

**ESCOLA UNIVERSITÀRIA POLITÈCNICA DE MANRESA**

*Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals*

**ESTUDI DELS MARCADORS  
BIOMARCADORS DE CONQUES  
ALTAMENT REDUCTORES**

Autor: Miquel Cabrera Ortega  
Director: F. Xavier de las Heras i Cisa

Juny, 1999

#### 4.4.7.7 ESTEROIDES SOFRATS

##### ESTANTIOLS

És la primera vegada que els estantiols es troben en mostres geològiques. No obstant això, Schmid (1986) va identificar aquests compostos en petrolis després d'aplicar un tractament de reducció. També s'han identificat en petrolis rics en sofre i mostres d'origen marí després de sotmetre-les a processos de reducció (Adam *et al.*, 1991; Kohnen *et al.*, 1991b, 1993; Schaeffer *et al.*, 1995).

El fragmentograma de masses  $m/z$  249 permet observar la distribució dels estantiols de les mostres **Rib-3** (figura 48) i **Rib-6**. Les dues distribucions estan formades pels homòlegs  $C_{27}$  i  $C_{29}$ . El tiol de 27 àtoms de carboni és lleugerament més abundant de la sèrie. El predomini de l'estantiol  $C_{27}$  es pot associar a una contribució d'origen algal. Aquests compostos probablement es formen per la incorporació del sofre procedent de l'acció dels bacteris sulfato-reductors.

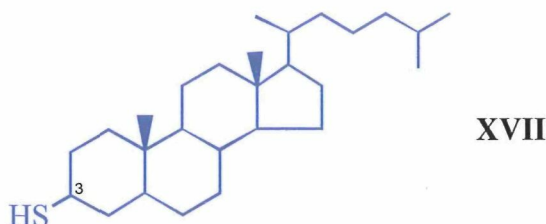
Els estantiols es podrien formar durant els estadis més primerencs de la diagènesi per incorporació del sofre a la matèria orgànica (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989c). S'ha suggerit que el sofre que s'incorpora a la matèria orgànica és d'origen abiòtic i que entre les espècies inorgàniques que reaccionen amb els lípids es troben el sulfur d'hidrogen (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989c; Fukushima *et al.*, 1992), els polisulfurs (Kohnen *et al.*, 1989) i el sofre elemental (Schmid, 1986; Rowland *et al.*, 1993). La incorporació del sofre és relativament ràpida, es pot donar sota unes condicions semblants a les que es troben en les columnes d'aigua anòxiques, sobre la superfície dels sediments (Schouten, 1995) i també per efecte fotoquímic en les zones fòtiques dels ambients deposicionals anòxics, especialment en ambients de caràcter evaporític (Adam *et al.*, 1998).



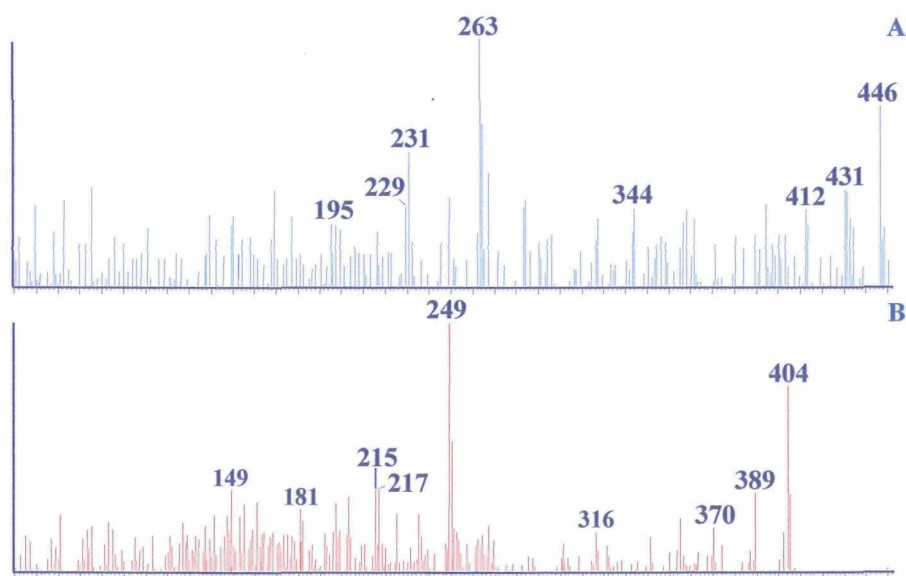
**Figura 48:** Fragmentogrames de masses dels estantiols  $m/z$  249 i dels 4-metilestantiols  $m/z$  263 de la mostra **Rib-3**.

