

**4. DESCRIPCIÓ GEOQUÍMICA
ORGÀNICA DE LIGNITS A
PARTIR DE L'ESTUDI
D'ALTRES BIOMARCADORS**

4. DESCRIPCIÓ GEOQUÍMICA ORGÀNICA DE LIGNITS A PARTIR DE L'ESTUDI D'ALTRES BIOMARCADORS

En aquest capítol i en els successius es continua estudiant les mateixes mostres que en el capítol anterior, però s'ha cregut convenient presentar un resum bibliogràfic (o sumari) abans de mostrar els resultats i la discussió. És per això que es tracta cadascun dels biomarcadors per separat, a diferència del capítol anterior, seguint l'ordre esmentat. L'estudi de cadascun d'aquests biomarcadors constitueixen els diferents apartats.

4.1 MONOMETILALCANS

4.1.1 SUMARI

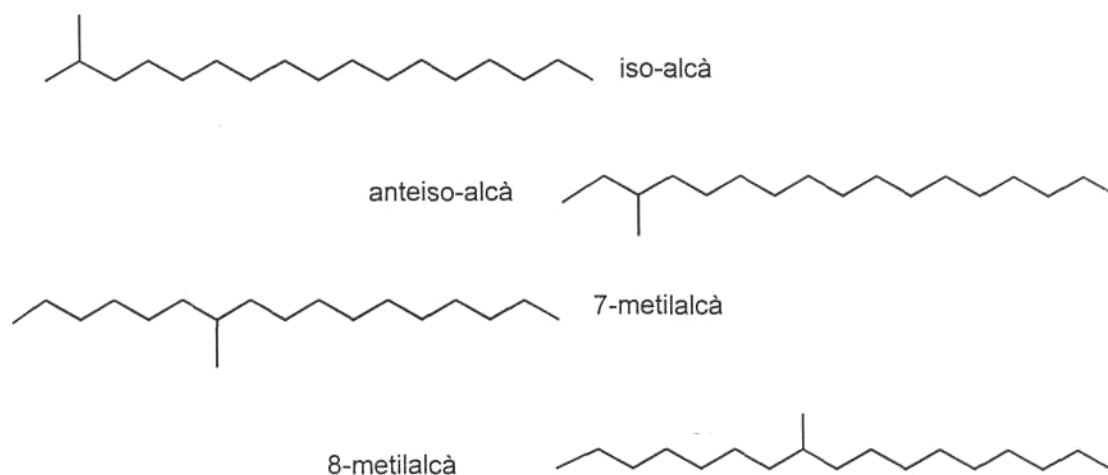


Figura 4.1 Estructures dels monometilalcans més significatius

S'atribueix origen biogènic i més concretament de plantes ceroses pels 2-metil (*iso*) i 3-metilalcans (*anteiso*), de rang C₂₅ a C₃₁ amb predomini senar (*Tissot et al, 1978*).

Els 2-metilalcans (*isoalcans*) i els 3-metilalcans (*anteiso*) de cadena curta (C₁₃-C₁₉) i els estereoisòmers 7-metil i 8-metil (C₁₈), es consideren indicatius de cianobacteris halòfils, propis d'ambient hipersalí (*ten Haven et al, 1985; Cardoso et al, 1978*). Aquesta hipòtesi es corrobora per la presència d'aquests biomarcadors en petrolis de Rozel Point i del Messinià de Sicília, ambdós procedents d'ambients hipersalins (*Schaeffer, 1995*).

En associacions de facies carbonatades i anhidrítiques s'ha trobat els isoalcans de 23 i 27 àtoms de carboni, compostos constituents de bacteris halofílics i en conseqüència atribuïbles a ecosistemes hipersalins (*Larsen, 1980*).

Els metilalcans podrien provenir de la descarboxilació dels àcids corresponents. Els àcids grassos *iso* de 16, 17, 18 i 19 carbonis han estat trobats en lípids de bacteris sulfato-reductors junt als *anteiso* C₁₇ i C₁₈ (*Holzer, 1983*).

Els àcids isoalcanoics C₁₃-C₁₈ insaturats estan descrits en lípids de bacteris heterotròfics aeròbics i també anaeròbies en combinació als àcids carboxílics *anteiso* senars C₁₃-C₁₇ de cadena saturada.

Els isoalcans de 16, 17 i 19 carbonis són els principals constituents dels lípids d'arqueobacteris (*Brassell et al, 1981*).

En resum

- Els metilalcans poden tenir origen biogènic i més concretament bacterià.
- En les mostres més madures, com per exemple en petrolis i sediments del Proterozoic, no es pot descartar que sigui degut a processos catagènics i que sovint va acompanyat d'una relativa abundància de pristà i fità.

4.1.2 RESULTATS

Genèricament, els metilalcans més habituals en els lignits estudiats, són els 2-metilalcans (*isoalcans*) i els 3-metilalcans (*anteisoalcans*) tal com mostren les figures 4.2 i 4.3. En la franja C₁₆-C₃₃ s'hi troben els més centrats, encara que en menor significació i bàsicament els 7-metil i 8-metilalcans, presentant en cada mostra un rang semblant al dels alcans.

Aquests metilalcans són més significatius en les mostres de Fígols i Camps, les quals tenen en comú la falta d'un predomini clar parell-senar.

4.1.3 DISCUSSIÓ

La presència d'aquests compostos en els lignits és indicativa d'una aportació de cianobacteris pels de cadena curta i plantes ceroses superiors pels de cadena llarga, amb més o menys importància en funció de la seva abundància relativa.

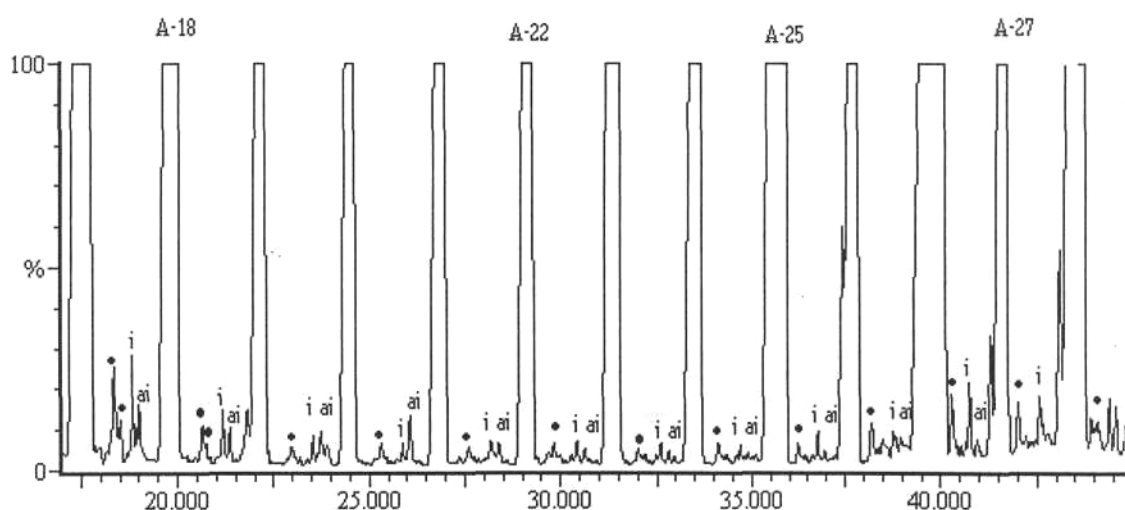


Figura 4.2 Fragmentograma m/z (43+57+100+141) corresponent als metilalcans del lignit de Camps. Els homòlegs centrats (*) i els iso (i) hi contribueixen tant més que els anteisometilalcans (ai).

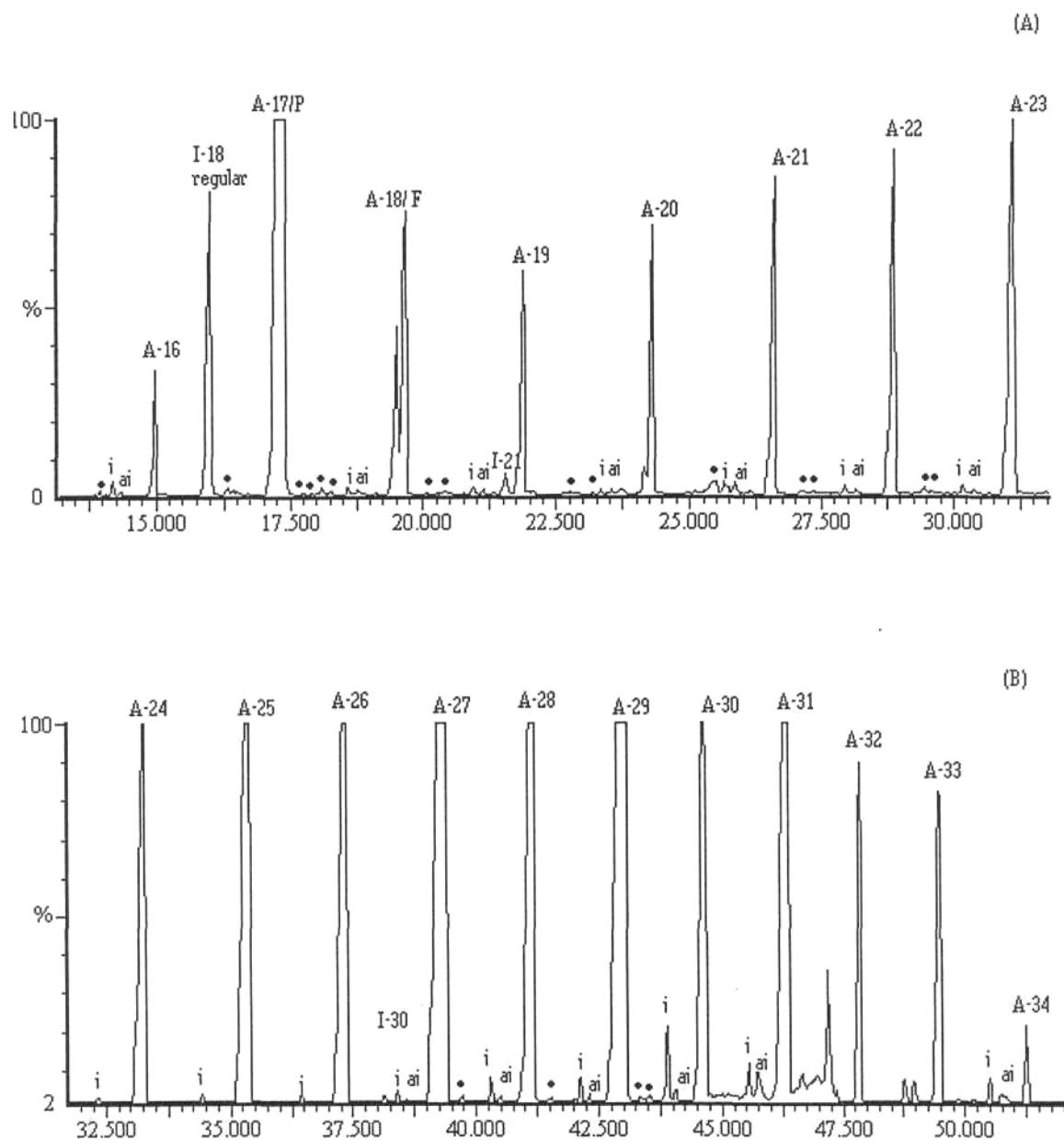


Figura 4.3 Fragmentograma de m/z ($43+57+100+128$) corresponent al carbó de Fígols. Com es pot veure en la figura els isoalcans (i) són els més significatius, seguit dels anteisoalcans (ai) i els més centrats (•), en igual rang que els alcans. (I-30) és l'isoprenoide cua-cua de 30 àtoms de carboni La lletra A associada a un número (A-16,...), es refereix a l'alca del nombre de carbonis que indica el número. En (A) hi ha el rang C₁₆-C₂₃ i en (B) el rang C₂₄-C₃₄.

4.2 n-ALQUILCICLOHEXANS

4.2.1 SUMARI

Els alquilociclohexans podrien formar-se per ciclació dels precursors lineals durant la diagènesi (*Rubinstein i Srausz, 1979*) i posteriorment en aromatitzar-se donarien lloc als alquilbenzens ja que s'han trobat distribucions semblants d'alquilociclohexans i alquilbenzens, de cadena alquil lineal, en alguns petrolis (*Williams et al, 1988*).

L'origen d'aquests precursors és incert. Poden provenir d'una font específica, bacteriana i/o algal. Els components dominants del bacteri termoacidòfil " *Bacillus acidocaldarius*" són els co-ciclohexilàcids C₁₇ i C₁₉ (*De Rosa et al., 1973*). També es poden formar per ciclació d'àcids carboxílics (*Rubinstein i Srausz, 1979; Hoffmann et al., 1987*). De fet s'ha aïllat àcids grassos específics de cadena llarga, en lípids de bacteris termoacidòfils entre d'altres (*de Rosa et al., 1971*).

