

## **7. CONCLUSIONS**

## 7. CONCLUSIONS

A partir de l'estudi de la matèria orgànica soluble en dissolvents orgànics (estudi geoquímic orgànic) que permet identificar els compostos a nivell molecular (biomarcadors) es poden establir les aportacions, l'ambient deposicional i el grau de transformació diagenètica de les roques sedimentànes (rang o maduresa). De fet fins l'actualitat s'han aplicat alguns índexs i paràmetres, prou coneguts, a petrolis per tant mostres d'origen marí o carbons madurs de rang elevat. Per tant ***l'estudi geoquímic orgànic aplicat ab carbons immadurs, predominantment d'origen lacustre,*** prèviament descrits, pretén identificar els biomarcadors característics d'aquests així provar la bonesa alguns índexs i/o paràmetres més emprats. ***En les conclusions pels biomarcadors se n 'extreuen els resultats més remarcables.***

D'altra banda *els mateixos resultats* són emprats en l'apartat de ***conclusions pels carbons*** per tal d'aportar *noves dades a la geologia* de les conques carboníferes estudiades alhora que mostrar *les coincidències*, si és el cas, amb les dades geològiques esmentades anteriorment.

## 7.1 CONCLUSIONS PELS BIOMARCADORS

### 7.1.1 APORTACIONS

El predomini *d'alcans superiors (C<sub>23</sub>-C<sub>33</sub>) i del  $\alpha\alpha\alpha$  C<sub>29</sub>* esterà indica que l'aportació terrestre va ser la predominant en tots els carbons estudiats.

Els *sesquiterpenoides i diterpenoides* impliquen una contribució abundant de coníferes a Fígols mentre que a Utrilles també n'hi ha de plantes superiors.

A Utrilles també hi ha aports d'origen marí, possiblement algues, degut a la important contribució dels *alcans C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> i C<sub>21</sub>* així com la major significació dels homòlegs *C<sub>28</sub> esterà i diasterè*.

Possible contribució de dinoflagel·lats a Mequinensa i Calaf, d'ambient lacustre, en base als *4-metildiasterens i els 4-metilesterans*.

Abundant contribució bacteriana a Fígols i Mequinensa, encara que és significativa en totes les conques sedimentaries d'origen predominantment lacustre.

- S'atribueix contribució arqueobacteriana en gairebé tots els carbons en base als *isoprenoides regulars I<sub>25</sub> i I<sub>30</sub>*, si bé a Mequinensa i Fígols es pot confirmar la participació de metanògens per la presència dels *isoprenoides I<sub>40</sub> irregulars*, que fins l'actualitat no s'han descrit en carbons.
- Cal pensar que a Fígols i Mequinensa els *C<sub>21</sub>-C<sub>23</sub> alquilbenzens amb cadena isoprenoide* indiquen contribució arqueobacteriana tal com ho indiquen els *C<sub>26</sub>-C<sub>29</sub> alquilbenzens amb cadena fitanil*.
- També la contribució de bacteris procariotes és comú en tots els carbons però els *2-metilderivats* provinents de metilòtrofs *d'estructura hopanoide* confirmen la importància de la metanogènesi a Mequinensa.

- Els *fenilbenzens i diversos isòmers del -toluè, -xilè i -trimetilbenzè* trobats a Utrilles podrien tenir l'origen en els bacteris fotosintètics sofrats per similitud als fitanilbenzens.

### 7.1.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

La baixa *relació P/F* a Mequinensa indica un ambient deposicional evaporític associat a condicions alcalines. D'altra banda atenent la baixa *relació C<sub>30</sub>/C<sub>29</sub> hopà* s'assigna a Fígols a més de Mequinensa, l'ambient carbonato-evaporític.

L'abundància del *17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (22R) homohopà* a Ogassa podria indicar que el carbó es va formar en condicions àcides. A Calaf que també es van donar condicions àcides, el predomini del *17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopà* podria atribuir-se a la deficiència de nutrients.