La semblança observada entre les distribucions dels estantiols i les 3-estanones apunta a la interrelació d'aquests compostos, com així ho confirmen els assaigs de laboratori, per reacció de les 3-estanones amb substàncies inorgàniques que continguin sofre (Schouten, 1995; Schneckenburger *et al.*, 1998).

A la **figura 49** es mostra l'espectre de masses del 5 $\alpha$ (H)-coleston-3 $\beta$ -tiol (**XVII**).



L'espectre de masses dels estantiols es caracteritza pel pic base  $m/z$  249/250 que es forma pel trencament de l'enllaç C-13/C-17 i C-14/C-15, els fragments  $m/z$  217 i  $m/z$  218, per pèrdua d'un àtom de sofre. Els pics  $m/z$  181 i  $m/z$  183 que provenen del trencament de l'enllaç C-9/C-11 i C-8/C-14, i a partir d'aquests es formen els fragments  $m/z$  151 i  $m/z$  149, també per pèrdua de sofre. Finalment, destaca el pic molecular i els fragments  $[M-15]^+$  i  $[M-34]^+$ , per pèrdua d'un grup metil i de sulfur d'hidrogen, respectivament. L'eliminació de  $H_2S$  provoca la formació d'esterens, amb una insaturació a la posició 2 i 3, i conseqüentment, també apareixen els pics característics d'aquests compostos insaturats:  $m/z$  215 i  $[M-34-54]^+$  (Schmid, 1986; Adam *et al.*, 1991).



**Figura 49:** Espectres de masses del 4-metil-24-etil-5 $\alpha$ (H)-coleston-3 $\beta$ -tiol (A) i del 5 $\alpha$ (H)-coleston-3 $\beta$ -tiol (B).

## METILESTANTIOLS

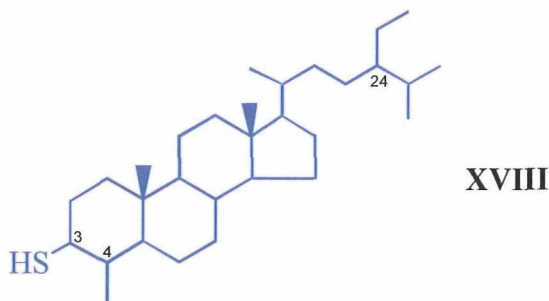
És la primera vegada que els 4-metilestantiols es descriuen en mostres geològiques. Schmid (1986) va identificar l'homòleg de trenta àtoms de carboni en petrolis rics en sofre, després de sotmetre'ls a processos de reducció.

El 4-metil-24-etil-5 $\alpha$ (H)-colestan-3 $\beta$ -tiol ha estat identificat a la mostra **Rib-3** amb el fragment diagnòstic m/z 263 de la **figura 48**. La presència d'aquest compost s'associa a aportos provinents de microalgues dinoflagel·lades d'aigua dolça (Robinson *et al.*, 1984b, 1987; Cranwell, 1988) o de les plantes aquàtiques d'origen lacustre, com la *Utricularia neglecta* (Klink *et al.*, 1992) o, fins i tot, de les algues diatomees (Volkman *et al.*, 1993; Barrett *et al.*, 1995), que també han estat sotmesos a l'acció dels bacteris sulfato-reductors.