En sediments immadurs de l'Ordovicià (*Fowler et al., 1986*) els n-alcans i n-alquilociclohexans senar, mostraven alineació amb els alquilmetilciclohexans parell.

4.2.2 RESULTATS

El perfil trobat en tots els lignits estudiats és semblant, els quals mostren un màxim a C₁₆ i C₁₇, amb intensitat disminuint progressivament fins aproximadament C₂₅ i sense cap predomini.

Els homòlegs metilats en l'anell, segueixen un rang i perfil variable essent lleugerament significants a Utrilles, Mequinensa i Fígols, on són visibles a partir dels homòlegs de 33 àtoms de carboni. Els carbons de Fígols i Utrilles tenen un rang C₁₃-C₃₈. En la *Figura 4.4*

es mostra el perfil de Fígols. Els temps de retenció dels derivats metilats són inferiors als derivats no metilats. Fins a l'alcà C_{29} , els alquilciclohexans de nombre de carbonis ($n-1$) surten abans de l'alcà (n) i no són visibles els homòlegs metilats. A partir de l'alcà C_{30} , els alquilciclohexans ($n-1$) surten després de l'alcà (n) i es comença a veure els homòlegs metilats, encara que menys abundants.

Els metilalquilciclohexans que surten a la dreta dels no metilats, visibles només a partir de 34 àtoms de carboni i amb màxim C_{38} , els quals es mostren en *la figura 4.5*. Els homòlegs C_{38} podrien explicar-se a partir de cetones insaturades descrites en l'alga *Prymnesioficia* tot i que no s'han descrit mai productes de ciclació d'aquestes cetones.

Els homòlegs metilats alhora que insaturats, també apareixen en el lignit de Mequinensa. Aquest fet és freqüent en aquesta mostra on s'hi troben significativament els corresponents insaturats en la majoria de les famílies de compostos estudiades.

4.2.3 DISCUSSIÓ

Els alquilciclohexans de cadena lineal contribueixen en totes les mostres de carbons estudiades. Cal destacar el paral·lelisme entre el rang d'alcans i dels alquilciclohexans per cada mostra. En el carbó de Fígols és on es posa més de manifest, amb la destacable contribució de l'homòleg C_{38} .

En quant al perfil hi ha menys semblança, ja que són més significatius els de nombre de carbonis baixos en contraposició als alcans que sempre són més significatius els de major nombre de carbonis. Probablement és degut a la diferent cinètica entre les reaccions, que es donen en la diagènesi dels compostos d'origen natural.

La utilització dels alquilciclohexans de cadena lineal com a biomarcadors no ha estat gaire emprada, donat l'escàs coneixement que se'n té de l'origen.

La presència dels alquilciclohexans amb una insaturació en la cadena, pel que nosaltres sabem no ha estat encara mai descrita en cap altra mostra.

La presència d'homòlegs insaturats a Mequinensa junt amb els insaturats d'altres famílies de compostos és una prova de l'escassa maduresa del lignit.

La presència significativa dels metilalquilciclohexans a Fígols, de nombre de carbonis C_{34} - C_{38} , pot denotar contribució d'algues primnesiofites indicant la possibilitat de ciclació per a aquests compostos, l'origen dels quals encara no està prou estudiat.

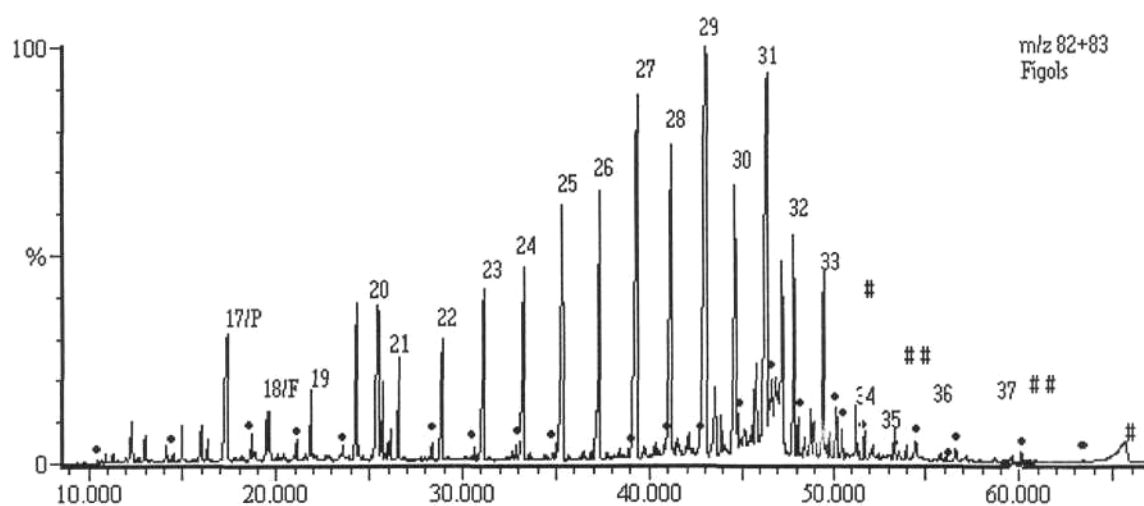


Figura 4.4. Fragmentograma de m/z 82+83 corresponent al carbó de Fígols. Els números corresponen als alcans, els pics assenyalats amb • corresponen als alquilciclohexans de (n-1) àtoms de carboni respecte l'alcà que té a la dreta, i el símbol # correspon als metilalquilciclohexans.

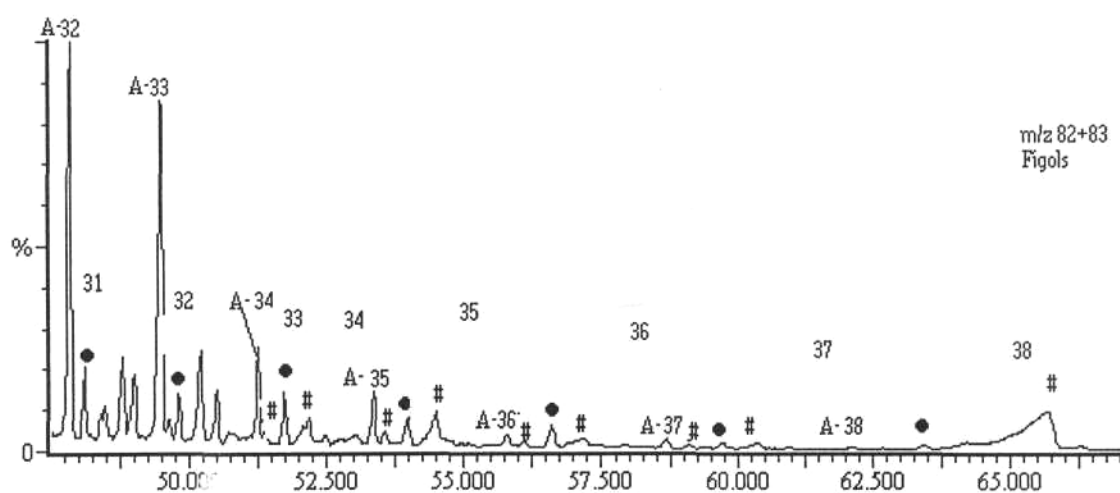


Figura 4.5 Fragmentograma m/z 82+83 corresponent al carbó de Fígols. Els alcans s'han simbolitzat com (A-nombre de carbonis), els pics assenyalats amb • corresponen als ciclohexans de (n-1) respecte l'alcà que té a la dreta i que tenen una insaturació, i el símbol # correspon als metilalquilciclohexans.

4.3 ALQUILBENZENS

4.3.1 SUMARI

n-Alquilbenzens de cadena lineal

Els n-alquilbenzens de cadena lineal no s'han descrit en compostos naturals. Distribucions semblants de n-alquilbenzens i n-alquilociclohexans en petrolis (*Williams et al, 1988*) s'expliquen per la possible interconversió d'aquestes sèries homòlogues. Els alquilbenzens lineals es podrien haver format per ciclació i posterior aromatització dels precursors lineals durant la diagènesi (*Rubinstein i Srausz, 1979*), formant-se els mono-substituïts o 1,2-disubstituïts alquilociclohexans i els corresponents benzens (*Sinninghe Damsté et al, 1991; Dong et al, 1993*).

Williams et al. (1988) va treure conclusions referents a la possible procedència d'aquests compostos cíclics efectuant reaccions en un sistema tancat a altes temperatures. A grans trets les conclusions són: Una via probable de formació d'aquests homòlegs és per alquilació del benzè, toluè o el ciclohexà i alcohols primaris de cadena llarga. Sembla que l'alquilació es dona millor amb alcohols primaris que amb àcids grassos i olefines terminals. Augmenta la concentració d'alquilbenzens en degradar-se tèrmicament el querògen i no es constata que les argiles catalitzin les reaccions d'alquilació (*Sinninghe Damsté et al, 1991*).

Els alquilbenzens descrits en pirolisats de querògen deriven de biopolímers alifàtics preservats selectivament, derivats de les parets cel·lulars d'algues com la *Gloeocapsomorpha prisca* i *Botryococcus braunii* (*Douglas et al, 1991; Sinninghe Damsté et al, 1993*).

El fort predomini del pentadecilbenzè trobat en anhidrites fa pensar que el seu origen és bacteriàl (*Connan et al, 1986*) i molt probablement halofílic, però no s'ha descrit

aquest compost ni els seus possibles precursors en organismes. Tot i així es considera biomarcador propi d'ambients hipersalins (*Sinninghe Damsté et al, 1991*).

$$\text{Relació } \frac{C_{21}}{C_{20} + C_{22}}$$

Un altre possible origen proposat per *S. Damsté et al. (1989)* en mostres riques en sofre, que contenen COS, és la desulfuració natural dels COS (benzotiofens, tiolans, tians) donant com a productes més estables termodinàmicament (en la catagènesi), el m-metilalquilbenzè i p-metilalquilbenzè (*Radke et al, 1987*). De fet en pirolisats de petroli, querogen i carbó, rics en sofre, s'atribueix la presència d'alquilbenzens, junt amb els tiofens, a les reacció del sofre elemental amb compostos alifàtics de cadena insaturada (*Saiz et al., 1994*).

Es podria utilitzar la relació proposada per *Albaigés et al. (1986)* com a índex de maduresa:

$$\frac{\text{3-metil-1-alquilbenzè}}{\text{2-metil-1-alquilbenzè}}$$

En sediments rics en sofre, esdevé major grau d'atac microbià a les cadenes lineals dels alquilbenzens. Aquest fet també s'observa en els COS de baixa massa molar (*Grimalt et al., 1991*).

Alquilbenzens de cadena isoprenoide

L'l-metil-4-isopropilbenzè s'ha descrit en pirolisats de carbons i se'l considera indicatiu de la contribució de plantes superiors, derivats dels polisesquiterpenoides, els quals han estat trobats en reines fossilitzades d'angiospermes i Dammar (*van Aarssen et al, 1990*).

Donada la semblança estructural referida a la posició de la cadena fitanil respecte els grups metil que hi ha en l'anell de benzè, un possible origen dels alquilbenzens amb cadena isoprenoide és la formació d'aquests compostos per reducció de les quinones (*Blumer, 1965*), les quals estan amplament descrites en un gran ventall de plantes superiors, algues, cianobacteris, arqueobacteris i Uevats. En conseqüència la conversió diagenètica de quinones isoprenoides és més que probable.

De fet s'està trobant presència d'hidrocarburs aril amb cadena fitanil (C₂₆-C₂₉) en ambients deposicionals hipersalins i donat que estan descrits en arqueobacteris termofílics i metabolitzadors de sofre. En conseqüència la biosíntesi directa d'aquests biomarcadors a partir d'arqueobacteris específics és una de les vies probables (*Langworthy et al., 1982*).

S'atribueix origen comú als benzo[b]tiofens de cadena isoprenoide i els hidrocarburs aril isoprenoides, donat que mostren perfils paral·lels en el petroli d'Amposta (*Grimalt et al., 1991; Albaigés et al., 1986*). En conseqüència es reforça la teoria d'obtenció de compostos benzenoides per desulfuració dels COS, ja enunciada pels homòlegs de cadena lineal.

Els hidrocarburs aril isoprenoides i els benzo[b]tiofens també de cadena isoprenoide són més resistents a la degradació. Això podria explicar que aquests s'hi trobin en mostres on no hi ha els derivats aril de cadena lineal.

Carotenoides

Els carotenoides són comuns en plantes superiors, bacteris, fongs i algues, però més recentment s'ha descrit un segon tipus de carotenoides, amb substituents metil en l'anell aromàtic (bàsicament 2,3,4- i 2,3,6-) i amb cadena isoprenoide (*Liaaen-Jensen, 1978 a,b; Imhoff i Trüper, 1976, 1980*) indicatius de contribució bacteriana en sediments.

