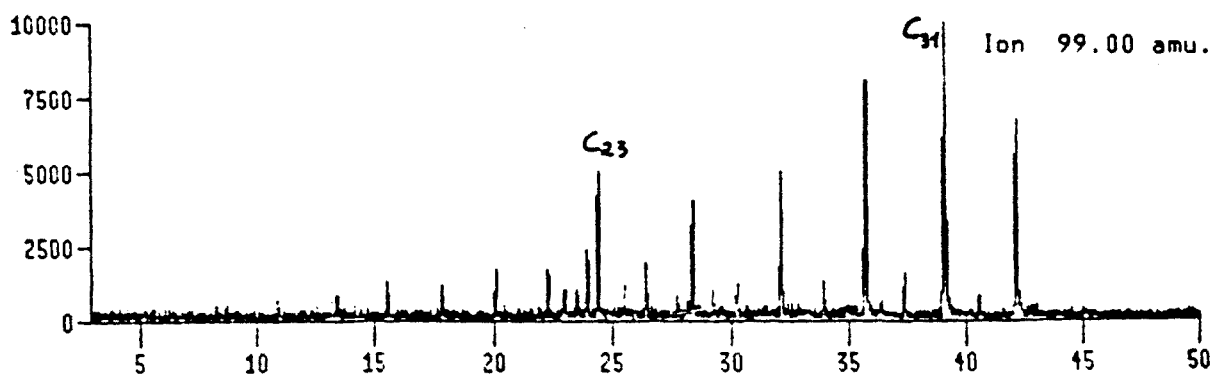
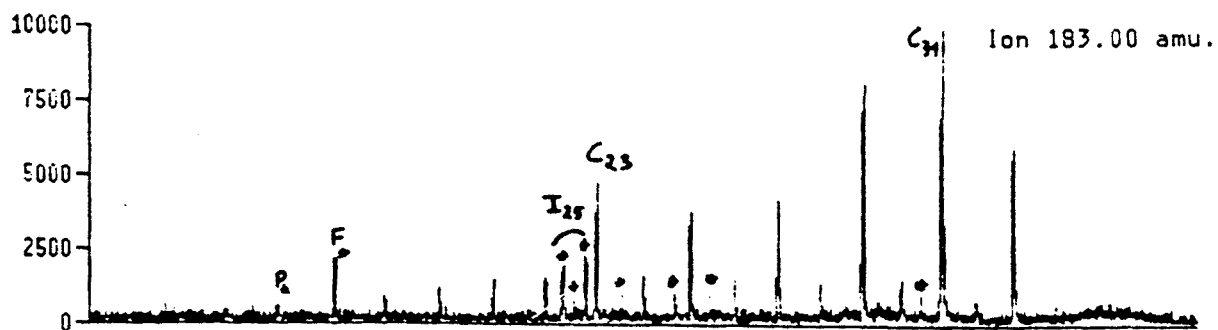


Figura 4. Fragmentograma de la mostra TA-2 corresponent als alcans ( $m/z$  99) i isoprenoides ( $m/z$  183). També es destaquen el pristà (P) i fità (F). Amb C es marquen els alcans i amb \* els isoprenoides.

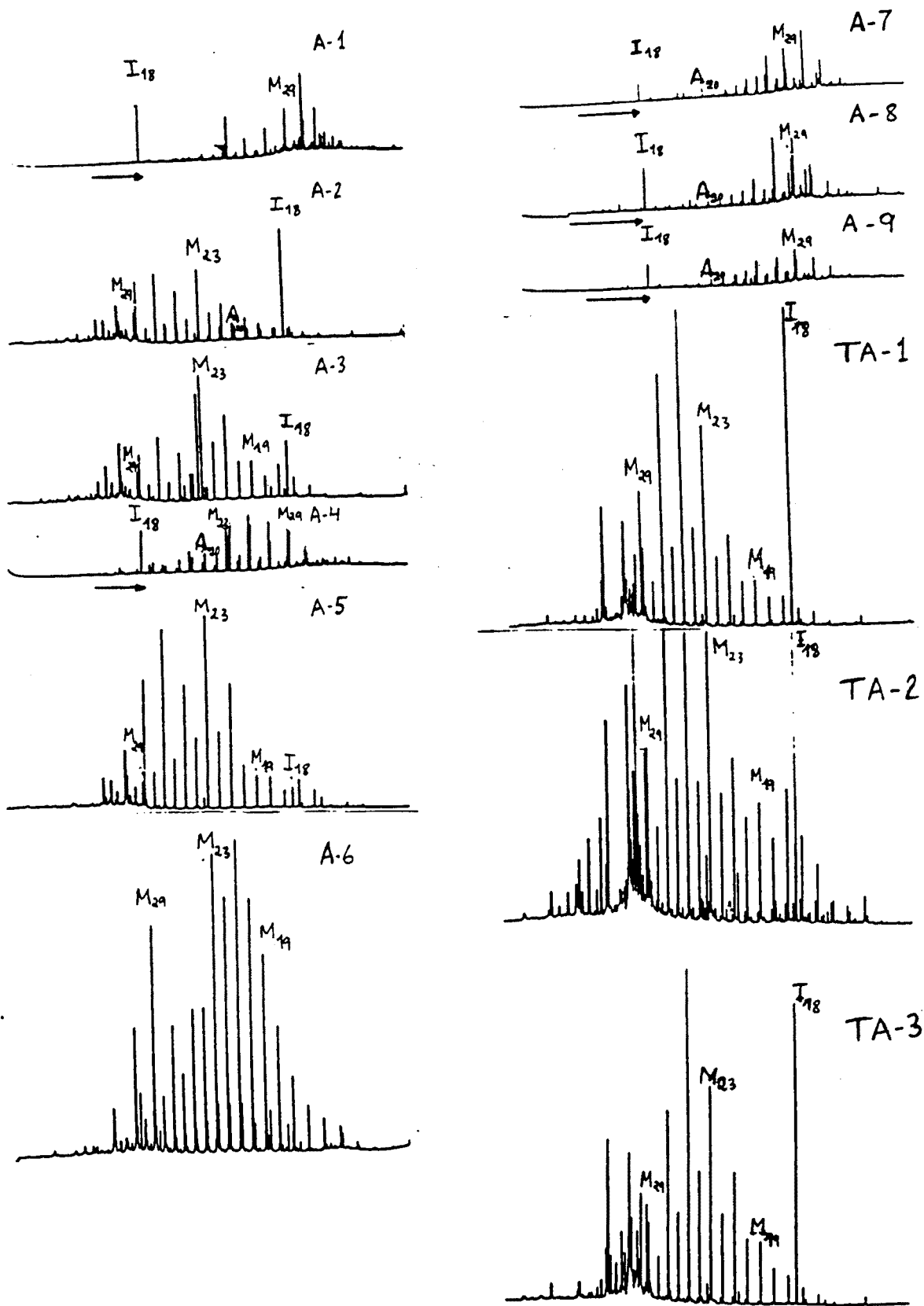


Figura 5.

(Continua)