Els metilestantiols es formen durant els estadis més primerencs de la diagènesi per incorporació del sofre a la matèria orgànica de la mateixa manera que els estantiols (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989c).

La metilestanona i el metilestantiol de 29 àtoms de carboni, identificats en la mostra **Rib-3**, podrien estar relacionats, tal com ho suggereixen els assajos de laboratori, per reacció de les 3-estanones i substàncies inorgàniques que continguin sofre (Schouten, 1995).

A la **figura 49** es mostra l'espectre de masses del 4-metil-24-etil-5 $\alpha$ (H)-colestan-3 $\beta$ -tiol (**XVIII**).



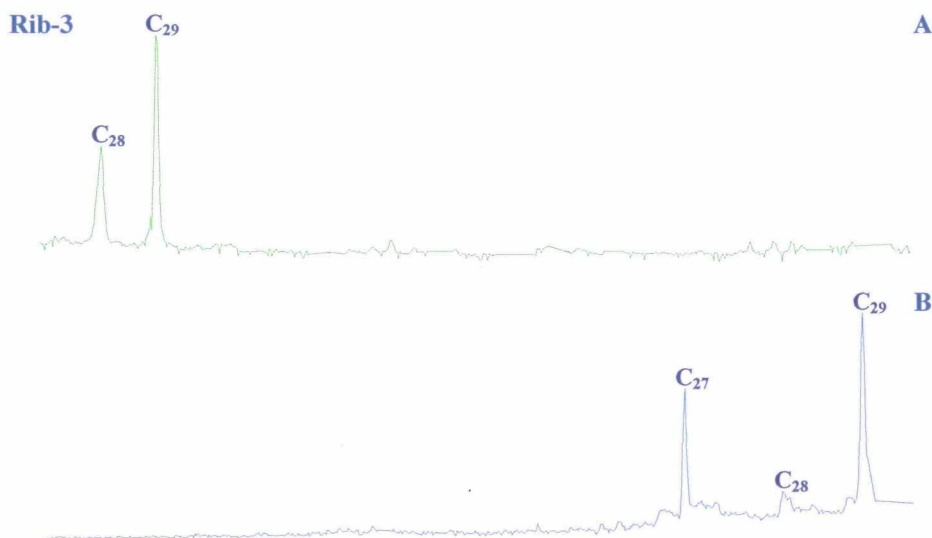
L'espectre de masses dels metilestantiols es diferencia dels homòlegs estantiols en l'increment en 14 unitats dels seus fragments, donat que disposen d'un metil addicional. El 4-metil-24-etil-5 $\alpha$ (H)-colestan-3 $\beta$ -tiol es caracteritza pel pic base m/z 263/264 produït pel trencament de l'enllaç C-13/C-17 i C-14/C-15, els fragments m/z 231 i m/z 232, per pèrdua d'un àtom de sofre. Els pics m/z 195 i m/z 197 que provenen del trencament de l'enllaç C-9/C-11 i C-8/C-14, i a partir d'aquests es formen els fragments m/z 163 i m/z 165, també per pèrdua de sofre. Finalment, destaca el pic molecular i els fragments  $[M-15]^+$  i  $[M-34]^+$ , per pèrdua d'un grup metil i de sulfur d'hidrogen, respectivament. L'eliminació de H<sub>2</sub>S provoca la formació d'esterens, amb una

insaturació a la posició 2 i 3, i conseqüentment, també apareixen els pics característics d'aquests compostos insaturats:  $m/z$  229 i  $[M-34-68]^+$  (Schmid, 1986).

### 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -EPITIO-5 $\beta$ -ESTERANS

Aquesta altra sèrie d'esteroides sofrats ha estat trobada només en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**. La **figura 50** destaca la distribució de la sèrie homòloga amb el fragment diagnòstic  $m/z$  247. Semblantment a les darreres sèries, l'homòleg  $C_{29}$  torna a ser el majoritari.