Corresponen a bacteris de sofre fotosintetitzadors (2,3,6- en Chlorobiaceae i 2,3,4- en Chromatiaceae). Aquest bacteri és específic d'ambients anòxics, que viuen en la zona de transició òxica/anòxica de la columna d'aigua que creix en condicions de poca intensitat lluminosa (Pfenning, 1989; Overmann et al., 1992). Per tant la contribució del bacteri fotosintètic sofrit indica paleoambient anòxic amb fotosíntesi en la columna d'aigua.

Es posa de manifest a través dels productes diagenètics d'aquests carotenoides (Hartgers et al., 1994). Conseqüentment no es dubta del treball bacterià que suporta la matèria sedimentada (Parkes et al., 1993). Es justifica en part per l'abundància de compostos C₄₀ carotenoides diaromàtics que es troben en els sediments, tal com l'isorenieratè entre altres carotenoides (Hartgers et al., 1993). Són compostos que es preserven selectivament, permetent per tant, el seu reconeixement. El farnesà (2,6,10-trimetildodecà) també és reconeix com producte bacterià junt als carotenoides i els seus productes diagenètics.

4.3.2 RESULTATS

Els alquilbenzens, estudiats a partir del fragmentograma sumatori m/z 91+92 (figura 4.7) són els més significatius entre els derivats de cadena lineal. Els alquiltoluenes i alquilxilens (m/z 105+106 i 119+120, respectivament) són poc abundants en comparació. Les mostres de Calaf, Camps, Mequinensa i Fígols coincideixen en el rang (C₁₄-C₃₀) i amb el màxim a C₂₈ però mentre que Mequinensa té predomini parell notori els lignits de Calaf, Camps i Fígols excepte pel màxim a C₂₈ quasi no el mostren. De fet el perfil de Mequinensa també difereix en referència a la menor significació dels alquilbenzens de cadena curta. Aquests derivats benzenoides de cadena lineal són insignificants a Ogassa.

Els alquilbenzens que es troben en el carbó d'Utrilles no mostren similitud amb les mostres descrites, aquests segueixen tres tendències: (1) alquilbenzens de cadena lineal significatius en el rang C₁₄-C₂₂ tal com es mostra en la figura 4.7 E, tot i que s'hi troben

fins a C_{40} . (2) Junt als homòlegs de cadena lineal C_{21} i C_{23} hi ha els seus isòmers *isoalquilbenzens*. (3) S'hi troben diversos isòmers amb una insaturació a partir de l'homòleg de 21 àtoms de carboni, i disminuint fins a C_{30} essent més significatius que els seus homòlegs saturats.

Tot i que els derivats lineals tenen importància en quant a l'amplitud del rang, els alquilbenzens amb cadena isoprenoide són significativament importants en els carbons de Mequinensa i Fígols. Tal com es mostra en les *figures 4.8 i 4.9* els més significatius són els derivats del benzè, el toluè i el xilè, de cadena fitanil, ja descrits per altres autors: fitanilbenzè, 1-metil-3-fitanilbenzè i el 1,2-dimetil-4-fitanilbenzè.

Coincidint amb la presència dels alquilbenzens lineals, a Fígols, Camps, Calaf i Mequinensa, també són igual de significatius, alguns derivats metilats, de cadena isoprenoide més curta temptativament assignats per primera vegada (C_{10} ; geranil i C_{15} ; farnesil), atribuïts als metil- i dimetil- geranilbenzè i farnesilbenzè a semblança dels homòlegs descrits amb cadena fitanil (C_{20}). A Mequinensa són gairebé igual de significatius els alquilbenzens, alquiltoluens i alquilxilens amb *cadena fitanil* de 26, 27, 28 i 29 àtoms de carboni que els de *cadena farnesil* de 21, 22, 23 i 24 àtoms de carboni. Les estructures d'aquests compostos estan representades en la *figura 4.10*.

S'assigna la lletra **B** als compostos *alquilbenzenoides de cadena isoprenoide regular* (C_{10} , C_{15} i C_{20}), la qual podria estar unida a un anell de benzè, toluè, xilè o trimetilbenzè.

En la *figura 4.11a* es mostren els espectres de masses dels homòlegs de pic base m/z 119/120 derivats del xilè assenyalats com B-3, B-6 i B-13 amb cadena isoprenoide de 10, 15, i 20 àtoms de carboni respectivament i en la *figura 4.11b* es mostren les estructures proposades pels compostos B-3 i B-6 paral·lelament a la B-13 ja descrita en petrolis d'Amposta (*Grimalt et al., 1991; Albaigés et al., 1986*). En la *figura 4.11c* es mostra l'espectre d'un isomer del compost B-6 amb un pic m/z 119+120, els quals equivaldrien a la parella B-12 i B-13. El pic m/z 105 d'aquest espectre correspon al derivat lineal ja que coelueixen.

En la *figura 4.12a* es mostren els espectres de masses dels homòlegs de pic base m/z 133/134 derivats del trimetilbenzè assenyalats com B-4, B-8 i B-14 amb cadena isoprenoide regular (C_{10} , C_{15} i C_{20}) i en *Xa. figura 4.12b* es mostren les estructures proposades pels compostos B-4 i B-8 paral·lelament a la B-14.

En referència als homòlegs derivats del toluè, el compost assenyalat com a B-2 temptativament assignat al geraniltoluè, és significativament important però el seu homòleg farnesiltoluè (cadena isoprenoide regular C_{15}) està per sota del nivell de detecció en els lignits estudiats contràriament al fitaniltoluè (B-11) que és comparativament el més significatiu d'aquest grup. L'estructura del fitaniltoluè (B-11) i les proposades pels seus homòlegs estan representades en *la figura 4.13*.

No s'ha observat cap dels homòlegs derivats del benzè (m/z 91/92) amb cadenes de 10, 15 i 20 àtoms de carboni.

S'hi troben isòmers dels compostos tipus **B** assenyalats com B-1, B-5, B-7 i B-9. Els dos primers es diferencien entre ells en una unitat d'isoprè. Els seus espectres de masses es mostren en la *figura 4.14*. Junt amb els espectres s'hi dibuixa l'estructura proposada per aquests compostos. L'estructura del compost B-1 (C_{18}) s'ha descrit recentment pels alquilciclohexans i els alquilbenzens en una pissarra per *Vink et al. (1997)*. En la present tesi es descriu per primera vegada en un carbó (Mequinensa). L'estructura proposada pel B-5 (C_{23}) es descriu per primera vegada en el lignit de Mequinensa per similitud a l'anterior que correspon a una unitat d'isoprè més. Els compostos B-7 i B-9, són isòmers que tenen 24 àtoms de carboni. Acompanyant els espectres de masses d'aquests dos isòmers (*figura 4.15*) es mostra l'estructura proposada. Probablement aquests compostos es formen per ciclació i aromatització dels precursors amb cadena isoprenoide.

En les quatre mostres citades també s'hi troba alquilbenzens d'esquelet isoprenoide, simbolitzats per la lletra **A**. Aquests alquilbenzens es descriuen per primera vegada en un carbó i es formarien per ciclació dels hidrocarburs isoprenoides. En la *figura 4.16a*

es mostren els espectres de masses dels homòlegs de 15 i 20 àtoms de carboni i en la *figura 4.16 b* les estructures que es proposen per aquests compostos. L'alquilbenzè C₂₀ (A-2) ha estat descrit recentment en una pissarra negra per (*Vink et al., 1997*). El seu homòleg C₁₅ (A-1) es descriu per primera vegada.

En el carbó d'Utrilles és destacable la presència significativa de derivats d'alquilbenzens amb quatre insaturacions afegides en el rang C₂₄-C₂₉. Això implica la molt probable presència d'un altre anell aromàtic per això s'han atribuït a fenilbenzens i diversos isòmers dels feniltoluens, fenilxilens i feniltrimetilbenzens.

Tal com es mostra en la *figura 4. 77* els més significatius són els fenilbenzens de 24 i 26 àtoms de carboni i els seus homòlegs metilats (feniltoluè), dimetilats (fenilxilè) i trimetilats (feniltrimetilbenzè) i d'altra banda s'hi troben diversos isòmers d'igual nombre de carbonis, els quals difereixen en la posició on s'ha format l'anell. Els espectres de masses d'alguns d'aquests compostos (*figura 4.18 a i b*) es poden justificar en base a les estructures proposades en la *figura 4.19*.

4.3.3 DISCUSSIÓ

A partir dels derivats de benzè amb cadena lineal, gairebé no se'n pot treure informació.

Es corrobora el fort predomini de l'alquilbenzè de cadena lineal amb 28 àtoms de carboni, encara que no es coneix el perquè d'aquesta constatació, en les mostres on aquests hi són significatius a excepció d'Utrilles que té tendències marcadament diferents.

Es descriuen per primera vegada alquilbenzens de cadena lineal amb una insaturació.

Es desconeix l'origen dels *isoalquilbenzens* encara que han estat descrits a la conca de Mulhouse (*Sinninghe Damsté et al, 1993*).

Tot i que no hi ha contribució pronunciada del pentadecilbenzè (C_{21}), a Fígols hi ha un lleuger augment i no és així a Mequinensa on s'esperaria que fos més pronunciat, atenent que tot apunta que aquest carbó es va dipositar en condicions lleugerament salines.

Els fitanilbenzè i els seus metilats, simbolitzats per B, que es troben en ambdues conques, Mequinensa i Fígols, indiquen un ambient deposicional de major salinitat d'acord amb *Langworthy et al. (1982)*. ***Cal pensar que els C_{21} - C_{23} alquilbenzens amb cadena isoprenoide, també són indicatius d'arqueobacteris tal com està indicat pels homòlegs C_{28} - C_{29} , ja que en aquestes mostres coincideix la major significació d'ambdós rangs.***

No està descrit la *delació i aromatització dels isoprenoides regulars*, però atenent els compostos trobats en aquests carbons, simbolitzats per la lletra **A** pels de C_{15} i C_{20} .

Alguns dels isòmers assenyalats amb la **B**, els quals tenen 18, 23 i 24 àtoms de carboni, també podrien tenir la mateixa procedència. Aquesta hipòtesi es reforça amb la recent descripció de l'homòleg C_{18} alquilmetilciclohexà trobat en una pissarra negra del Cretaci (*Vink et al., 1997*), paral·lelament a l'alquilmetilbenzè.

El perfil dels hidrocarburs benzenoides a Utrilles no coincideix en absolut amb les altres mostres. Els fenilalquilbenzens descrits per primera vegada en aquesta tesi s'han trobat en uns lignits provinents de llacs amb mescla d'aigües salabroses i dolces amb un ambient deposicional anòxic en la columna d'aigua.