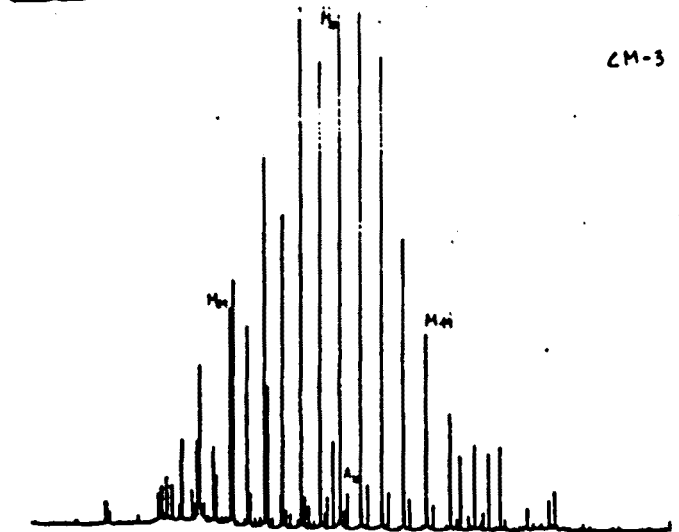
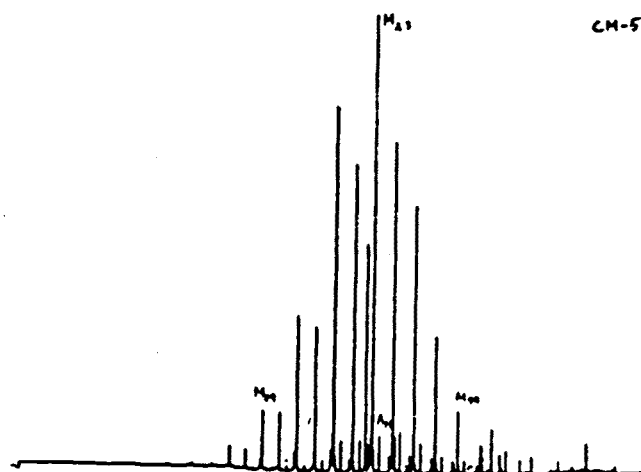
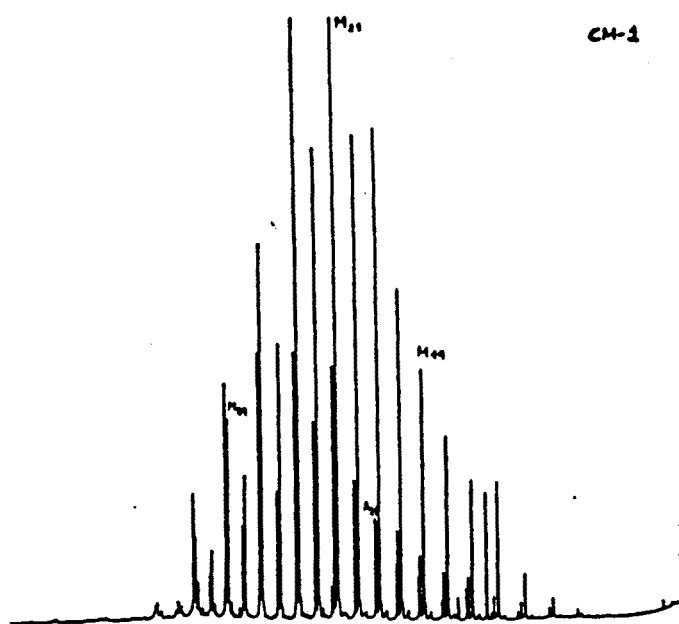
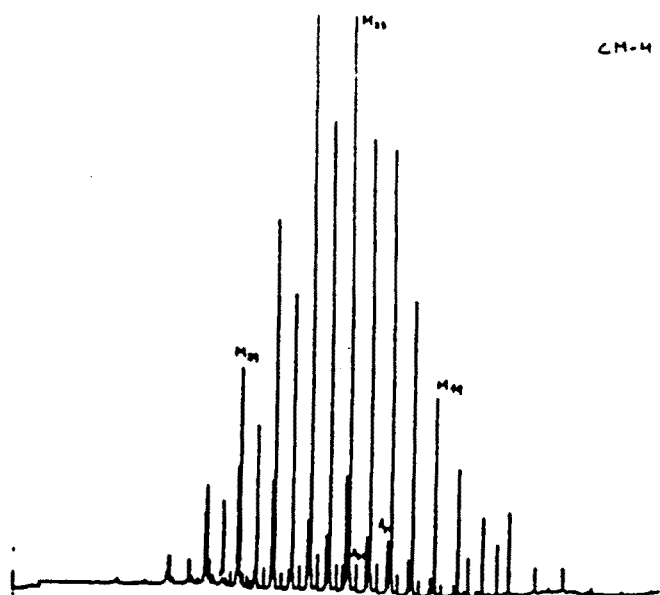
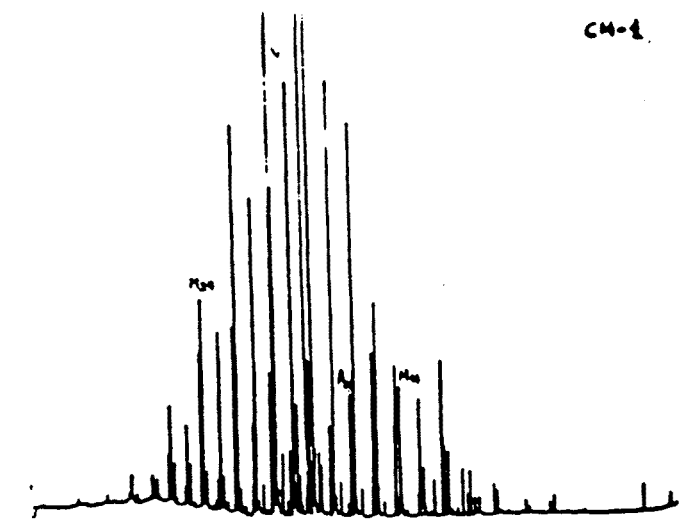


Figura 5. Cromatogrames de la cinquena fracció corresponents als alcohols de les mostres de la Cerdanya.

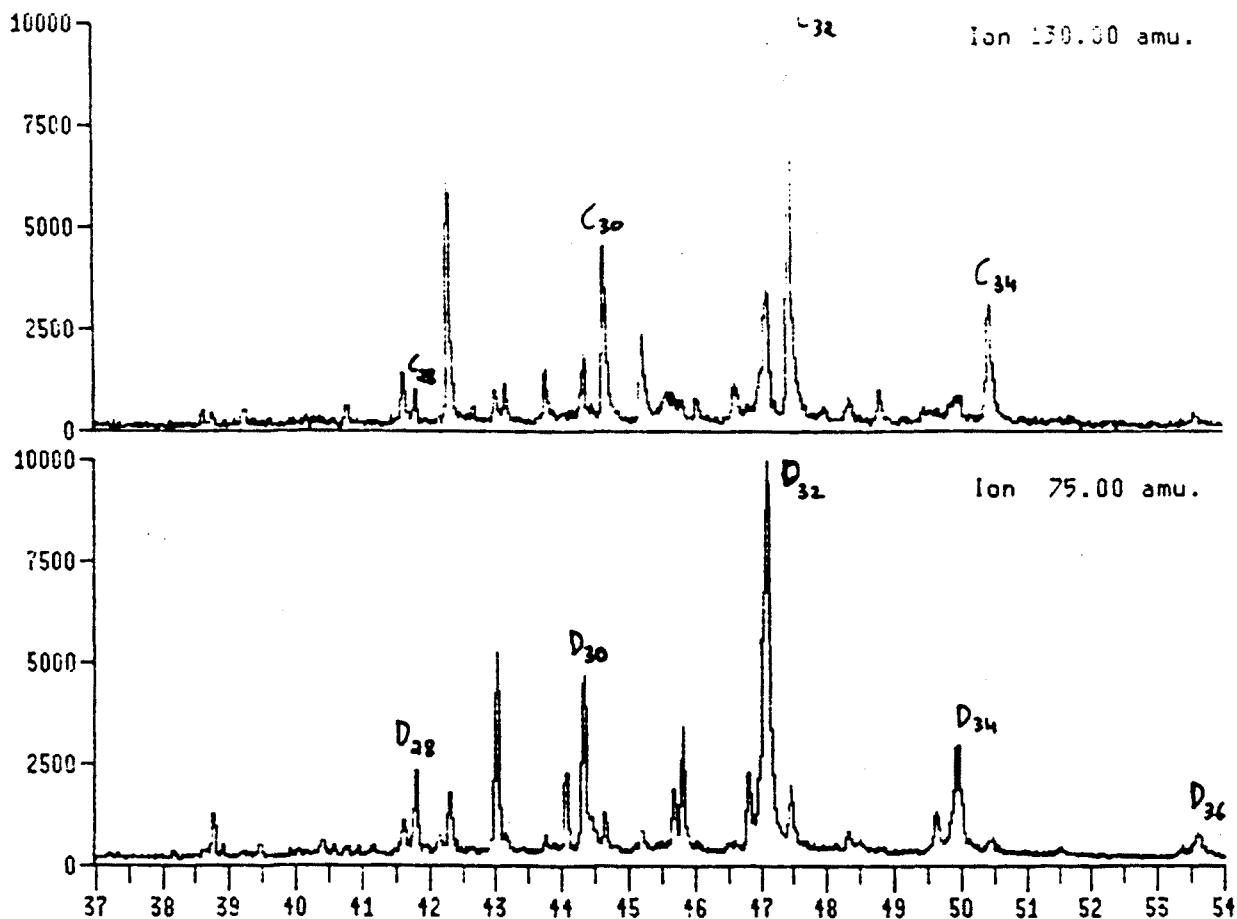


Figura 6. Fragmentograma corresponent als 1,15-alcandiols (D, m/z 75) i cetoalcohols corresponents (C, m/z 130) de la mostra A-1.

Els aldèhids de totes les mostres de la conca de la Cerdanya comprenen mescles d'homòlegs entre C15-C26 sense predomini parell-senar i el màxim que varia entre C20 i C22. A la figura 7 es mostra la distribució d'aldèhids de la mostra A-5, representativa de les distribucions abans esmentades. No obstant a les mostres de la sèrie TA també són significatives les concentracions d'aldèhids de predomini parell entre C24 i C28. El fitanal tan sols s'ha trobat en concentracions elevades a les mostres A-1, A-4 i sobretot TA-1 i TA-2.

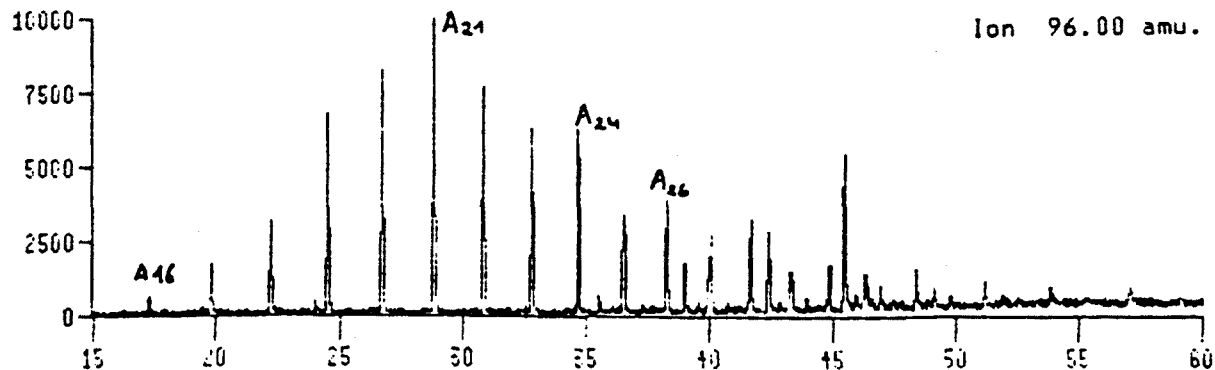


Figura 7. Fragmentograma dels aldèhids (A, m/z 96) de la mostra A-5.



Els cromatogrames corresponents a les distribucions de cetones es mostren a la figura 8. Aquestes comprenen mesclades de metilcetones entre C19 i C23 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 C29. A-1 i A-7 tenen el màxim a C31. Finalment, les mostres A-2, A-3 i A-5 tenen màxim a C23 i un segon màxim menys important a C21 (A-3) i C27 (A-2 i A-5). En alguns casos (sèrie CM i A-6) es troben distribucions sense predomini parell-senar amb màxim a C23.