Es confirma l'ambient sulfato-reductor a Mequinensa i a Fígols a partir de l'estudi dels *C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> i C<sub>29</sub> benzofbjiotofens metilderivats amb cadena isoprenoide*. També es confirma l'elevat grau d'anoxicitat que es va donar a Mequinensa pel predomini dels homòlegs *C<sub>35</sub>tiolanil i tienilhopans*.

### 7.1.3 MADURESA

La *pèrdua de predomini d'alcans* podria indicar que els carbons d'Ogassa i Fígols són més madurs que els de Mequinensa, Calaf i Utrilles.

A partir del *grau d'isomerització dels esterans* es confirma que el carbó de Fígols és el més madur, i amb distància l'hi seguiria Utrilles. Mequinensa, Calaf i Camps estarien amb la diagènesi menys avançada.

*L'abundància d'hopanoidespoliaromàtics* sobretot a Fígols i també a Utrilles, reforça la major maduresa d'aquests carbons.

Mentre a Fígols es troben tan sols els *tienilhopans*, a Mequinensa també es troben els seus homòlegs saturats els *tianilhopans*, això s'explicaria per la major maduresa de Fígols.

#### 7.1.4 NOVA SIGNIFICACIÓ DE BIOMARCADORS

##### 7.1.4.1 APORTACIONS

S'han trobat els  $C_{34}$ - $C_{38}$  *metilcicloalcans* que es podrien obtenir per ciclació dels homòlegs lineals els quals indiquen contribució d'algues primnesiofites.

Se suposa que els  $C_{21}$ - $C_{23}$  *alquilbenzens amb cadena isoprenoide* són indicatius d'arqueobacteris tal com està indicat pels homòlegs  $C_{26}$ - $C_{29}$ , ambdós són força abundants a les conques de Mequinensa i Fígols.

La ciclació seguida d'aromatització dels isoprenoides regulars podrien explicar l'origen dels  $C_{15}$  i  $C_{20}$  *alquilbenzens d'estructura A* (capítol 4.3) i dels **18**, **23** i **24** àtoms de carboni assenyalats com **B**. Aquesta hipòtesi es reforça amb la recent descripció de l'homòleg  $C_{18}$  alquilmetilciclohexà i el corresponent alquilmetilbenzè trobats en una pissarra negra.

#### 7.1.4.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

Es descriuen per primer cop els *fenilalquilbenzens i altres isòmers* en el lignit d'Utrilles, formats en un ambient deposicional amb clara presència d'aigües salabroses.

També els *cromans i tiocromans* es descriuen per primer cop en carbons, relacionats amb ambients carbonato-evaporítics. Els cromans són significatius en tots els carbons, encara que no es pot confirmar per Ogassa. Els tiocromans només s'han trobat a Mequinensa.

Degut al paral·lelisme entre l'abundància dels *diterpenoides* i els *isohexilalquilnaftalens*, i tenint en compte que es tracta d'Utrilles i Fígols, s'associa la seva presència a un ambient carbonatat.

La presència de *tians insaturats* a Mequinensa no s'havia descrit i això confirma que aquests compostos poden haver-se format en una diagènesi primerenca. També es descriuen per primera vegada els  $C_{23}$  *tians* en el mateix carbó, que podrien anar associats a ambients carbonato-evaporítics si bé l'origen dels precursors estaria relacionat als arqueobacteris.

La presència d'*hopanoides poliaromatics* a Mequinensa és atribuïble a l'ambient salí ja que és un carbó tant o més immadur que Calaf i Camps on no són significatius.

### 7.1.4.3 MADURESA

Es destacable l'abundància de *compostos insaturats* a Mequinensa que podria estar relacionada amb la immaduresa d'aquest carbó (0,24-0,29 → 0,47-0,55, segons diferents autors).

Els *tiolanilesteroides* es descriuen per primera vegada en el carbó de Mequinensa, podrien indicar la baixa maduresa d'aquesta mostra.

Es descriuen per primer cop els *tiolanil i tianilhopans (estructures 17 i 20 del capítol 5.5)* en un carbó. La presència de tianilhopans a Mequinensa podria estar relacionada amb la baixa maduresa. Els seus homòlegs tienilhopans es descriuen també per primera vegada en carbons.