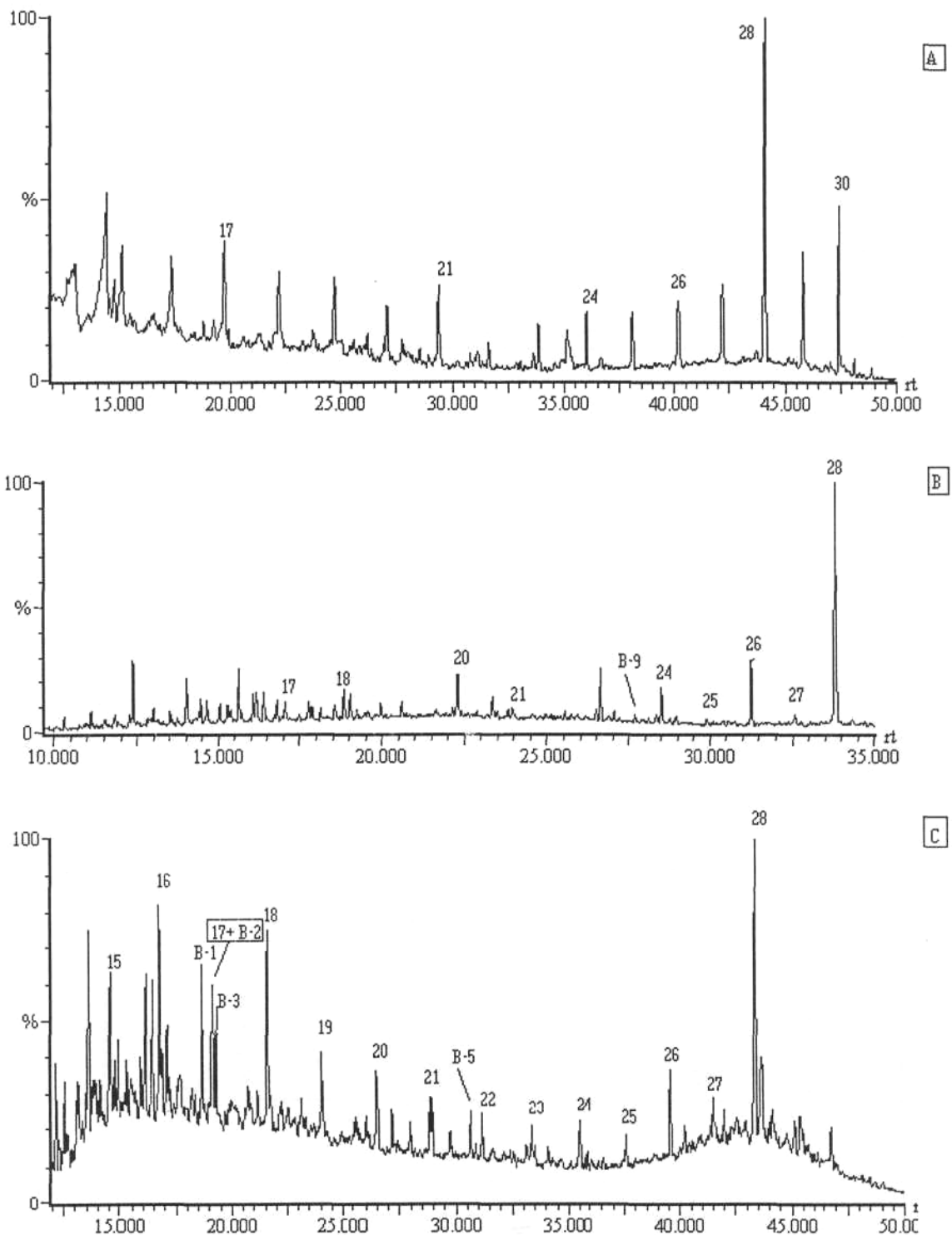
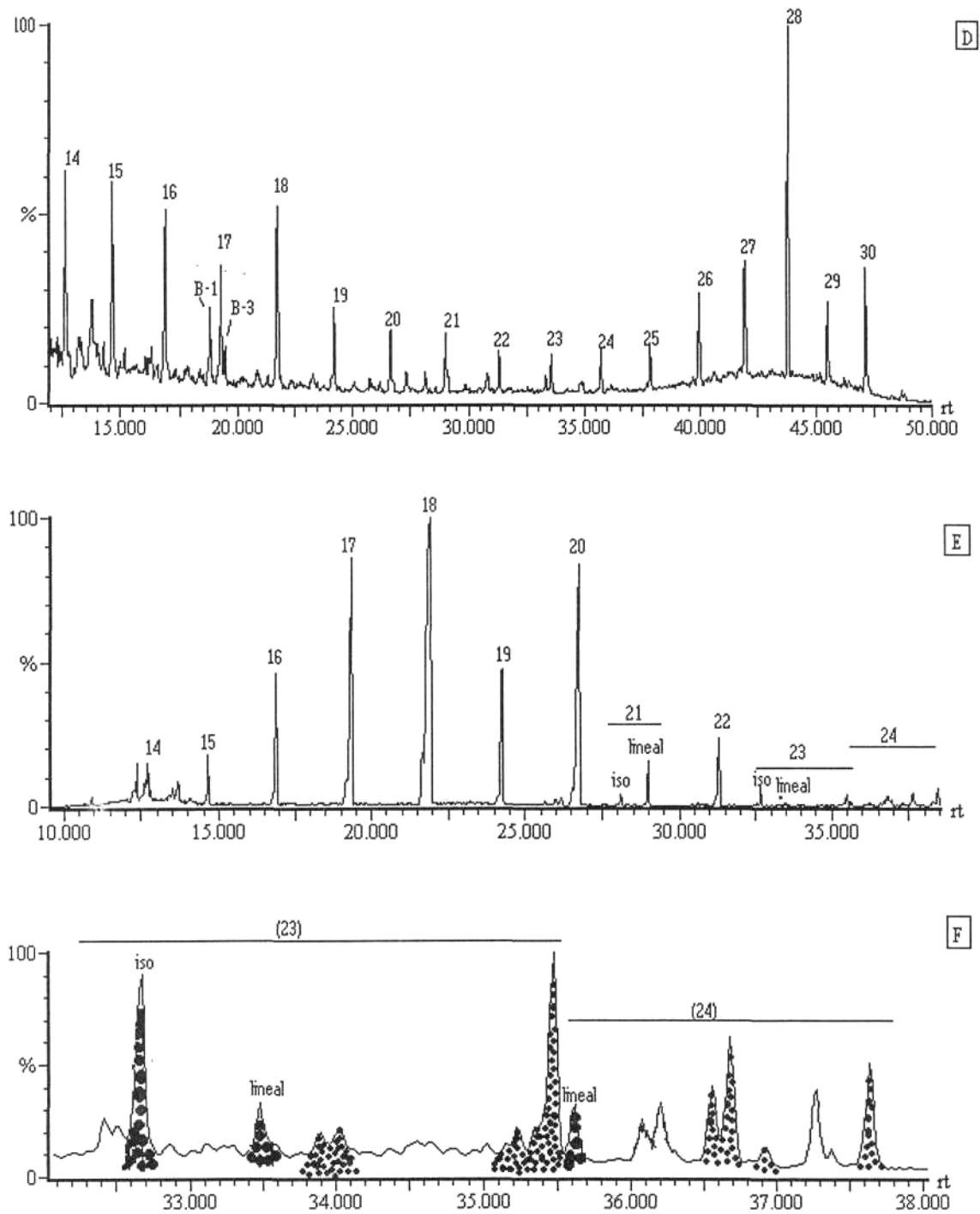


Figura 4.7 Les distribucions d'alquilbenzens lineals dels lignits de (A) Figols, (B) Mequinensa i (C) Calaf s'han estudiat a partir dels fragmentogrames m/z 91+92. Els números indiquen el nombre de carbonis dels alquilbenzens. Les estructures proposades per als compostos B es mostren en la figura 4.10.
Continua en la pàgina següent.



Continuació Figura 4.7 Les distribucions d'alquilbenzens lineals dels lignits (D) Camps i (E i F) Utrilles s'han estudiat a partir dels fragmentogrames m/z 91+92. Els números indiquen el nombre de carbonis dels alquilbenzens. Les estructures proposades per als compostos B es mostren en la figura 4.10.

Utrilles mostra un perfil diferent, amb predomini dels homòlegs de baix nombre de carbonis i màxim centrat a C₁₈ i disminuint significativament a partir de C₂₁ tal com s'observa en la figura E. D'altra banda s'hi troben els C₂₁ i C₂₃ iscalquilbenzens alhora que els isòmers lineals. En la figura F es mostren diversos isòmers insaturats juntament amb els corresponents isòmers lineals i iso pels homòlegs C₂₃ i C₂₄.

(x) Els números indiquen el nombre de carbonis de l'alquilbenzè

alquilbenzens saturats alquilbenzens amb una insaturació

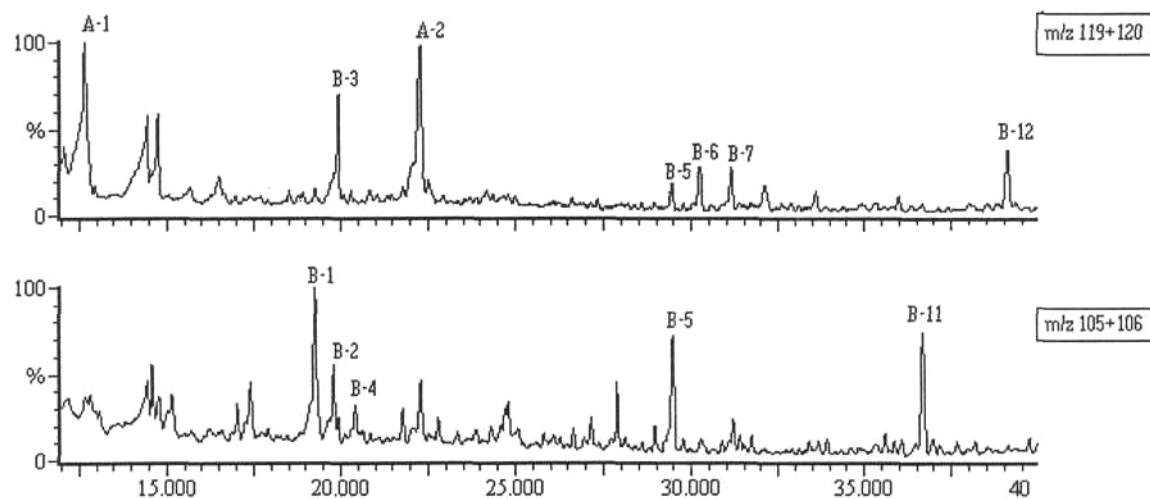


Figura 4.8 En els fragmentogrames m/z (105+106) i (119+120), corresponents a la mostra de Figols, es mostren els derivats del toluè i xilè amb cadena isoprenoide.

En la figura 4.10 hi ha les estructures descrites en el petroli d'Amposta (B-10 a B-14) i en les figures 4.12, 4.14 i 4.15 les proposades pels compostos assenyalats com B.

En la figura 4.16 hi ha les estructures proposades pels compostos assenyalats com A.

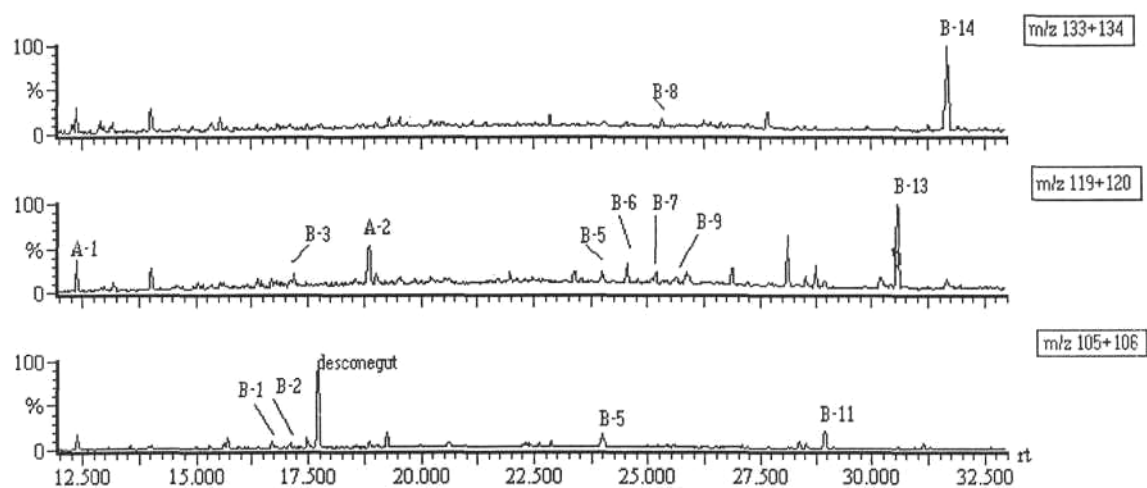


Figura 4.9 Fragmentogrames corresponents al carbó de Mequinensa. Els compostos assenyalats com **B** derivats del benzè, toluè i xilè amb cadena fitanil, sobresurten respecte els de cadena farnesil i geranil.

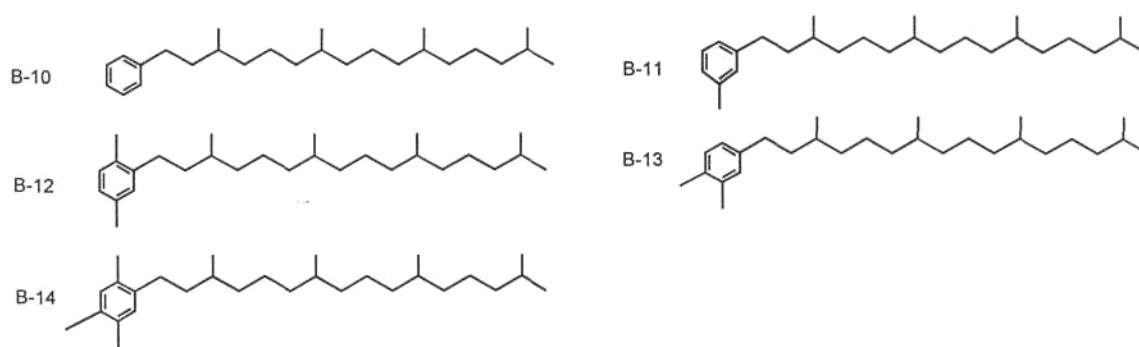


Figura 4.10 Aquestes estructures corresponen a alquilbenzens de 26, 27, 28 i 29 àtoms de carboni i amb cadena fitanil, els quals estan descrits en el petroli d'Amposta (*Grimalt et al., 1991; Albaigés et al., 1986*).