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 es representa 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 entre C24 i C30 amb màxim a C26-C28. 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 C20 i C24. 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 C24. A la figura 10 es mostren unes distribucions representatives de les diferents famílies d'hidroxiàcids identificades.

Els  $\alpha$ -hidroxiàcids s'han trobat en concentracions significatives a A-1, A-3 i A-9, amb distribucions que comprenen els homòlegs entre C24 i C30 i màxim a C28.

Els hidroxiàcids substituïts en posicions centrals de la cadena normalment no presenten predomini parell-senar. A les mostres estudiades s'han trobat els homòlegs entre C24 i C36 amb màxim a C28 (A-3), C33 (A-4) i C34 (A-1).

Les distribucions dels  $\omega$ -1 hidroxiàcids, presenten predomini dels homòlegs amb nombre parell d'àtoms de carboni. Generalment comprenen compostos entre C24 i C32 amb màxim a C26 (A-7 i A-8), C32 (A-2) i C28-C30 per a tota la resta de mostres.

Finalment les distribucions dels  $\omega$ -hidroxiàcids presenten més diferències. En general es troben distribucions d'homòlegs entre C16 i C32 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 C24, 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  $\omega$ -hidroxiàcids insaturats, també amb predomini dels homòlegs entre C28 i C34 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.

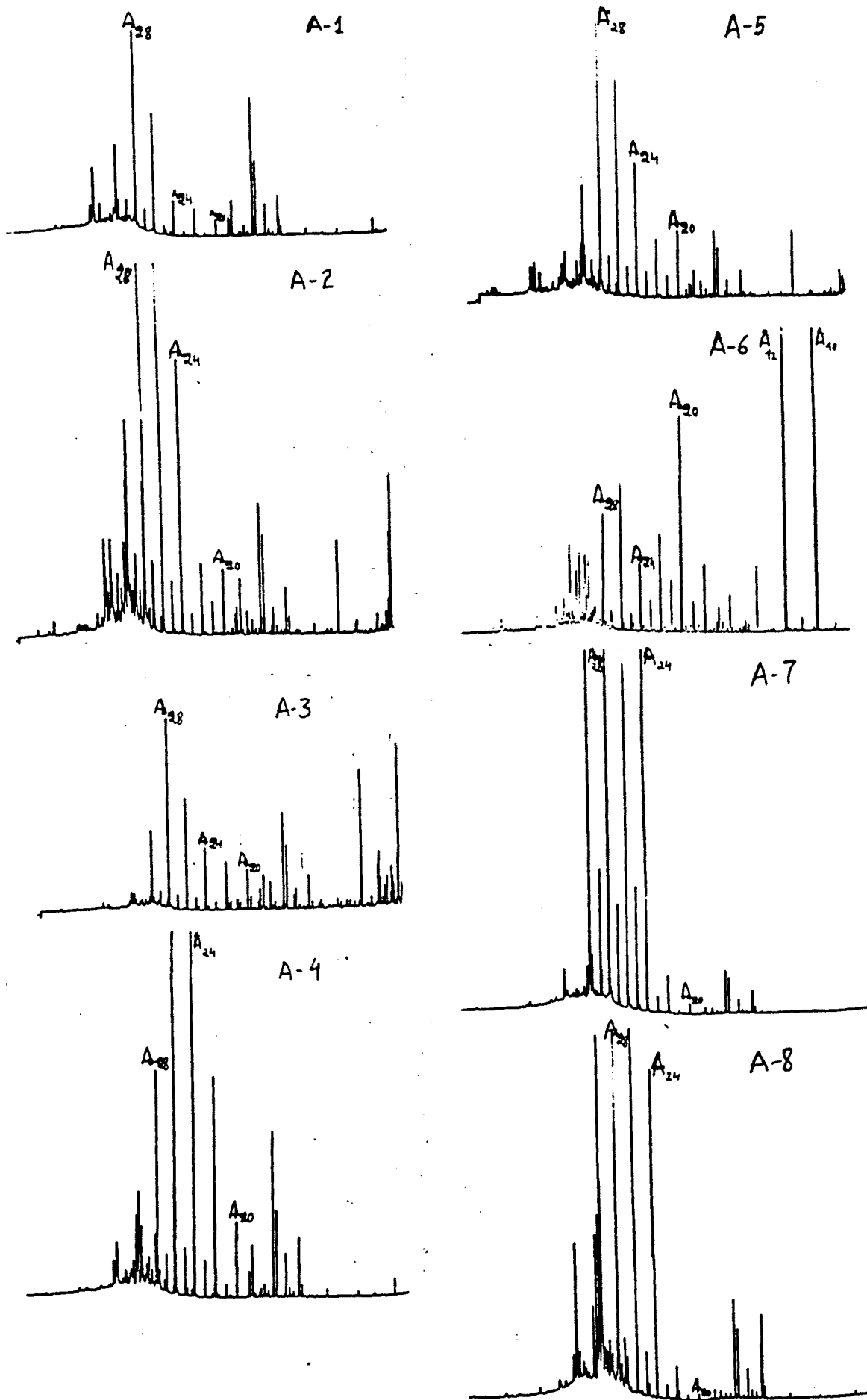


Figura 8.

(Continua)

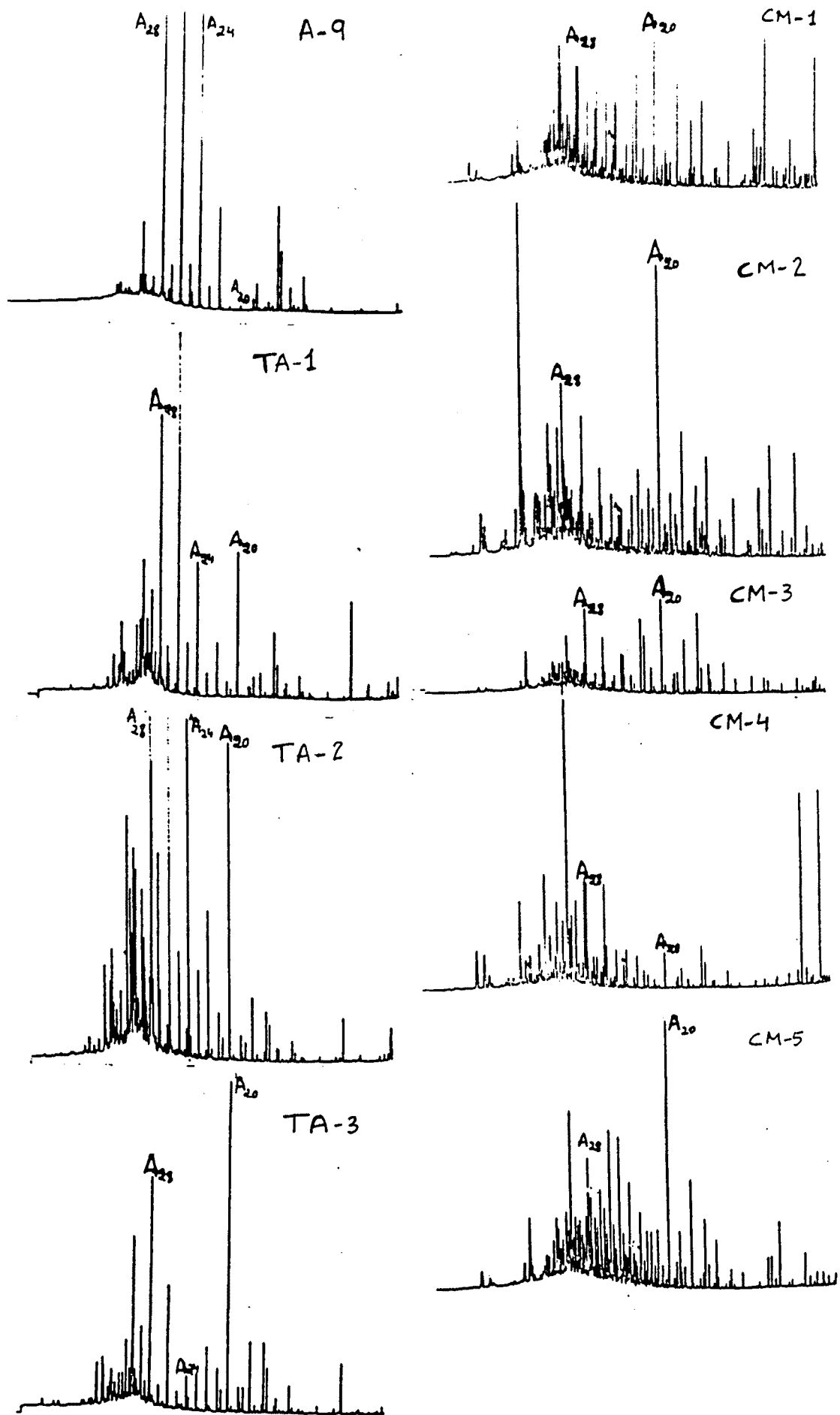


Figura 8. Cromatogrames de la quarta fracció corresponents als aldèhids (A) i cetones (M) de les mostres de la Cerdanya.