En carbons de baixa maduresa ja que s'han descrit tots com subbituminosos, no es pot considerar fiable la informació obtinguda referida a *naftalens i fenantrens*, donat que també hi juga un paper important l'abundància de precursors biològics si bé els paràmetres *Crisè/Crisè + Benzo[a]antracè* i *4-MP/1-MP* són els que donen els valors més ajustats a l'edat geològica.

En carbons immadurs els paràmetres de maduresa relacionats amb els *DBT* podrien també reflectir canvis en l'ambient deposicional.

Els *benzonaftotiofens* són més abundants en mostres més madures i els *fenantrotiofens* en les immadures tot i que caldria estudiar la contribució d'aquests compostos en altres carbons amb alt contingut de sofre associat orgànicament per tal de comprovar si es compleixen les tendències observades.

#### 7.1.4.4 ALTRES

Es descriuen per primera vegada *alquilciclohexans i benzens amb cadena lineal que conté una insaturació.*

S'ha trobat una *sèrie desconeguda de benzo[b]tiofens* que surt a temps de retenció inferiors que la 2,4-di-n-alquil benzo[b]tiofè.

Es descriuen per primera vegada els *isòmers C<sub>23</sub> benzo[b]tiofens amb cadena isoprenoide* en els lignits de Calaf i Camps.



## 7.2 CONCLUSIONS PELS CARBONS

### 7.2.1 OGASSA

#### 7.2.1.1 APORTACIONS

La contribució terrestre de *plantes superiors* és la principal, no descartant els *eubacteris* ja que s'hi troben pocs homòlegs però amb abundància. Està descrita una flora hidròfica (selva carbonífera) que va desaparèixer en evolucionar cap un clima més àrid.

L'isoprenoide I<sub>30</sub> pot indicar una lleugera activitat *arqueobacteriana*. No es pot descartar participació d'arqueobacteris halòfils perquè també poden formar els isoprenoides cua-cua

#### 7.2.1.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

Podria haver-se format el carbó en *condicions àcides* degut al predomini de l'homohopà 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ , de fet així s'ha descrit i va ser posteriorment que van canviar a alcalines.

#### 7.2.1.3 MADURESA

La pèrdua de predomini entre els alcans de cadena curta i llarga així com l'absència de predomini s'associa a la *major maduresa* d'aquest carbó que es descriu com hulla.

## 7.2.2 UTRILLES

### 7.2.2.1 APORTACIONS

Com en els lignits anteriors destaca / *'aportació terrestre*, sobretot de plantes superiors si bé l'abundància de cadalè pot indicar una important contribució de *coníferes*, encara que també s'ha trobat en algunes espècies d'angiospermes, les quals s'hi han descrit geològicament. La contribució de plantes superiors ho ratifica la presència de fichtelita i la de coníferes el filocladà.

Podria haver-hi aports d'origen marí, concretament *d'algues marines* atenent la importància que adquireixen els alcans inferiors C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> i C<sub>21</sub>, encara que no està descrit l'organisme responsable de l'alca C<sub>21</sub>. Geològicament s'hi ha descrit algues carofícies i en general microfauna típica d'aigües salabroses.

La significativa contribució dels C<sub>28</sub> esterans respecte els altres carbons, indicarien un possible origen marí, per tant la diferent distribució que es troba en els esterans, podria explicar-se per la incursió marina en l'ambient lacustre donat que certes algues marines produeixen també C<sub>29</sub> esterols.

Els *eubacteris* hi són també molt presents per l'abundància dels hopanoides.

L'isoprenoide I<sub>30</sub> pot indicar una lleugera activitat *arqueobacteriana*. No es pot descartar participació d'arqueobacteris halòfils perquè també poden formar els isoprenoides cua-cua.

Els fenilalquilbenzens poden indicar contribució de *bacteris fotosintètics sofrats*.