B-10 fitanilbenzè

B-11 1-metil-3-fitanilbenzè

B-12 1,4-dimetil-2-fitanilbenzè

B-13 1,2-dimetil-4-fitanilbenzè

B-14 1,2,5-trimetil-4-fitanilbenzè

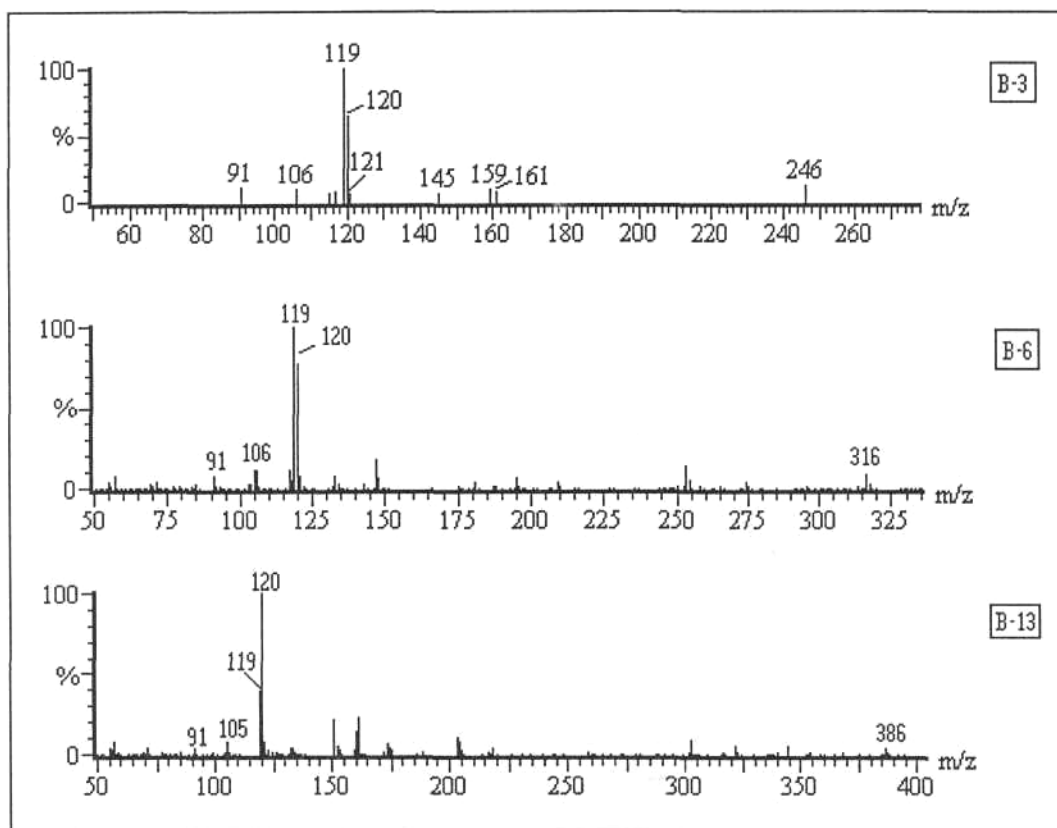


Figura 4.11a Espectres de masses dels compostos assenyalats com B-3, B-6 i B-13. Són derivats del xilè amb cadena isoprenoide regular C₁₀, C₁₅ i C₂₀.

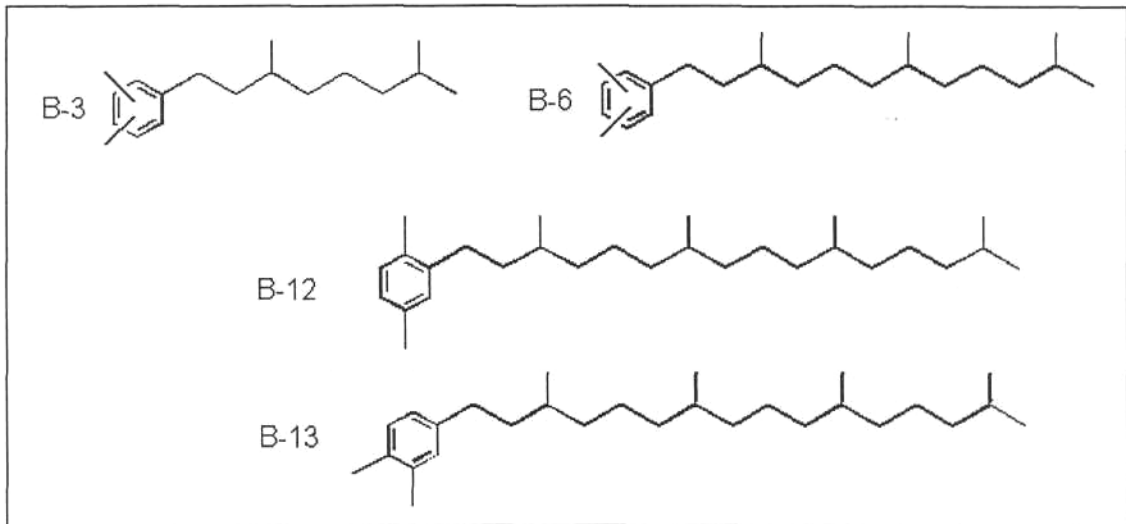


Figura 4.11b Es mostren les estructures temptativament assignades als compostos B-3 i B-6, derivats del xilè, a similitud de les descrites pels B-12 i B-13.

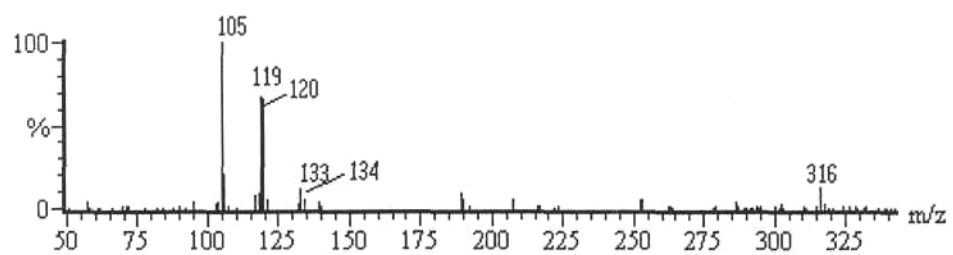


Figura 4.11c Aquest espectre de masses correspon probablement a l'isomer de l'homòleg B-6 de pic base m/z 119/120. Aquest compost coelueix amb un homòleg lineal que l'hi correspon la m/z 105 Equivaldria a la parella B-12 i B-13.

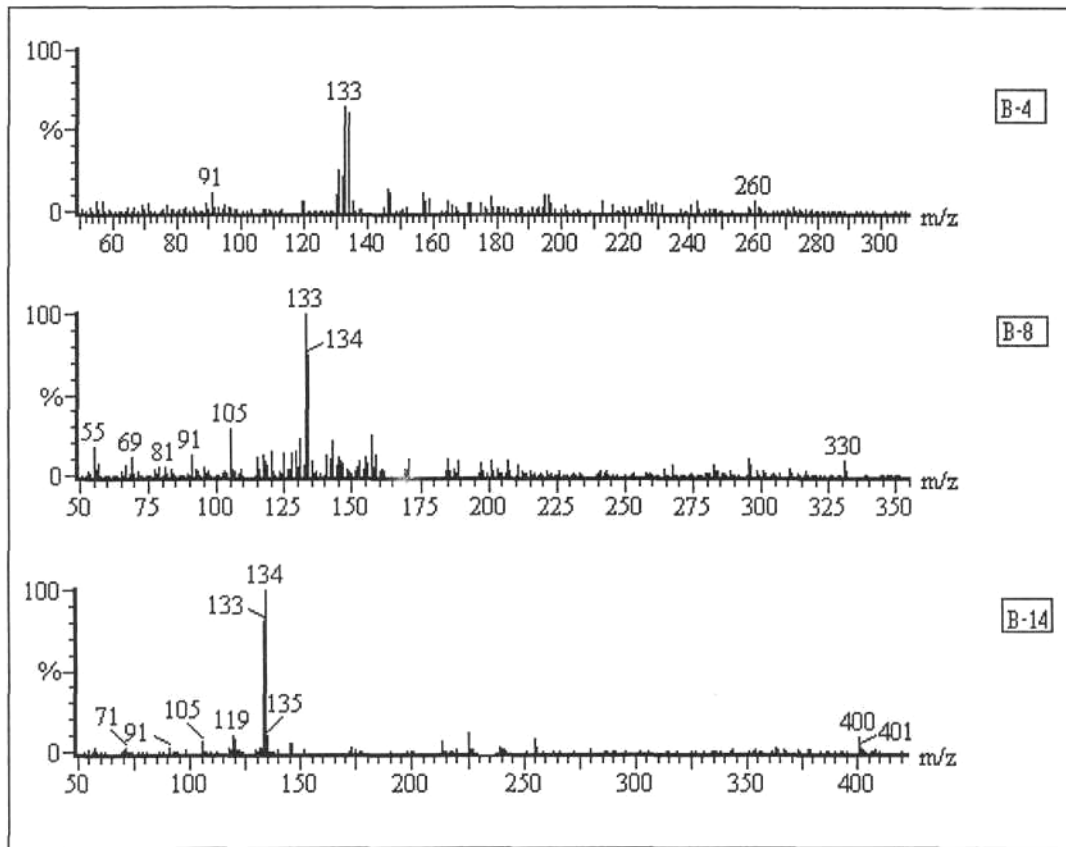


Figura 4.12a Espectres de masses dels compostos assignats com B-4, B-8 i B-14, derivats del trimetilbenzè amb cadena isoprenoide regular (C₁₀, C₁₅ i C₂₀).

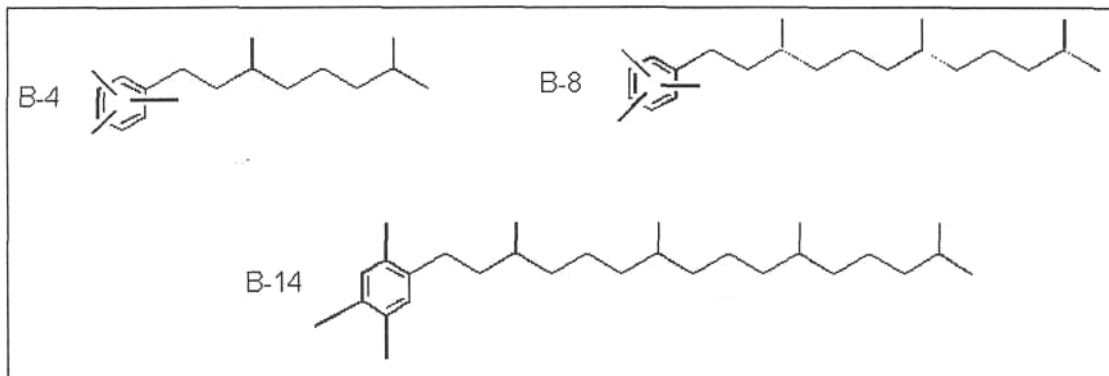


Figura 4.12b Es mostren les estructures temptativament assignades als compostos B-4 i B-8, derivats del trimetilbenzè, a similitud de la descrita pel compost B-14.

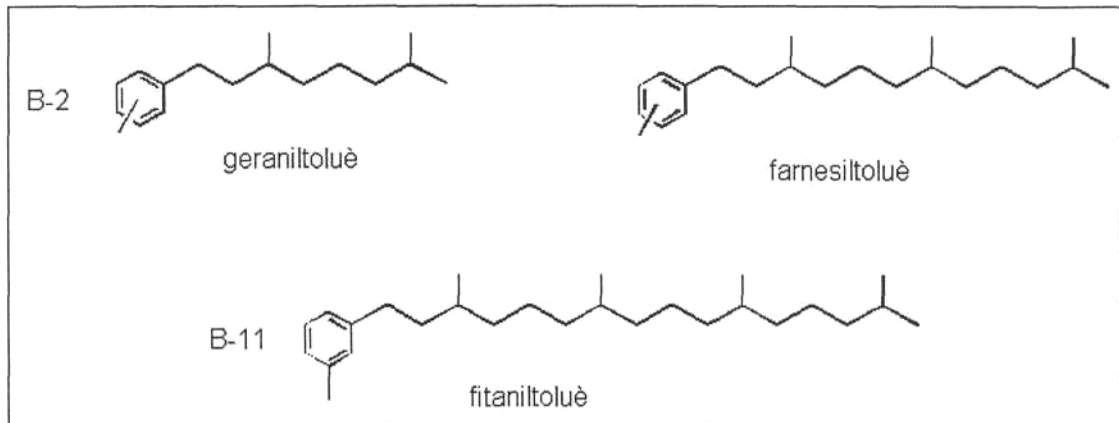


Figura 4.13 Es mostra l'estructura temptativament assignada al compost B-2 a similitud de la B-11 ja descrita. Es mostra també el probable homòleg amb cadena farnesil, el qual no s'ha detectat en els lignits estudiats.