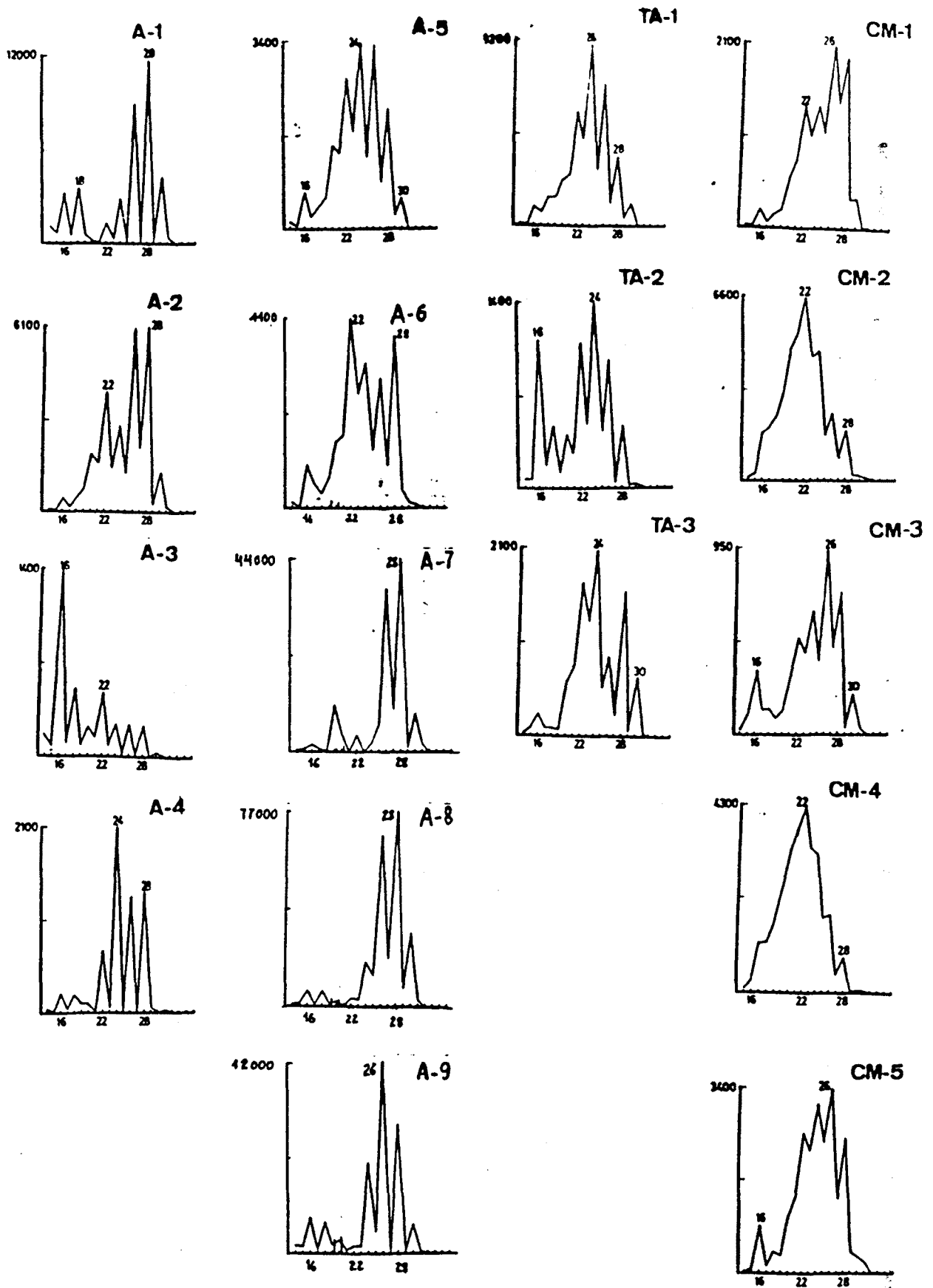


Figura 9. Diagrames de distribució dels àcids carboxílics de les mostres de la Cerdanya.

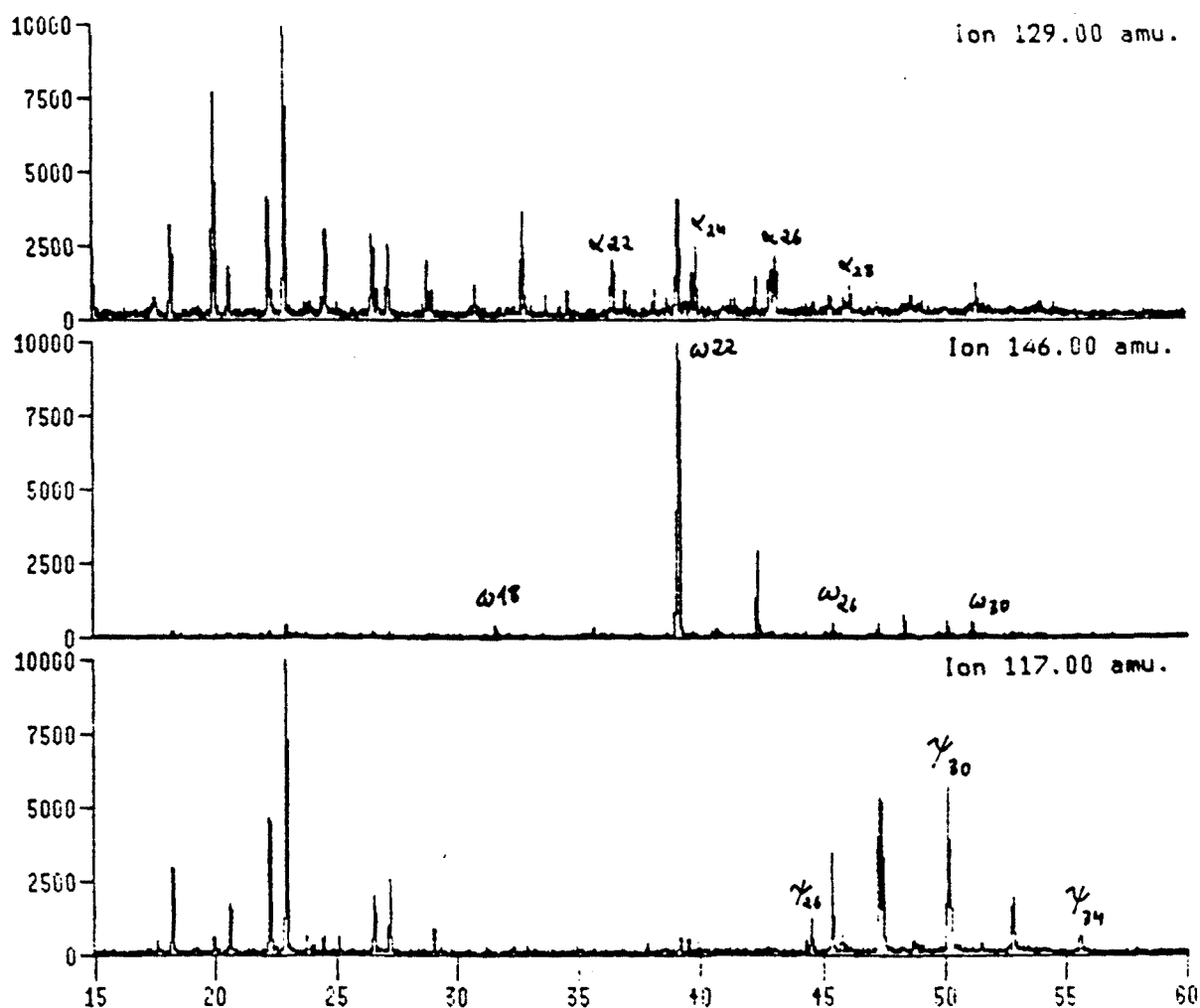


Figura 10. Fragmentograma representatiu de les distribucions d'hidroxiàcids de les mostres de la Cerdanya.  $\alpha$ -hidroxiàcids (m/z 129)  $\omega$ -1 hidroxiàcids (m/z 117)  $\omega$ -hidroxiàcids (m/z 146) de A-3.

## Compostos cíclics

Sesquiterpenoides. S'han identificat els derivats aromatitzats del cadina 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 (XLIIb), el compost totalment aromatitzat d'estructura cadinoide.

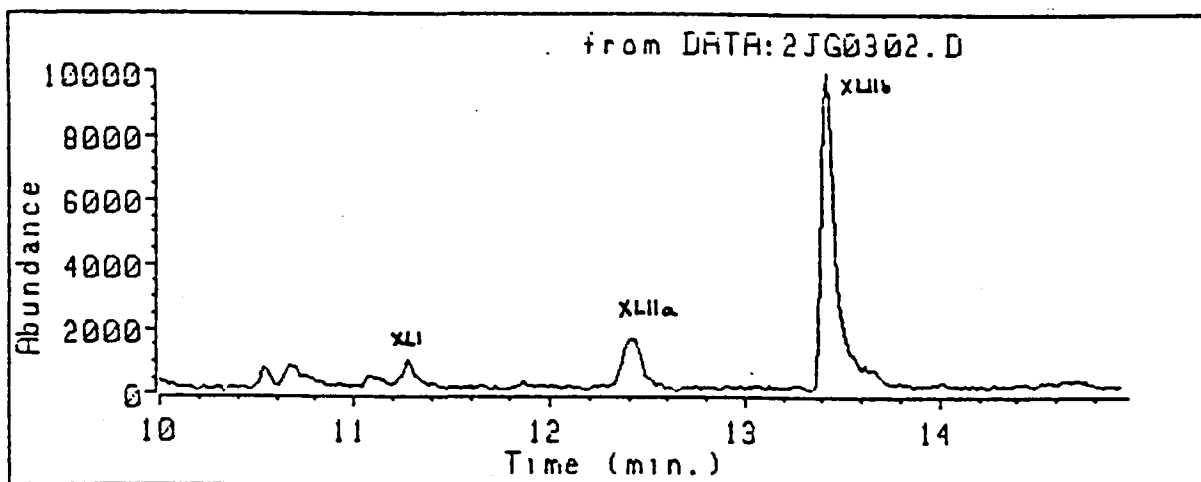


Figura 11. Fragmentograma dels cadinoides de la mostra A-2.

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. Predomina el retè (XLVII). A la figura 12 pot observar-se que, d'acord amb el seu 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).