### 7.2.2.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

Els fenilalquilbenzens descrits per primera vegada en aquesta tesi s'han trobat en lignits de llacs amb aigües salabroses probablement salabroses amb un ambient deposicional *anòxic* en la columna d'aigua.

### 7.2.2.3 MADURESA

Alguns paràmetres indiquen que tot i que es tracta d'un carbó *bastant madur, és més immadur que el de Fígols*, per tant suggereix que unes condicions de menor enterrament o gradient geotèrmic en podrien ser les causes, de fet és un carbó subbituminós amb uns valors de reflectància vitrínica (0,35-0,55%).

- El predomini senar dels alcans així com el predomini d'alcans de cadena llarga és atribuïble a la immaduresa d'aquest carbó.
- El grau d'isomerització dels esterans així com el d'epimerització, encara que el tipus d'aportacions pot interferir.
- Ho corrobora també el grau de racemització a C-22 en els hopans.
- Considerable grau d'aromatització dels triterpenoides.

### 7.2.3 FÍGOLS

#### 7.2.3.1 APORTACIONS

Predomina l'aportació terrestre, sobretot de *plantes superiors* donat que el màxim recau en els alcans C<sub>27</sub> i C<sub>29</sub> i de fet s'ha descrit geològicament la contribució d'angiospermes.

L'abundància del filocladà així com l'ent-beyerà i ent-kaurà indiquen una contribució important de *coníferes* a Fígols.

La presència significativa dels metilalquilciclohexans, de nombre de carbonis C<sub>34</sub>-C<sub>38</sub>, pot denotar contribució *d'algues primnesiofites*, si bé aquesta relació no ha estat mai directament establerta.

Els *eubacteris* hi són també molt presents per l'abundància dels hopanoides.

L'abundància dels isoprenoides I<sub>25</sub> i I<sub>30</sub> pot indicar una lleugera activitat arqueobacteriana. Si bé no es pot descartar la participació d'arqueobacteris halòfils perquè també poden formar els isoprenoides cua-cua. L'isoprenoide irregular I<sub>40</sub> pot corroborar la participació *d'arqueobacteris metanògens*.

#### 7.2.3.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

El fitanilbenzè i els seus metilderivats indiquen un ambient deposicional d'un cert grau de *salinitat*. De fet, geològicament, s'observen canvis seqüencials de les condicions paleoambientals i els carbonats són els principals constituents entre la matèria mineral.

L'abundància dels C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> i C<sub>29</sub> benzo[b]tiofens metilderivats amb cadena isoprenoide confirma l'ambient *sulfato-reductor*, d'acord amb les condicions altament reductores descrites geològicament.

### 7.2.3.3 MADURESA

L'estudi geoquímic orgànic indica que es tracta d'un carbó *bastant madur* tal com s'indica a continuació, encara que geològicament s'ha descrit com un carbó subbituminós amb una reflectància vitrínica ( $R_0=0,35-0,45$ ) no superior als altres carbons estudiats.

- La pèrdua de predomini entre els alcans de cadena curta i llarga així com l'absència de predomini.
- A partir de la relació entre els isòmers del filocladà (RI) se'n dedueix que Fígols té una reflectància vitrínica igual o superior al 0,6%.
- El predomini dels benzonaftotiofens sobre els fenantrotiofens també estaria relacionat amb la major maduresa.
- El grau d'isomerització dels esterans [4 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-esterans  $\rightarrow$ 14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)] en combinació amb el grau d'epimerització [20R  $\rightarrow$  20R+20S].
- El grau de racemització dels hopans [22R  $\rightarrow$  22R+22S].

El fet de trobar els tienilhopans i no els homòlegs saturats, els tiolanilhopans, així com la major significació d'alguns isòmers, probablement va associat a la maduresa d'aquest carbó. De fet hi ha altres indicadors que reforcen aquesta afirmació, com l'abundància d'hopanoides i altres triterpenoides d'alt grau d'aromatització, entre aquests l'abundància dels picens

## 7.2.4 CALAF I CAMPS

### 7.2.4.1 APORTACIONS

Predomina l'aportació terrestre, sobretot de *plantes superiors* donat que el màxim recau en els alcans C<sub>25</sub> i C<sub>29</sub> així com el predomini dels C<sub>29</sub>esteroides.