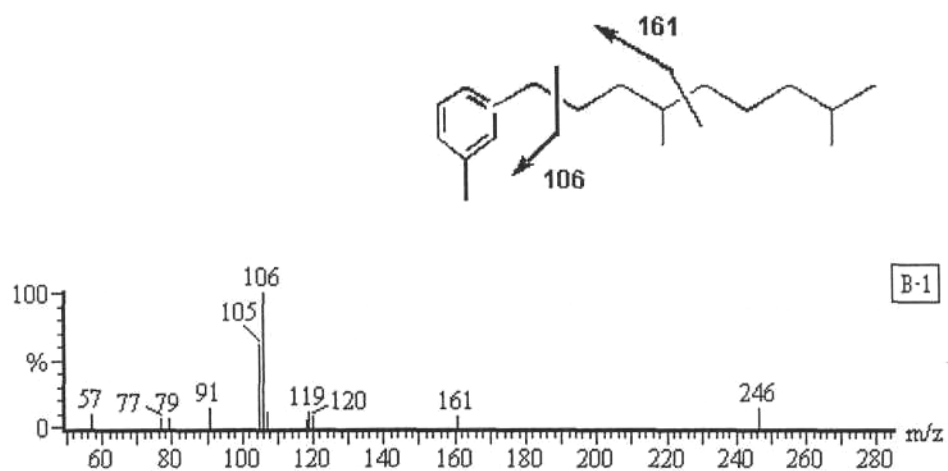


Figura 4.14a Espectre de masses del compost assenyalat com B-1 probablement format per ciclació i aromatització de l'isoprenoide de 18 àtoms de carboni.

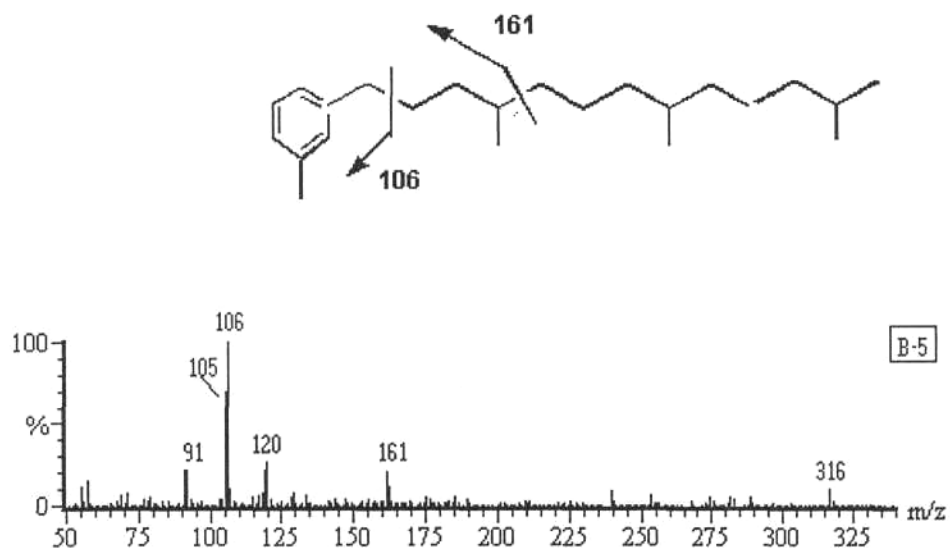


Figura 4.14b Espectre de masses del compost assenyalat com B-15 probablement format per ciclació i aromatització de l'isoprenoide de 23 àtoms de carboni.

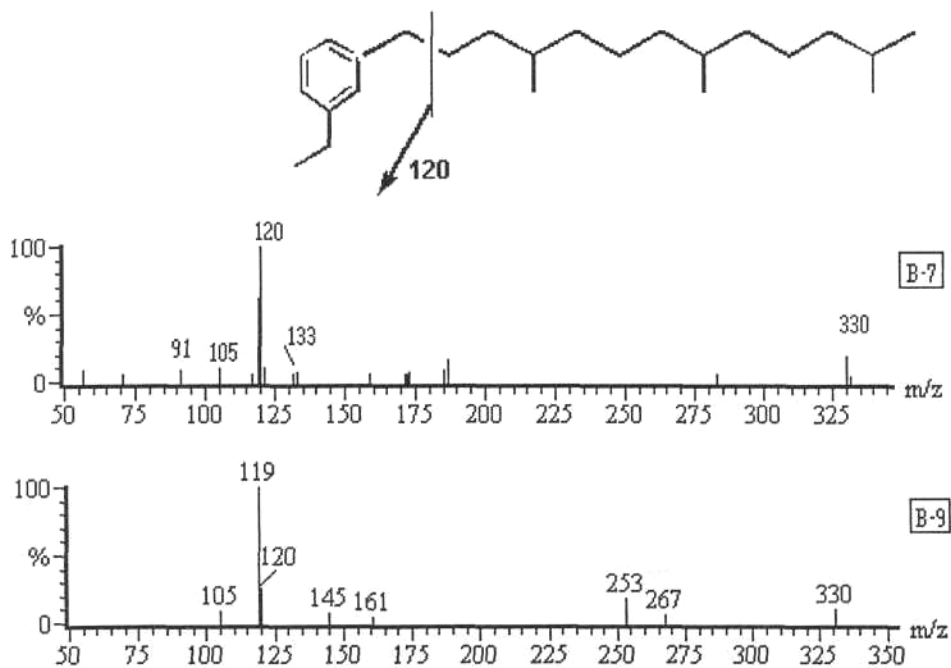


Figura 4.15 Espectres de masses dels isòmers assenyalats com B-7 i B-9 acompanyats de l'estructura proposada, probablement formats per ciclació i aromatització de l'isoprenoide de 24 àtoms de carboni.

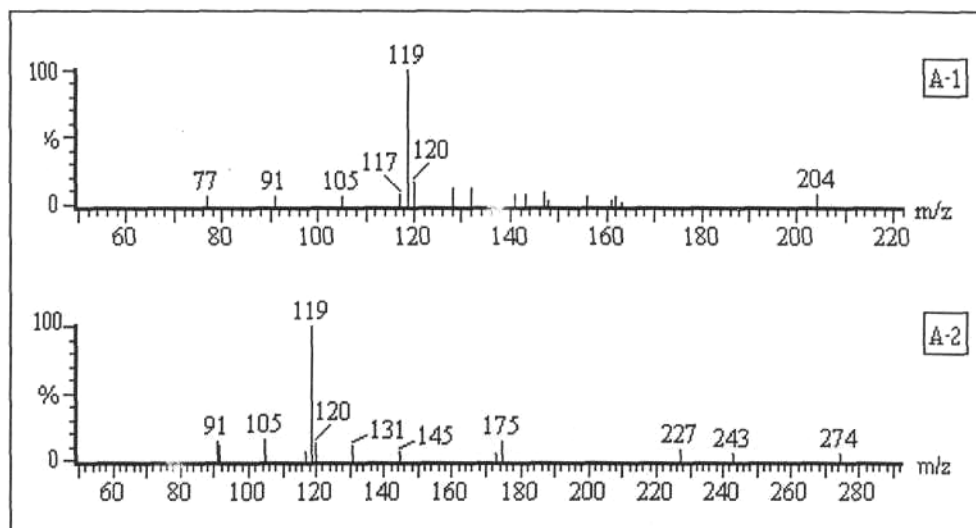


Figura 4.16a Espectres de masses dels compostos assenyalats com A-1 i A-2 de 15 i 20 àtoms de carboni respectivament.

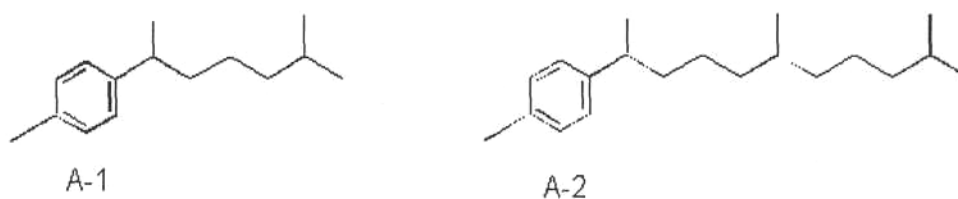


Figura 4.16b Estructures proposades pels compostos assenyalats com A-1 i A-2. Aquests compostos s'haurien format per ciclació de la cadena isoprenoide.

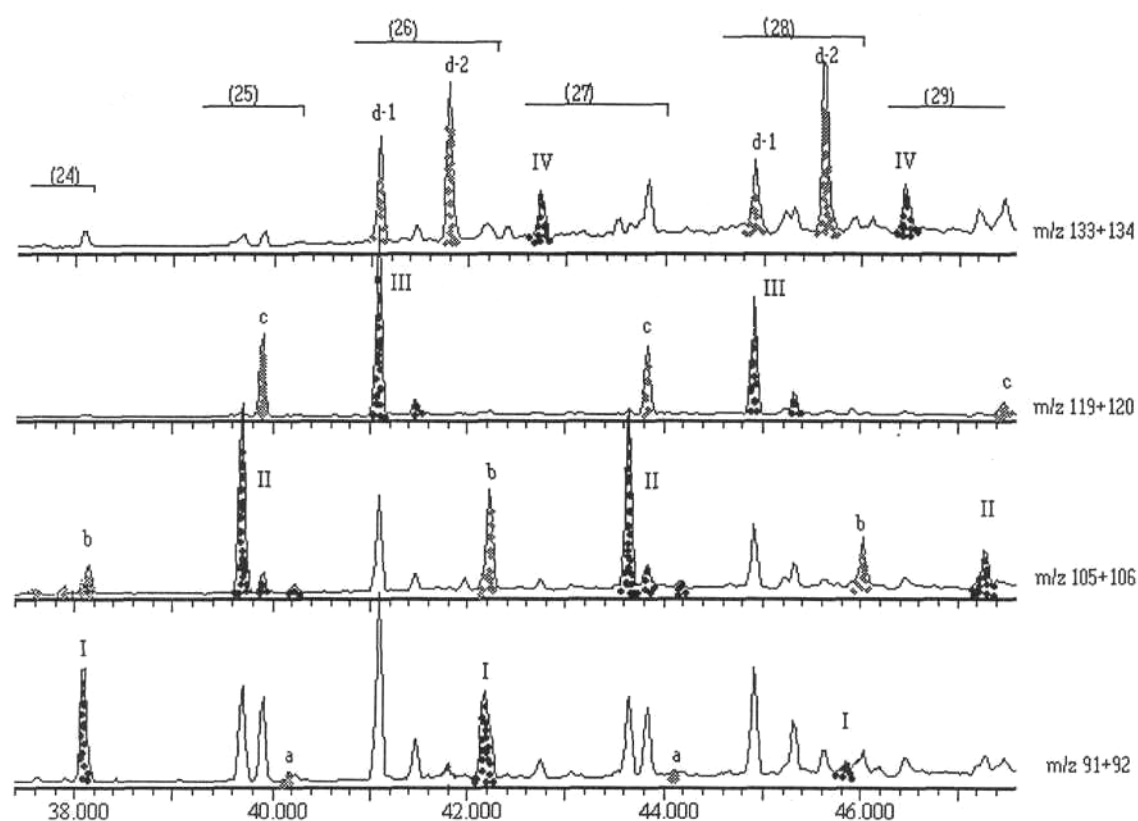


Figura 4.17 Fragmentogrames m/z (91+92), (105+106), (119+120) i (133+134) corresponents al lignit d'Utrilles. S'atribueixen a compostos amb dos anells aromàtics units per una cadena hidrocarbonada. Les estructures proposades per aquests compostos estan en la figura 4.19



Probablement els components I, II, III i IV tenen la mateixa cadena hidrocarbonada però difereixen en el nombre de metils units a l'anell de benzè



Isòmers de igual nombre de carbonis que difereixen en la posició on es troba un dels anells de benzè