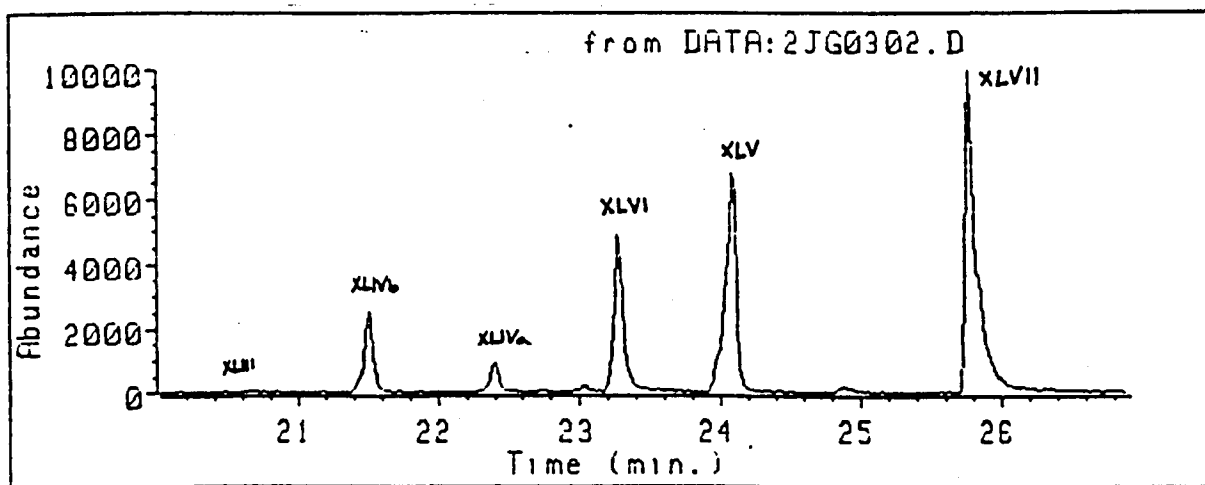


Figura 12. Fragmentograma corresponent als abietanoides aromatitzats de la mostra A-2. Abietà (XLIII), amb un anell (XLIVa i b), dos anells (XLV i XLVI) i tres anells (XLVII) aromatitzats.

Esteroides. Les distribucions d'esteroides comprenen homòlegs entre C27 i C30. 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 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. Predominen els homòlegs de 29 i 30 àtoms de carboni.

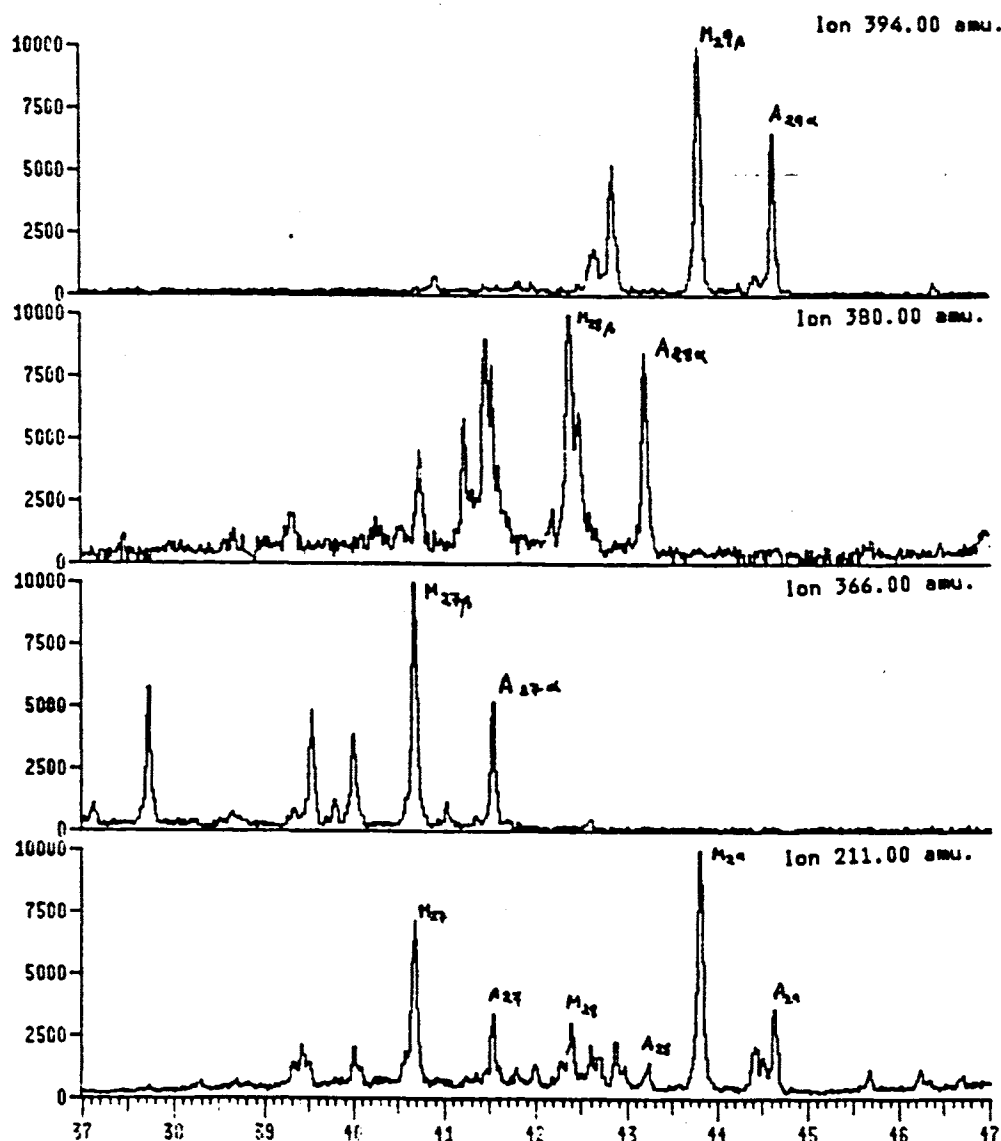


Figura 13. Fragmentograma corresponent als esteroides aromatitzats de la mostra TA-2.

Els estanols i 4-metilestanols presenten distribucions semblants a les abans esmentades, amb maxims de concentració per als homòlegs C29 i C30, respectivament (Figura 14).

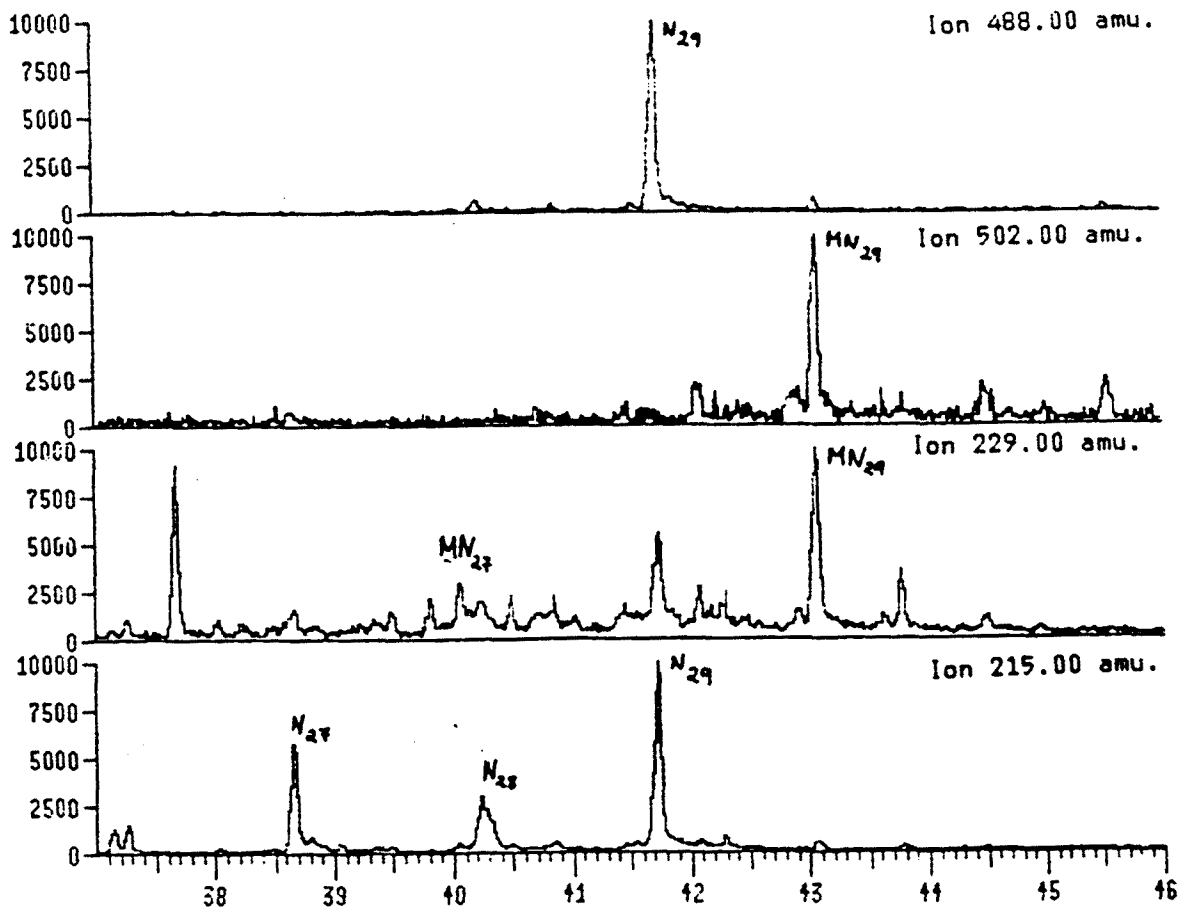


Figura 14. Fragmentograma corresponent als estanols (N) i 4-metilestanols (MN) de la mostra A-2.