S'apunta com a probable la contribució de *dinoflagel·lats* en base a la presència dels 4-metilesteroides encara que no es descarten altres fonts.

Els *eubacteris* hi són també molt presents per l'abundància dels hopanoides i en menor quantitat els isoprenoides regulars propis d'arqueobacteris.

### 7.2.4.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

La relació 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopà>17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)-hopà que es dona en el carbó de Calaf és atribuïble a l'activitat bacteriana associada a *condicions àcides*. De fet no es descriu influència evaporítica a partir dels registres geològics.

### 7.2.4.3 MADURESA

Els paràmetres que s'indiquen a continuació indiquen que es tracta d'un *carbó immadur* tal com correspon a un carbó subbituminós:

- El predomini senar dels alcans així com el predomini d'alcans de cadena llarga.
- També ho permet indicar la presència de l'estereoisòmer  $\beta\alpha\alpha$  (20R)-esterans, encara que també es pot atribuir a la interferència entre la contribució, l'ambient deposicional i la maduresa.
- El baix grau de racemització en el carboni C-22 dels hopans, essent la configuració (22R) marcadament més significativa.

## 7.2.5 MEQUINENSA

### 7.2.5.1 APORTACIONS

- Predomina l'aportació terrestre, sobretot de *plantes superiors* donat que el màxim recau en els alcans C<sub>25</sub> i C<sub>27</sub>.
- Hi ha una possible contribució d'algues dinoflagel·lades en base a la presència de 4-metilesterans i diasterans.
- Hi ha contribució de *eubacteris* basada en l'abundància dels compostos amb estructura hopanoide.
- Els isoprenoides irregulars I<sub>25</sub> i I<sub>30</sub> poden testificar l'activitat *arqueobacteriana*. És l'únic carbó que el fità predomina respecte el pristà, el que fa pensar en un origen biogènic diferent provinent de bacteris. No es pot descartar participació d'arqueobacteris halòfils perquè també poden formar els isoprenoides cua-cua. L'isoprenoide irregular I<sub>40</sub> pot corroborar la participació d'*arqueobacteris metanògens* així com la significativa presència dels 2-metilhopans, 2-metil- i 3-metilbenzohopans.



### 7.2.5.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

#### Indicadors de condicions alcalines (salinitat alta)

<i>biomarcadors usuals</i>	<i>Nous biomarcadors</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa relació P/F</li> <li>• Abundància de fitanilbenzè i derivats</li> <li>• Índexs de TMTDC indicarien alta salinitat encara que no hipersalinitat</li> <li>• L'elevada presència d'HC aromàtics en relació la baixa maduresa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• C<sub>23</sub> tiolans i tians de cadena isoprenoide</li> <li>• Abundància de MDBT respecte els DBT</li> <li>• Abundància de BNT respecte els FT</li> <li>• Índexs de TMTDTC</li> </ul>

#### Indicadors d'anoxicitat

- Els isoprenoides C-20 relacionats amb l'abundància del fitol
- Abundància de C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> i C<sub>29</sub> benzo[b]tiofens amb cadena fitanil
- Abundància de 17(21)-hopens i hopans
- Predomini dels C<sub>35</sub> tiolanilhopans i tienilhopans

La baixa relació pristà/fità indica un ambient deposicional *carbonato-evaporític* que podria anar associat a condicions *alcalines*.

Els isoprenoides de 20 àtoms de carboni es relacionen amb l'abundància de fitol en ambients fortament *reductors*.

Pel que fa als C<sub>23</sub> tiolans i tians de cadena isoprenoide, aquests últims descrits per primer cop, podrien anar associats a ambients *carbonato evaporitics*, a similitud dels tiofens isoprenoides, si bé l'origen dels precursors podria estar associat als arqueobacteris.