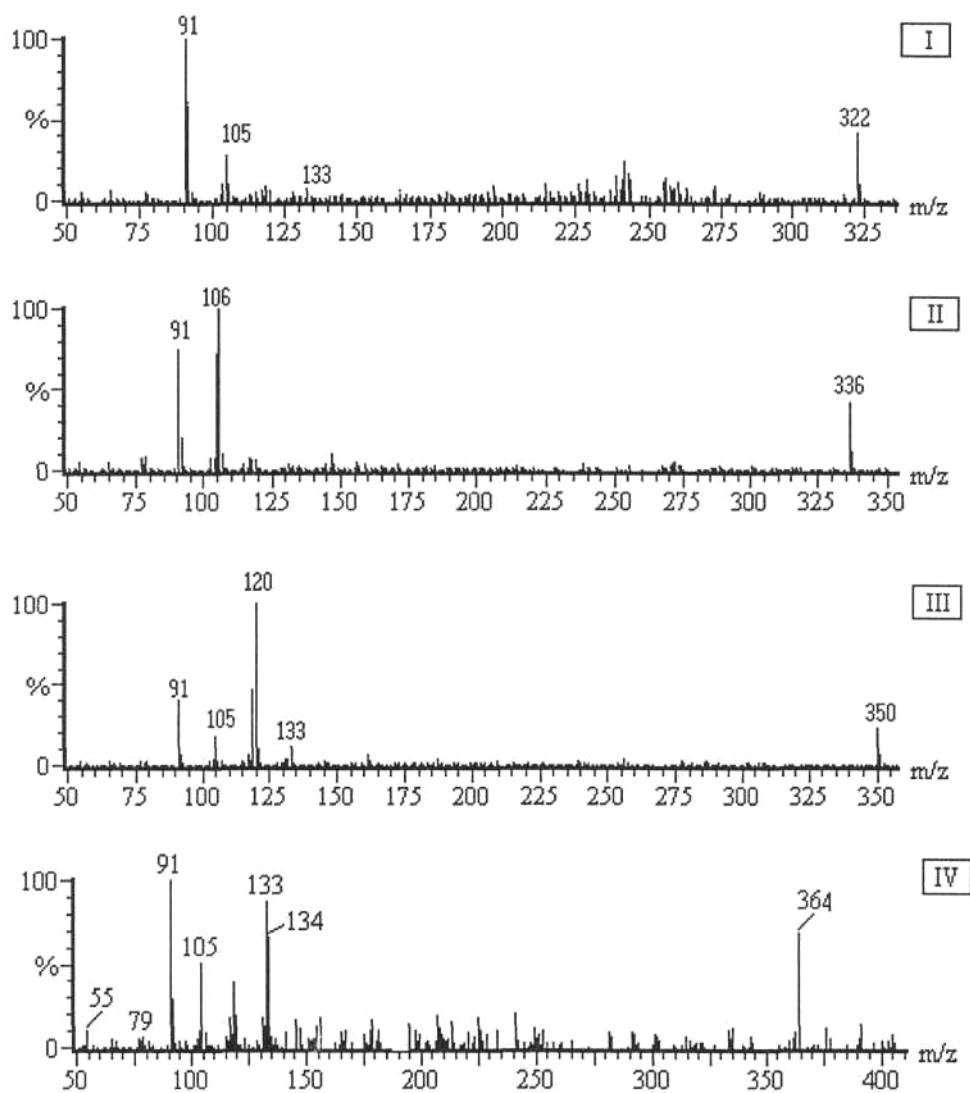


Figura 4.18a Espectres de masses corresponents a compostos assenyalats en la figura 4.18a, pels quals es proposen estructures en la figura 4.19.
(I) fenilalquilbenzè, (II) fenilalquiltoluenè, (III) fenilalquixilè, (IV) fenilalquiltrimetilbenzè

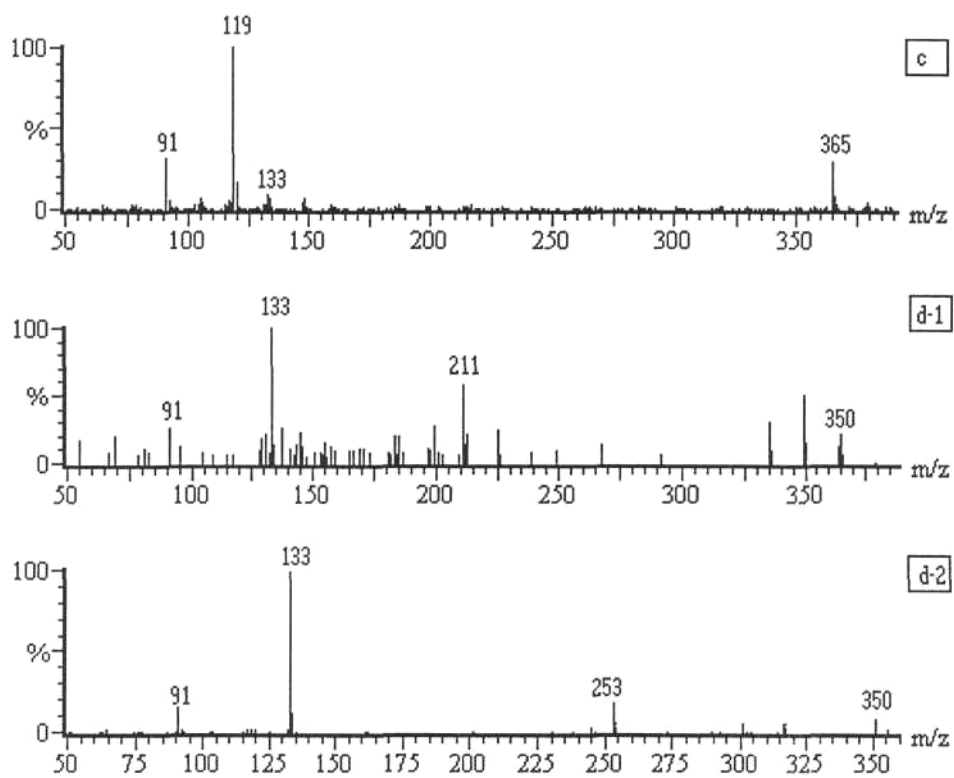


Figura 4.18b Espectres de masses corresponents a alguns dels components dibuixats en la figura 4.17a. El c correspon al C_{27} fenilalquilxilè i el d-1 i d-2 són isòmers C_{27} fenilalquiltrimetilxilè.

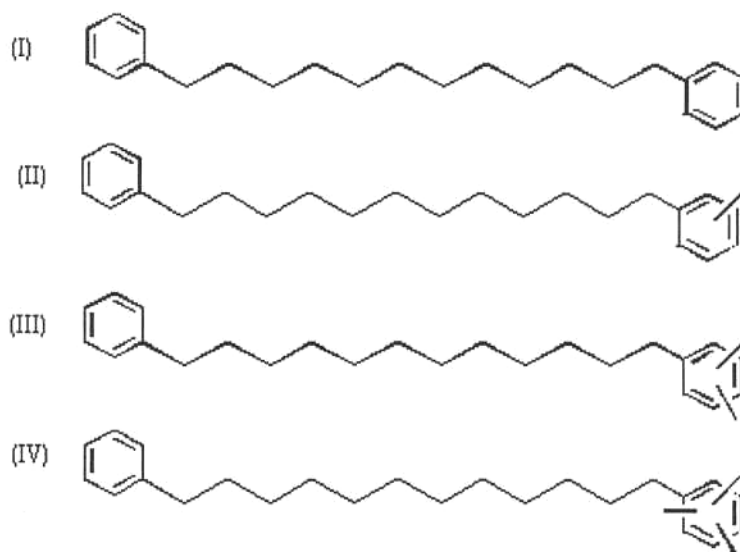


Figura 4.19 Estructures proposades pels compostos I (C₂₄), II (C₂₅), III (C₂₆) i IV (C₂₇) assenyalats en la figura 4.17a i els espectres en la figura 4.18b

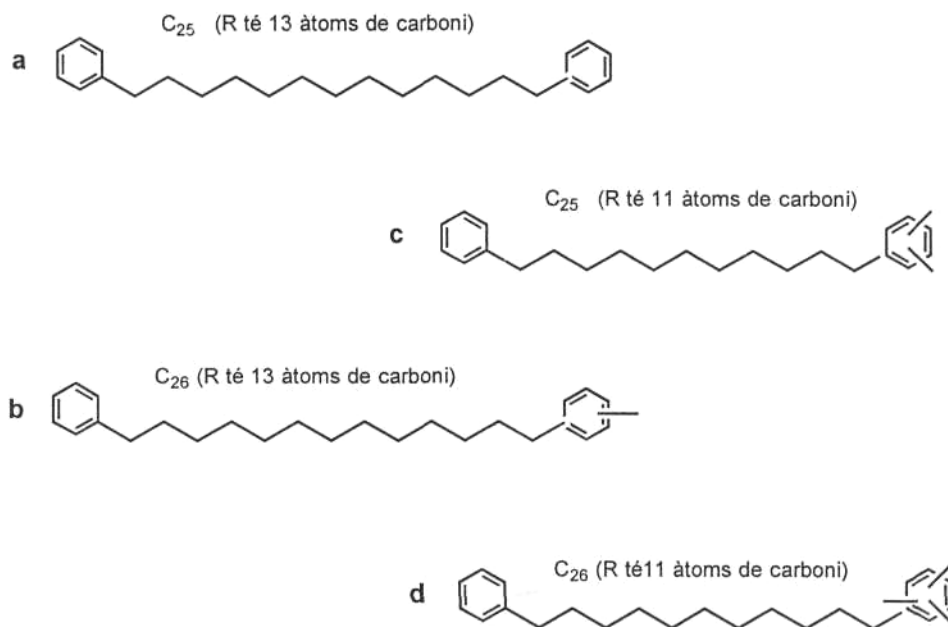


Figura 4.19 Estructures proposades pels components assenyalats com *a*, *b*, *c* i *d* en la figura 4.17 on es mostra que els components *a* i *c* són isomers de igual nombre de carbonis per C₂₅, C₂₇ i C₂₉ i d'altra banda *b* i *d* també ho són per C₂₄, C₂₆ i C₂₈.

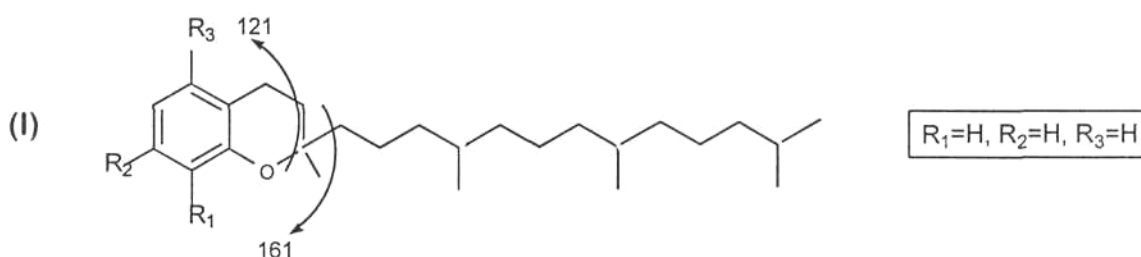
4.4 CROMANS I TIOCROMANS

4.4.1 SUMARI

L'estructura dels cromans es mostra a la *figura 4.20*.

Els pic base m/z 121, 135 i 149 i les m/z 161, 175 i 189 junt als pics moleculars m/z 386, 400 i 414 permet caracteritzar els metil-, dimetil- i trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromans respectivament [*M-TMTDC*, *DM-TMTDC*, *TM-TMTDC*].

En quant als tiocromans els pics base són m/z 177, 191 i 205 així com el pic molecular m/z 402, 416 i 430 també permeten caracteritzar els metil-, dimetil- i trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromans respectivament [*M-TMTDTC*, *DM-TMTDTC*, *TM-TMTDTQ*].



(II) 8-metilcromà	$R_1=CH_3, R_2=H, R_3=H$
(III) 5,8-dimetilcromà	$R_1=CH_3, R_2=H, R_3=CH_3$
(IV) 7,8-dimetilcromà	$R_1=CH_3, R_2=CH_3, R_3=H$
(V) 5,7,8-trimetilcromà	$R_1=CH_3, R_2=CH_3, R_3=CH_3$

Figura 4.20 Es mostra l'estructura del 2-metil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (I). Els altres cromans llistats són els isòmers metil-, dimetil- i trimetilcromans descrits.

L'estructura dels tiocromans és igual però amb un àtom de sofre enlloc d'oxigen.

L'origen dels cromans es considera biosintètic més que no pas diagenètic. Mentre que es considera els tocoferols com originaris d'alguns trimetiltridecilmans com ara el 5,7,8-trimetil-2-(trimetiltridecilmà) i el 6-metil-2-(trimetiltridecilmà).

S'atribueix origen bacterial al 8-metil-2-(trimetiltridecilmà) ja que es troba bàsicament en ambients hipersalins (*Sinninghe Damsté et al, 1987a*).

Els mateixos autors han pogut relacionar la distribució de cromans amb la palaeosalinitat de la mostra.

Cal destacar que en ambients hipersalins abunden els metilderivats dels trimetiltridecilmans i que hi ha correlació entre la baixa relació P/F (<0,1-0,2) i una considerable presència dels metilderivats dels *TMTDC*.

Sinninghe Damsté et al. (1987) utilitza la següent relació com indicador de la salinitat.

$$\frac{TM-TMTDC}{[M-TMTDC+DM-TMTDC+TM-TMTDC]}$$

índexs inferiors a 0,5 s'associen a ambients hipersalins

Tot i la certesa que es té de la validesa d'aquesta relació, no s'han trobat aquests cromans o els seus precursors en organismes. Se suposa que es deu a un canvi de població microbiana com a resultat de la variació de la salinitat.

La concentració dels *TM-TMTDC* és la que menys variacions sistemàtiques mostra en relació a la litologia de les mostres (*Sinninghe Damsté et al., 1993*).