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 de 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 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.



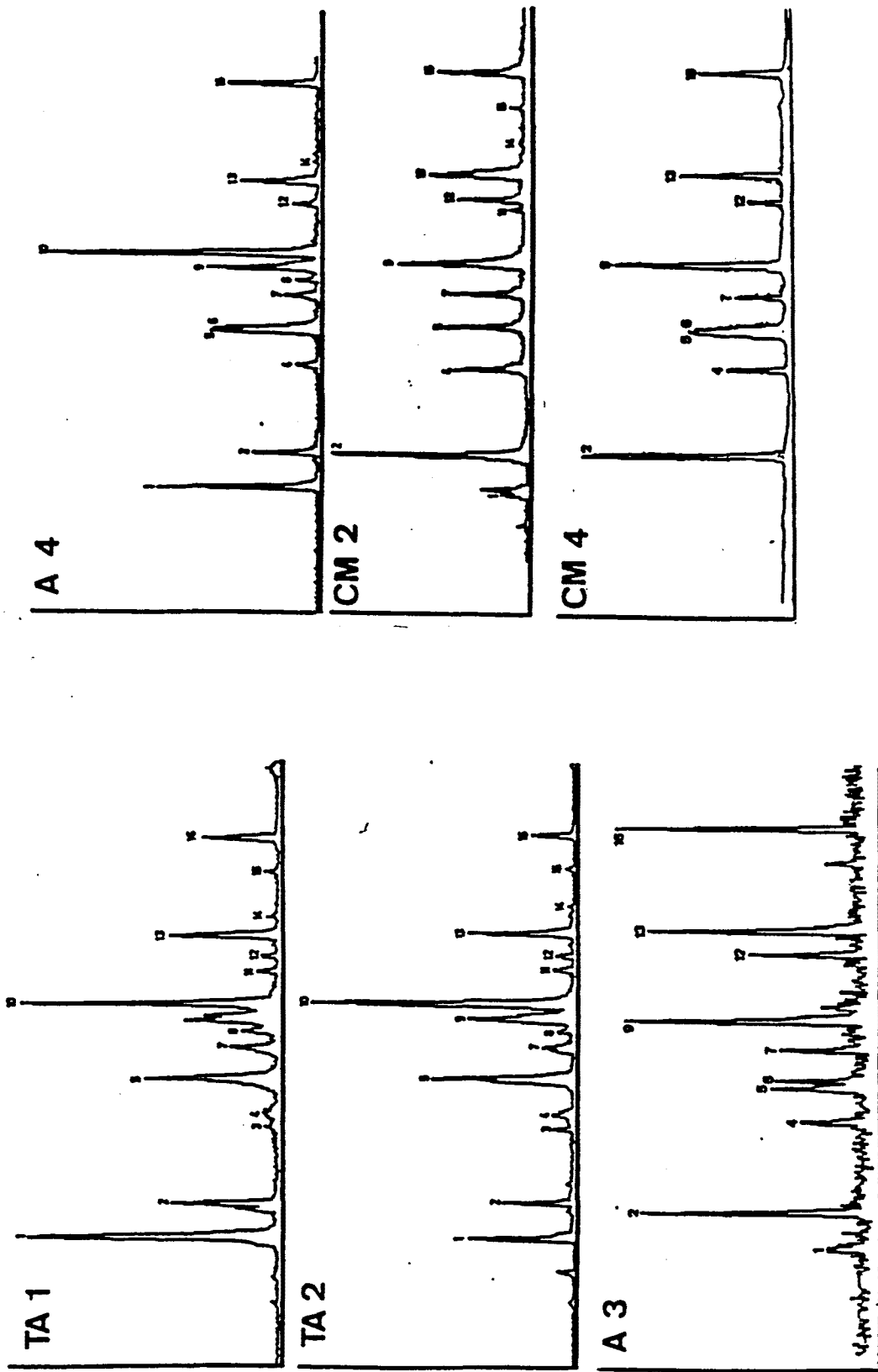


Figura 15. Fragmentograma dels hopans ( $m/z$  191) d'algunes mostres de la conca.

Identificacions a la Taula 2.

Taula 2

- 1) 17(21)-22,29,30-trisnorhopè
- 2) 17 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopà
- 3) C28-hopè
- 4) 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-30-norhopà
- 5) 17(21)-hopè
- 6) 17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-30-norhopà
- 7) 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopà
- 8) 13(18)-hopè
- 9) 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-30-norhopà
- 10) C30-hopè
- 11) 2-hopè
- 12) 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-homohopà
- 13) 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-hopà
- 14) 21(22)-hopè
- 15) 30-homohopè
- 16) 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-homohopà

En general, els perfils són bastant uniformes. Predomina el 17(21)-22,29,30-trisnorhopè, el 17(21)-hopè i un hopè desconegut (figura 55A del primer capítol). També es troben els homòlegs saturats de la sèrie  $\beta\beta$  (C27, C29, C30 i C31). Alguns dels components minoritaris són el 13(18)-hopè, el 21-hopè i el 30-homohopè, així com els hopans saturats de la sèrie  $\alpha\beta$  (C29, C30 i C31) i de la sèrie  $\beta\alpha$  el C29. El predomini de les sèries de 17 $\beta$ ,21 $\beta$ -hopans indica que aquestes mostres són immadures tèrmicament. D'acord amb això, l'aparició d'alguns homòlegs de les sèries 17 $\alpha$ ,21 $\beta$  a la mostra CM-2 està probablement relacionat amb aportats microbians (ten Haven, 1986). De fet, les mostres considerades són immadures donada la manca d'escalfament 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 17(21)-22,29,30-trisnorhopè predomina sobre el del 17 $\beta$ -22,29,30-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 $\beta$ ,21 $\beta$ -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 C31. També es troben 17(21)-hopans, 3-metilhopans i el 22,30-bisnorhopà i alguns bisnorhopans.

Els hopanoides aromatitzats tan sols s'han trobat a la mostra

A-2 en forma de benzohopans amb distribucions entre C32 i C35 i màxim a C32.

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 C27 i C32 i màxim a C30.

Les hopanones i hopanals s'han trobat a les mostres CM-2 i CM-4 on presenten distribucions entre C27 i C35, amb predomini de la 17 $\beta$ ,21 $\beta$ -22,29,30-trisnorhopanona. A les mostres A-1, A-2, A-3 i A-4 la 17 $\beta$ ,21 $\beta$ -30-norhopanona 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 $\beta$ ,21 $\beta$ -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 $\beta$ ,21 $\beta$ -bishomohopanoic a totes les mostres de la conca i es troben els homòlegs entre C30 i C33 amb concentracions variables.

Els hopanoides sofrats tan sols s'han trobat a les mostres de la sèrie TA. Les distribucions són similars al llarg de tota la seqüència, així com la seva concentració relativa. Aquestes comprenen mescles d'hopiltiofens de la sèrie  $\beta\beta$  entre C33 i C35 amb predomini de l'homòleg C34. Això s'il·lustra a la figura 17 on es mostra el fragmentograma dels 5-metil-2-hopiltiofens (m/z 111) i 2-hopiltiofens (m/z 97) de la mostra TA-1.

Triterpanoides. A les mostres A-7 i A-8 (lignits) són molt abundants, mentre que a mostres com A-3 la seva concentració és molt baixa. Aquests exemples representen els casos extrems dins de la conca de la Cerdanya, la resta de mostres es troba entre elles. Entre els compostos alicíclics s'han trobat triterpans deshidratats que formen distribucions d'abeooleanens i abeoursens a la mostra A-8 (LXXXV, LXXXVI, LXXXVII). L'abeolupè (CXXXI) tan sols s'ha trobat a la mostra TA-1. Els triterpans aromatitzats s'han trobat 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 XCV, XCVI, XCVII, XCVIII, XCIX, C, CII i CIII. Finalment s'ha 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), així com 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 (CXXVI). A la mostra A-2 i la sèrie TA el compost majoritari és la friedelanona.