Aquest resultat podria indicar que els aports predominants probablement foren d'origen terrestre, tot i que no s'ha d'excloure la possible contribució dels aports autòctons, provinents d'algues.

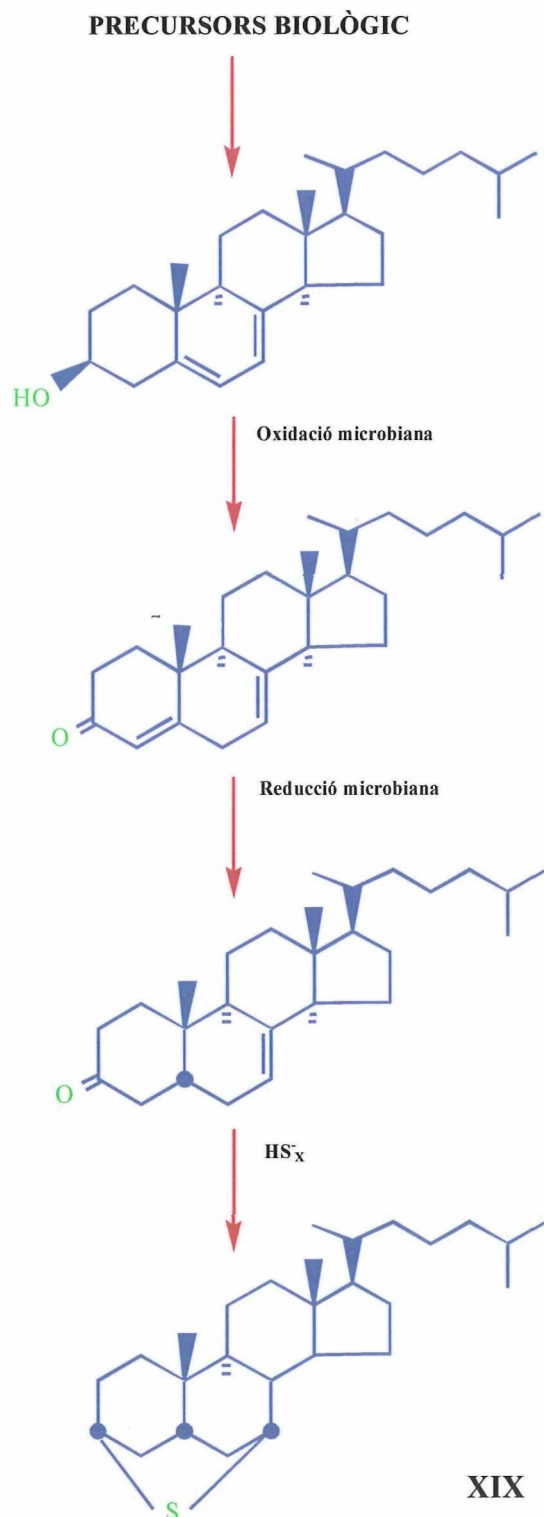


**Figura 50:** Fragmentogrames de masses  $m/z$  (317 + 331) dels 14 $\beta$ ,22R-epitioesterans (A) i  $m/z$  (247+262) dels 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epitio-5 $\beta$ -esterans (B) de la mostra **Rib-3**.

Es creu que els 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epitio-5 $\beta$ -esterans es formen per la reacció d'espècies químiques inorgàniques amb sofre amb els  $\Delta^7$  5 $\beta$ -esterols o, més probablement, amb els seus productes diagenètics, com les  $\Delta^7$  5 $\beta$ -estanones (**figura 51**). Aquestes cetones no estan molt esteses en organismes o sediments. Es poden formar per reducció bacteriana dels  $\Delta^{5,7}$  esterols que es troben en algunes algues (Patterson *et al.*, 1992).

Aquests compostos han estat descrits en mostres geològiques antigues d'origen lacustre i marí (ten Haven *et al.*, 1985; Peakman *et al.*, 1989; Schaeffer, 1993, Schouten, 1995;

van Kaam-Peters *et al.*, 1998), en petrolis rics en sofre (Schmid, 1986) i recentment en lignits (Gorchs, 1998).