La producció dels M- i DM-*TMTDC* es formen en salinitats superiors a l'habitual en aigua de mar (3,5%).

En margues es troba paral·lelisme entre la relació de cromans i la sedimentació. D'altra banda hi ha margues en llits de sofre, amb baixa relació de cromans i que sovint tenen

incursions marines.

Els tiocromans han estat descrits per primera vegada per *Adam (1991)* en petrolis evaporatius de la Camarga (França).

En la *figura 4.21* es mostra una hipòtesi de formació dels tiocromans a partir del corresponent cromà, intervenint SH_2 en una catàlisi àcida (*Adam, 1991*).

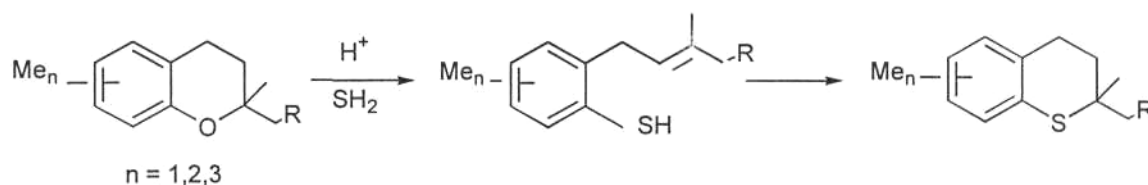
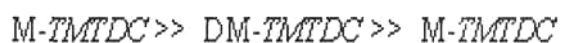


Figura 4. 21 Hipòtesi de formació dels tiocromans (*Adam, 1991*)

4.4.2 RESULTATS

En la *figura 4.22* es mostra el perfil de cromans a partir del fragmentograma m/z 121+135+149 indicatiu dels M-, DM- i TM-TMTDC on s'observa que el 5,7,8-TM-TMTDC és el més significatiu en tots els carbons.



En els carbons de Mequinensa, Calaf i Camps es troben diferències bastant significatives en quant als dimetilderivats. L'isomer 7,8-DM-TMTDC és molt més significatiu que el descrit 5,8-DM-TMTDC, mostrant altres isòmers no descrits fins l'actualitat. En contraposició, en les mostres que hi és en menor proporció, l'isomer 5,8-DM-TMTDC augmenta lleugerament.

Els homòlegs metilderivats són gairebé insignificants en totes les mostres essent rellevant el fet que a Mequinensa presenta un major nombre de metilderivats encara que en quantitats poc significatives.

En el carbó de Mequinensa s'hi troben els tiocromans paral·lelament als cromans tal com s'observa en la *figura 4.23* on es mostra el fragmentograma m/z 177+191+205 indicatiu dels metilderivats dels tiocromans (*M-TMTDTC*, *DM-TMTDTC* i *TM-TMTDTC*).

En la *figura 4.24* es mostren els espectres de masses dels, probablement, 5,7,8-TM-TMTDTC i 7,8-DM-TMTDTC. S'observa que els caracteritzen els pic base m/z 205 i 191, els pics moleculars m/z 430 i 416 així com els fragmentogrames m/z (165, 177) i (151, 163) respectivament.

Per tal de calcular l'índex de cromans (*taula 4.1*; *Sinninghe Damsté et al., 1987*), la quantificació s'ha fet en basa al fragmentograma sumatori m/z 121+135+149 i m/z 177+191+205 pels tiocromans, l'índex dels quals s'ha calculat també relacionant els TM-TMTDTC respecte el total dels metilderivats.

MOSTRES	índexs <i>TMTDC</i>	índexs <i>TMTDTC</i>
Mequinensa	0,70	0,55
Calaf	0,68	—
Camps	0,62	—
Fígols	0,65	—
Utrilles	0,74	—

Taula 4.1 Es mostren els valors de l'índex de cromans *TMTDC* (*Sinninghe Damsté et al., 1987*) i el de tiocromans *TMTDTC*, calculat també relacionant els TM-*TMTDTC* respecte el total dels metilderivats.

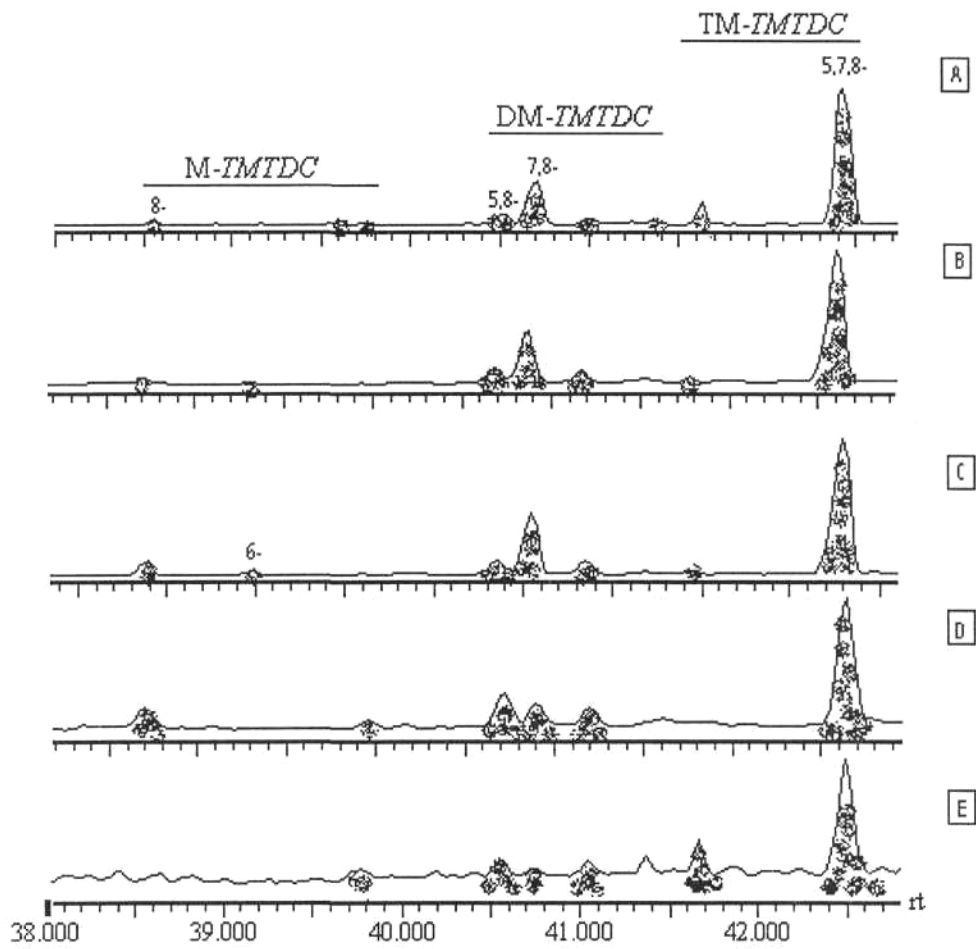


Figura 4.22 Es mostra el fragmentograma m/z 121+135+149 indicatiu dels M-, DM- i TM-TMTDC corresponents a (A) Mequinensa, (B) Calaf, (C) Camps; (D) Figols i (E) Utrilles.

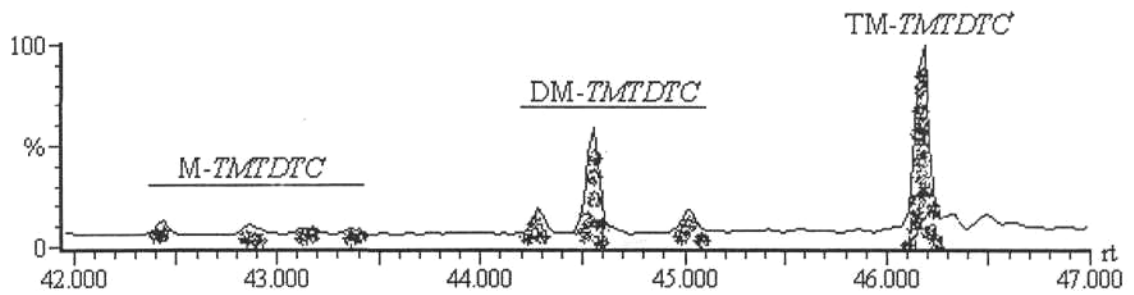


Figura 4.23 Es mostra el fragmentograma m/z 177+191+205 indicatiu de M-, DM- i TM-TMTDC corresponent a Mequinensa.

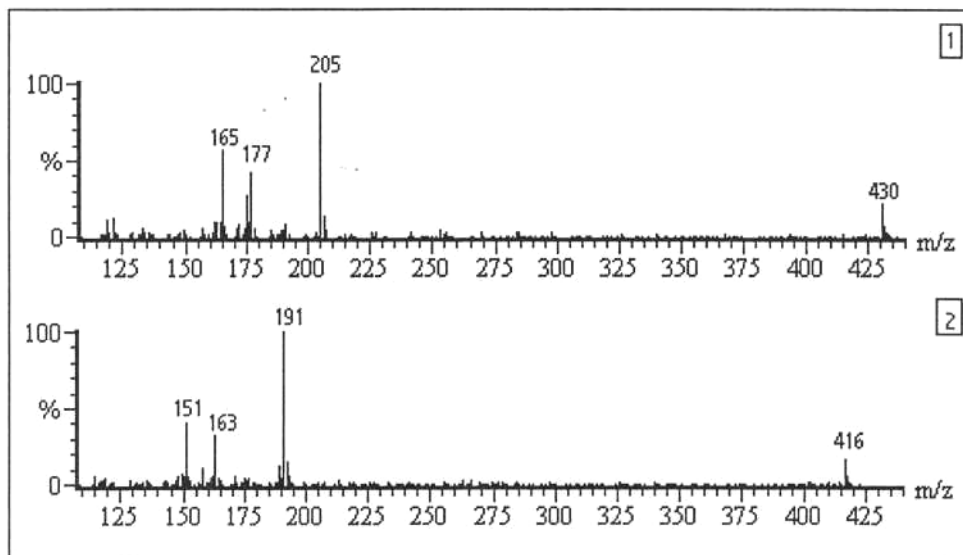


Figura 4.24 Els espectres de masses (1) i (2) corresponen als molt probablement 5,7,8-TM-TMTDTC i al 7,8-DM-TMTDTC respectivament.

En la *figura 4.25* es mostra l'homòleg més significatiu a Mequinensa el qual surt temps de retenció baixos amb un pic base m/z 205 i un pic molecular m/z 220, probablement trimetilcromà de cadena curta.

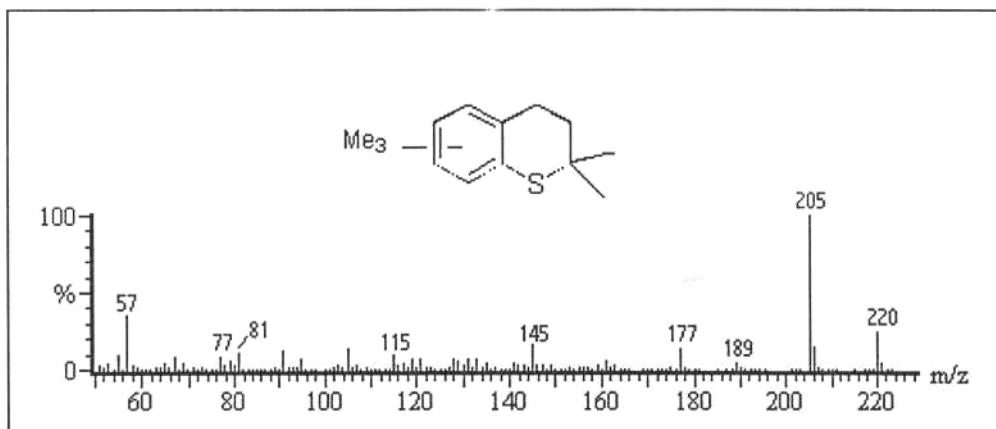


Figura 4.25 Espectre de masses corresponent probablement a un trimetilcromà

4.4.3 DISCUSSIÓ

Els cromans i tiocromans s'havien trobat en petrolis i roques mare, però en aquesta tesi *es descriuen per primer cop en carbons, tots ells relacionats en ambients carbonato-evaporítics.*

Tot i que l'índex de paleosalinitat referit als cromans és entre 0,62-0,74, aquests valors indiquen una salinitat important comparats amb la resta de carbons pels quals mai s'han descrit els cromans.

Els tiocromans també s'han trobat per primera vegada en el carbó de Mequinensa. El fet que aquesta conca tingui valors elevats de $S_{\text{orgànic}}$ probablement afavorí la seva formació en base al procés diagenètic prèviament descrit per Adam (1991). Cal esmentar la presència d'un pic molt abundant a Mequinensa i que no apareix a la resta de carbons que temptativament s'ha identificat com un trimetilcromà.