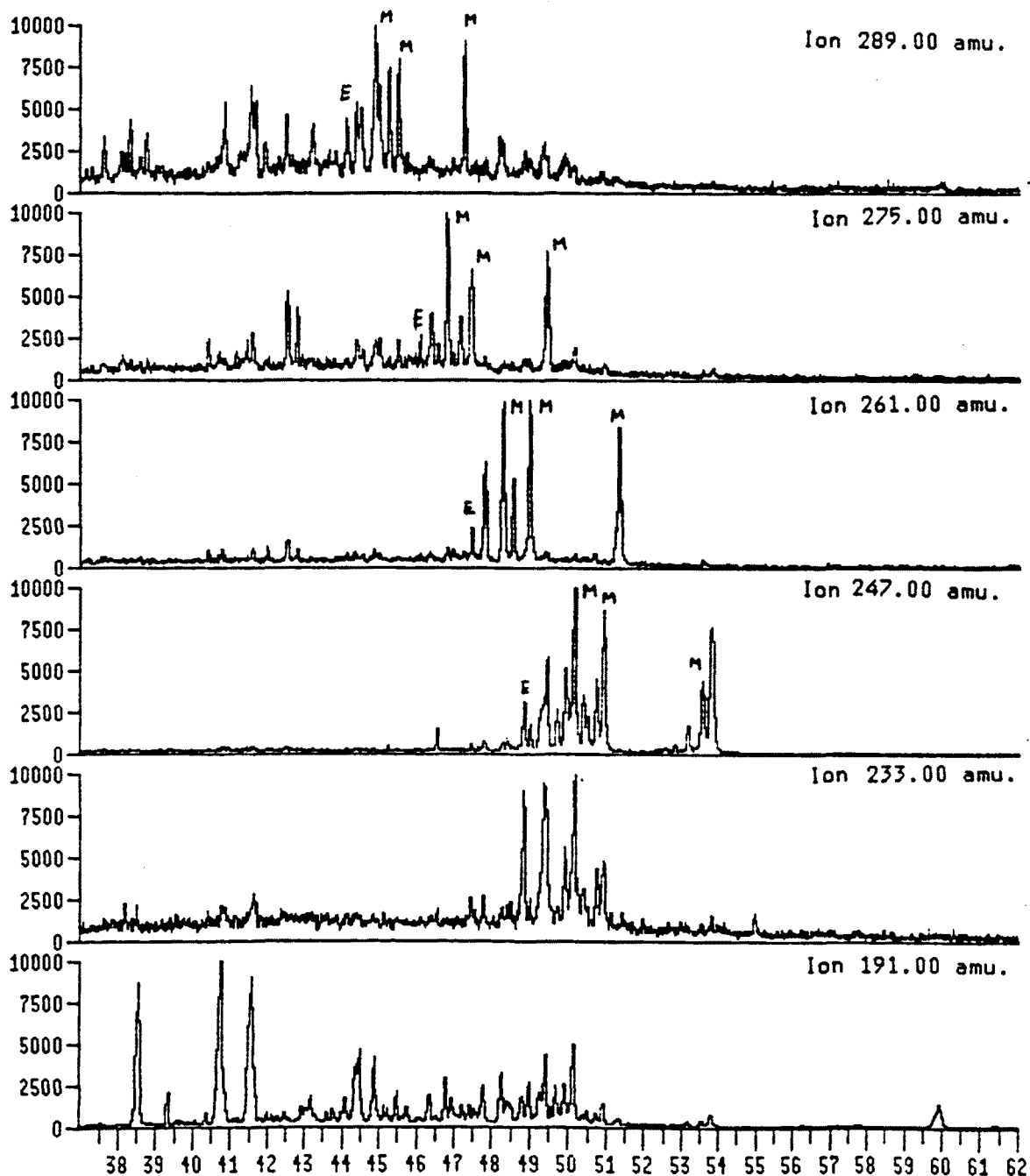


Figura 16. Fragmentograma corresponent a les metil (M), etil (E) hopanones i hopanals de la mostra TA-2.

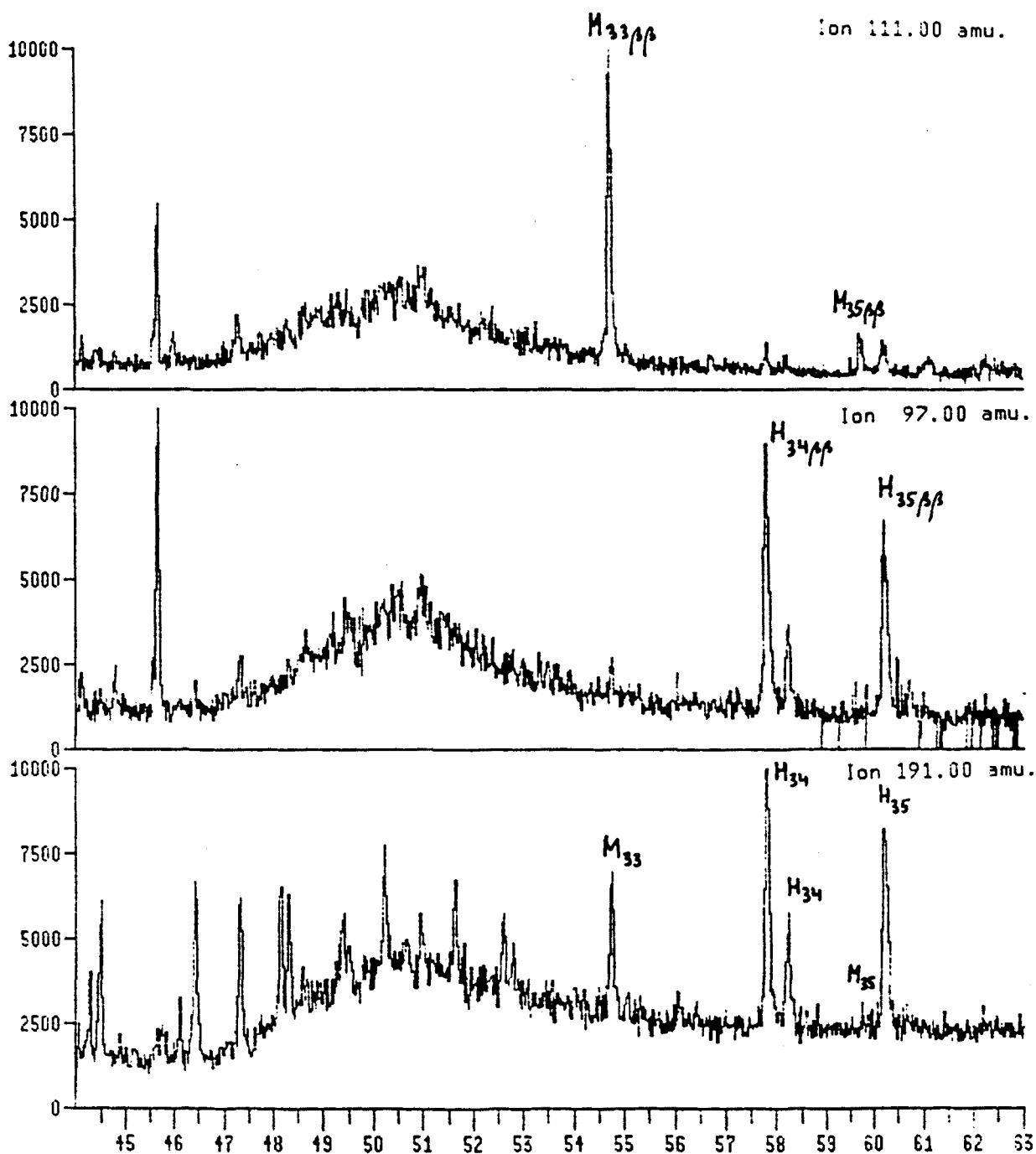


Figura 17. Fragmentograma corresponent als hopanoides sofrats ( $m/z$  191), 2-hopiltiofens (H,  $m/z$  97) i 5-metil-2-hopiltiofens (M,  $m/z$  111) de la mostra TA-1.

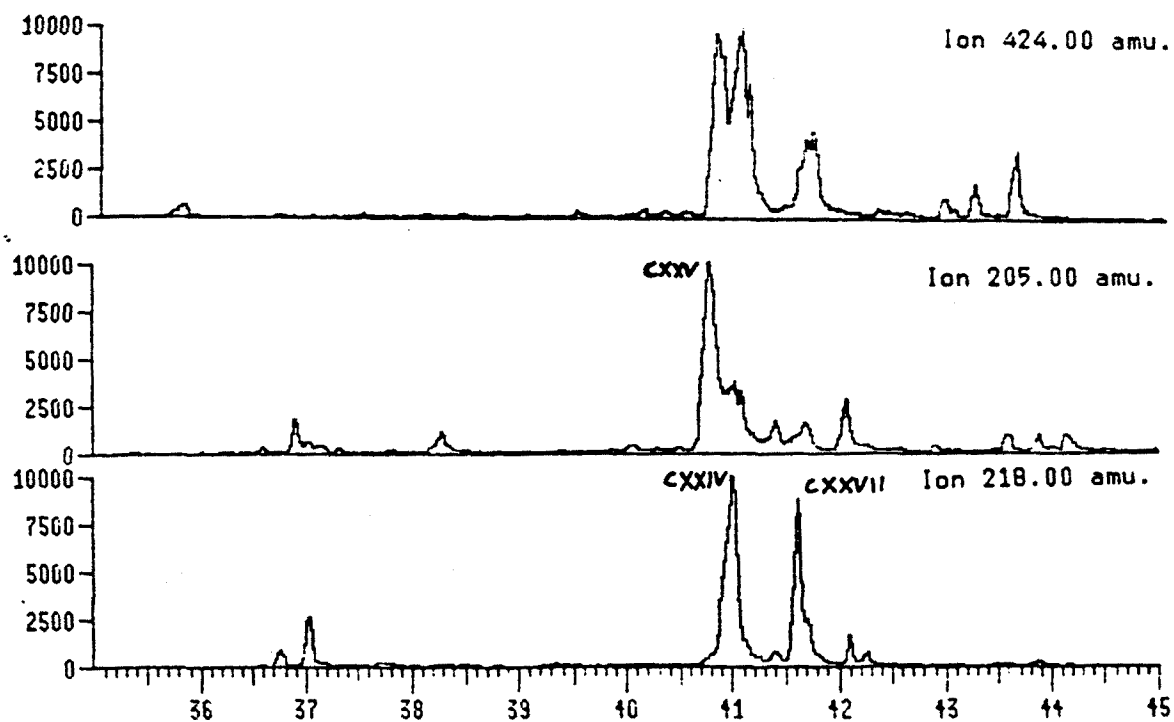


Figura 18. Fragmentograma corresponent a les triterpanones ( $m/z$  424) amb un doble enllaç en posició 13(18) ( $m/z$  205) i 12(13) ( $m/z$  218) de la mostra A-8.

## APORTS PREDOMINANTS

A la conca de la Cerdanya, les mostres estudiades, representen segons la localització i la litologia, determinats ambients deposicionals i uns tipus d'aports específics.

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 predomini dels aports terrestres. Així els alcans i metilcetones amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar superior a C25 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), així com d'esteroides amb una elevada concentració dels homòlegs C29 (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 els aports terrestres. No obstant això, la seva composició lipídica es distingeix de les altres per la presència de  $\alpha$ -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 pels aports lipídics directes. Així, les tres mostres descrites també presenten distribucions d'hopans, hopanones i àcids hopanoics que majoritàriament són de la sèrie 17 $\beta$ ,21 $\beta$ , així com 17(21)-hopens. A més s'han identificat 3-metilhopens, amb el que es pot precisar que part d'aquests aports bacterians corresponen a bacteris metilòtrofs (Bisseret et al., 1985). Tanmateix, la presència de w-1 hidroxiàcids, és característica de cianobacteris (Matsumoto et al., 1987).