L'abundància dels C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> i C<sub>29</sub> benzo[b]tiofens metilderivats amb cadena isoprenoide confirma *V ambient sulfato-reductor*.

El fitanilbenzè i els seus metilderivats indiquen un ambient deposicional d'un cert grau de salinitat. De fet són bastants els *indicadors que apunten un alt grau de salinitat*. L'índex de paleosalinitat referit als cromans així com la major proporció de metildibenzotiofens (MDBT) i l'abundància de benzonaftotiofens (BNT) així ho indiquen.

L'ambient deposicional fou *anòxic* donada l'abundància dels 17(21)-hopens i hopans amb distribucions paral·leles que s'atribueixen a ambients carbonato-evaporitics.

El predomini dels homòlegs C<sub>35</sub> tiolanilhopans i tienilhopans indica *un considerable grau d'anoxicitat*. De fet es descriuen per primera vegada en aquest carbó alguns dels homòlegs que també van associats a ambients deposicional anòxics.

El predomini de l'homòleg C<sub>34</sub> benzohopà indica que l'ambient deposicional fou *carbonato-evaporitic*.

La presència de compostos hopanoides aromàtics s'atribueixen a l'ambient deposicional més salí d'aquesta conca, donat que no s'hi troben en als altres carbons d'un grau semblant i fins i tot superior de maduresa.

Els tiocromans s'han trobat per primera vegada en el carbó de Mequinensa, el qual podria estar relacionat amb un ambient evaporitic, d'altra banda el fet que aquesta conca tingui valors elevats de S<sub>orgànic</sub> probablement afavorí la seva formació.

De fet el carbó de Mequinensa es caracteritza per la quantitat i diversitat de COS que s'hi troba, entre aquests, els compostos sofrats cíclics i saturats són bastants significatius, predominant els 2,6-dialquiltians de cadena lineal així com els homòlegs amb l'anell centrat, originats per la *incorporació de sofre en un ambient deposicional sulfato-reductor*.

La presència de tians insaturats fins ara no s'havia descrit i això confirma que aquests compostos poden ser formats en una diagènesi primerenca.

De fet, la diversitat de compostos òrgano sofrats (COS) que es troben a Mequinensa pot ser deguda a diversos factors:

- Increment de la concentració de soluts probablement degut a la lixiviació d'evaporites de les zones marginals, això va provocar variacions en la hidroquímica de les aigües del sistema. La presència d'alguns caròfits i peixos així ho indiquen.
- L'alta relació de sedimentació de matèria orgànica que junt a unes condicions evaporítiques podrien ser les responsables de l'anoxicitat.
- El ferro capaç de formar pirita és baix en relació al sofre i el carboni orgànic.

### 7.2.5.3 MADURESA

Hi ha diferents paràmetres que indiquen *l'escassa maduresa* del lignit, com són:

- El predomini senar dels alcans així com el predomini d'alcans de cadena llarga. Ho reforça la presència de l'estereoisòmer  $\beta\alpha\alpha$  (20R)-esterà.
- L'absència dels ETA en relació als EMA de cadena llarga.
- El predomini dels compostos hopanoides insaturats respecte els homòlegs saturats indiquen la baixa maduresa així com la menor significació dels isòmers  $\alpha\beta$ -hopans. També s'atribueix a la baixa maduresa el predomini dels 2 $\beta$ -metilbenzohopans.
- L'abundància de compostos insaturats en gairebé totes les famílies estudiades.
- A Mequinensa s'hi troben els metilfenantrotiofens (MFT) que s'associen a mostres immadures.
- Els tiolanilesteroides i tianilhopans es descriuen per primera vegada en un carbó, caracteritzat pel fet de ser bastant immadur i amb alt contingut de sofre.

Aquests indicadors estarien més d'acord amb els baixos valors de la reflectància vitrínica (0,24-0,29) descrita pels autors *Sinninghe Damsté et al. (1992)*, *White et al. (1994)* tot i que la major presència d'HC aromàtics respecte el que s'esperaria estaria més d'acord amb el valor (0,47-0,55; *Querol et al., 1996*).