A les seqüències on es troben nivells de fosforita predominen els aports terrestres i bacterians. No obstant, cadascuna d'elles presenta una composició diferenciada. Així, a la sèrie CM l'aport terrestre es reflecteix en la presència de sesquiterpenoides aromatitzats, però l'aport majoritari és bacterià. Malgrat que la concentració d'hopanoides no és gaire abundant, els alcans, cetones, aldèhids i àcids estan compostos per distribucions d'homòlegs de longitud de cadena inferior a C24 sense predomini parell-senar. Aquestes són característiques de retreballament bacterià en medi òxic tal com s'ha descrit anteriorment a la conca de Libros. Aquesta activitat bacteriana molt probablement és també la responsable de l'abundància de docosanol (Cranwell, 1981), alcandiols i cetoalcohols (de Leeuw et al., 1981), w-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 la seva 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 a una zona lateral. L'aport majoritari en aquestes mostres és terrestre, tal com es dedueix de la distribució d'alcans superiors a C25 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 C29.

A aquests aportos s'hi sobreposen altres d'origen diferent. Així, a totes les mostres hi ha concentracions importants de docosanol atribuïdes a aportos bacterians, o distribucions de metilcetones, alcandiols i cetoalcohols molt semblants a les corresponents a la sèrie CM. L'aport bacterià també es reflecteix en l'abundància de derivats hopanoides (hopanols, hopanones, àcids hopanoics, i hopatiòfens). Aquests darrers són indicadors específics de la presència de bacteris sulfatorreductors. Un altre aport bacterià específic és representat pel 2,6,10,15,19-pentametileicosà 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 dels aportos terrestres. Aquests 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.

Els aportos bacterians d'aquestes mostres són semblants als 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-hidroxicosanoic, el 1,15-dotriacontanol i el corresponent cetoalcohol. D'altra banda el predomini dels alcans amb longitud de cadena parell de la mostra A-6 correspon probablement a un aport bacterià específic. Finalment, aportos de cianobacteris poden haver originat la distribució de w-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. Les corresponents a fàcies situades a zones laterals de l'antic llac (A-7, A-8 i A-9 i CM), i 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, degut a la seva major varietat i bon grau de preservació de biomarcadors propis d'aports 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 d'aquesta mostra A-7 també es troben quantitats importants d'alcandiols i cetoalcohols no atribuïbles a deixalles terrestres sinó produïts de manera autòctona pels microrganismes.

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'aports 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 següents paràmetres (descrits a la conca de Rubielos): abundància de fitanal i relacions  $17(21)\text{-hopè}/17\beta,21\beta\text{-hopà}$  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, aldèhids, àcids i els mateixos alcans) (veure discussió de la conca de Libros). Per aquest motiu els compostos sofrats que requereixen de condicions reductores per a la seva 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'aports al·lòctons, com són 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 es descriu en el següent apartat.

## PROCESSOS DE DIAGÈNESI

### Formació de fosforites.

Els dipòsits de fosfat estan àmpliament distribuïts tant geogràfica com cronoestratigràficament, des del Precàmbric 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 el seu 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 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 taxa de concentració del fòsfor intersticial (Bentor, 1980). Es 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 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

fosfat. Aquesta teoria ve 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 relacionar bastants dipòsits de fosfat 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 fosfats és accentuada en aquesta teoria. Aquest aspecte s'ha ressaltat 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 s'han trobat fosfats 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 ampliar els coneixements sobre els processos de generació de sediments fosfàtics que s'han obtingut a partir de l'estudi de sistemes marins.

Per a la formació de roques fosfàtiques fa falta un adequat aport de fosfat. En aquest sentit, les algues diatomees contenen grans quantitats de fòsfor. Els sediments de fosfat intercalats entre les diatomites de la conca de la Cerdanya poden ser comparats en principi amb altres jaciments de fosfats associats a llocs de diatomees (Baturin, 1972; Burnett, 1977), sílexs (Bein i Amit, 1982) o pissarres silíciques (Sandstrom, 1980). Ara bé, les formacions de fosfats 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'aports detrítics terrestres.

La singularitat dels sediments fosfàtics de la conca de la Cerdanya es reflecteix per exemple en la composició d'hidrocarburs alifàtics. Un tret característic que s'ha observat en molts sediments amb seqüències fosfàtiques (siguin sílexs, margues calcàries, pissarres o fosforites) és el gran predomini d'aports marins 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 el seu 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 fosfats 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 juga 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 el promig dels valors de COT de les fosforites són intermedis entre els característics 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 oxidoreductores 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 sobrenadant (Val Klump i Martens, 1981)

Un objectiu important dels estudis de la matèria orgànica present als dipòsits de fosfats, consisteix en el reconeixement d'aports específics o processos diagenètics característics de la fosfatogènesi. En aquest sentit, la composició lipídica dels sediments de la conca de la Cerdanya permet 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 predomini 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 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 C14-C28 amb màxim a C22 sense preferència parell-senar (Figura 5). Aquesta distribució no es troba en els sediments no fosfàtics adjacents i el seu paral·lelisme amb el mode dels alcans C16-C26

suggereix un origen microbia per 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 (Sandstrom, 1980; Piper i Codispoti, 1975; Amit i Bein, 1982; Powell et al., 1975). 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 C14-C21. Tanmateix, alguns d'aquests trets, com la importància quantitativa dels hopans i hopens també s'observa en roques no fosfàtiques, i és representativa 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 C14-C21 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 80x4 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 a 100 µL. El concentrat s'analitza per cromatografia de gasos tot injectant 1 µL 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 d'envolvent sense resoldre (U.C.M.). Si aquestes condicions es refereixen a 20 g de roca, el criteri de puresa representa un nivell d'artefactes per sota de 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<sub>4</sub>. 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 junt amb el didal de cel.lulosa es netegen per reflux amb mescla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH/ 2:1 durant 12 hores. Tot el material s'emmagatzema convenientment tapat amb paper d'alumini.

Productes. L'alúmina i la sílica emprades (Merck, 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 al seu ús cromatogràfic l'alúmina i la sílica s'activen respectivament a 105 °C durant 24 hores i a 280 °C durant 12 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-hexa per agitació al bany d'ultrasons. Els altres reactius com el HCl 25% w/w (Merck) i el BF<sub>3</sub>/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 següent manera. 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 molturen en un molí de cèrcols fins al tamany de 250 µm. Per tal d'evitar contaminacions es renta el molí i els cèrcols 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: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 5% w/w durant 12 hores a temperatura ambient. A continuació se separa la fracció neutra per extracció de la mescla amb 6x30 mL de n-hexà. Posterior addició d'una dissolució aquosa de HCl al 25% fins a pH=2 i reextracció amb 6x20 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 següents agents metilants:

a) Trifluorur de bor/metanol. S'afegeixen 2 mL de BF<sub>3</sub>/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 NaHCO<sub>3</sub> 2N

per tal de destruir el complex trifluorur de bor-metanol. Els esters metílics s'extreuen amb n-hexà (3x30mL).

b) Diazometà. S'afegeixen 2 mL d'una dissolució de diazometà en dietil 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 6x30 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 rentats successius amb 3x5 mL de HCl 35.5% (Merck); 2x30 mL H<sub>2</sub>O; 1x20 mL acetona i 1x20 mL n-hexà.

2

Cromatografia en columna. L'extracte neutre, lliure de sofre elemental, es concentra a 1 mL i es diposita a la part superior d'una columna de 250x9 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.

Es recullen sis fraccions per elució successiva amb:

- 1) 20 mL n-hexà (hidrocarburs alifàtics)
- 2) 20 mL n-hexà/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90:10 v/v) (hidrocarburs aromàtics mono i dicíclics)
- 3) 40 mL n-hexà/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80:20 v/v) (hidrocarburs aromàtics policíclics)
- 4) 20 mL n-hexà/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25:75 v/v) (cetones i aldèhids lineals hols linials)
- 5) 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (95:5 v/v) (cetones cícliques i alcohols lineals)
- 6) 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (90:10 v/v) (alcohols cíclics)

2 2

Derivatització de les fraccions més polars. Les fraccions cromatogràfiques 5 i 6 de l'extracte de neutres així com 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 mescles de metilfenilpolisiloxans del tipus SE-52 o SE-54. S'utilitzen dos cromatògrafs de gasos Carlo Erba model 4160 i 4130 equipats amb injector de divisió de fluxe "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 l'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 següents patrons externs:

- 1) tetradecà, docosà, dotriacontà i hexatriacontà
- 2,3) fenantrè, crisè i benzo(g,h,i)perilè
- 4,5) colestanona, 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 C17-C31), dels homòlegs de longitud de cadena senar dividit pels de longitud de cadena parell pels alcans i cetones, mentre que pels alcohols, aldèhids i àcids el quocient és a l'inrevés. Aquesta raó és funció del predomini normal d'aquests homòlegs: senar pels alcans i cetones i parell pels alcohols, aldèhids 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 quadropolar. 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 i 0.25 mm D.I. i com a fase estacionària SE-52 o SE-54. Com a gas portador s'utilitza heli a un flux de 2 mL/min. Les mostres s'injecten diluïdes en isooctà sense divisió de flux. L'escombrat té un rang de massa entre m/z 40 i 600 a una velocitat d'una dècada per segon.

Anàlisi elemental. Les anàlisis es realitzen en dos analitzadors elementals Carlo Erba model 1106 (C, H i N) i Carlo Erba model 1500 (C, H i S).