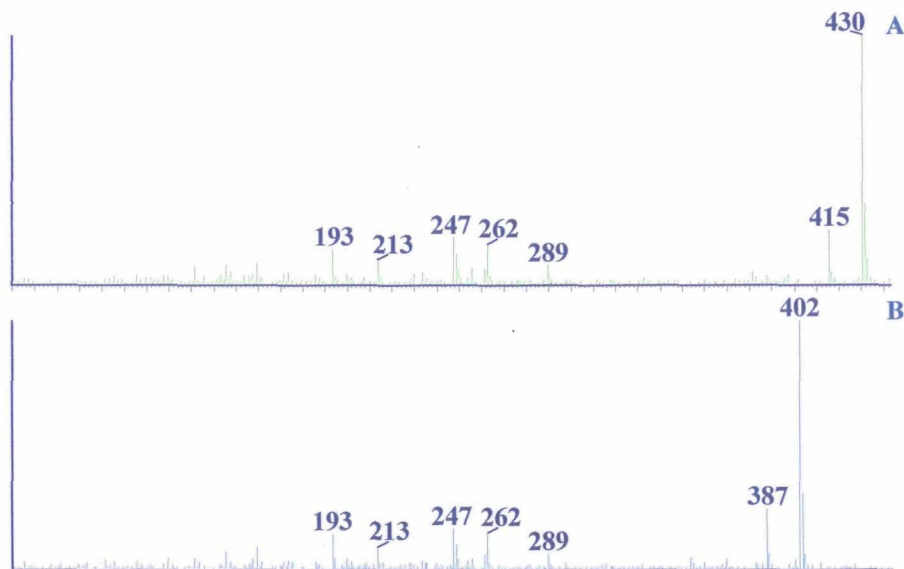


**Figura 51:** Mecanisme diagenètic de la formació dels 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epitio-5 $\beta$ -colestans (Schouten, 1995).

A la **figura 52** es mostra l'espectre de masses del 24-etil-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epitio-5 $\beta$ -colestà i 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epitio-5 $\beta$ -colestà (**XIX**).

L'espectre de masses dels 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epitio-5 $\beta$ -colestans es caracteritza per un pic base que coincideix amb el pic molecular. Així, el pic base de l'homòleg C<sub>27</sub> és el fragment m/z 402. El fragment m/z 289 es forma per pèrdua de la cadena lateral, el fragment iònic m/z 247 prové del trencament de l'enllaç C-13/C-17 i C-14/C-15, i l'ió m/z 193 s'obté pel trencament de l'anell C de l'esquelet dels esteroides. Altres fragments són [M-15]<sup>+</sup> i [M-15-34]<sup>+</sup>, per pèrdua d'un grup metil i de sulfur d'hidrogen.

També cal destacar uns ions minoritaris que indiquen la formació d'esteradiens, per pèrdua de sulfur d'hidrogen, tal és el cas dels fragments iònics m/z 368 [C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>]<sup>+</sup>, m/z 213 [C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>]<sup>+</sup>, m/z 255, per pèrdua de la cadena lateral i el fragment m/z 159, que es forma per trencament de l'enllaç C-11/C-12 i C-8/C-14 (Schouten, 1995).



**Figura 52:** Espectre de masses del 24-etil-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epitio-5 $\beta$ -colestà (**A**) i 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epitio-5 $\beta$ -colestà (**B**).

### 14 $\beta$ ,22R-EPITIOESTERANS

Els 14 $\beta$ ,22R-epitioesterans han estat detectats en petites quantitats en les mostres **Rib-3** (**figura 50**) i **Rib-6**. La distribució d'aquests compostos està formada pels homòlegs de 28 i 29 àtoms de carboni, essent aquest últim el més abundant. Els precursors d'aquests compostos són d'origen algal (Behrens *et al.*, 1997).

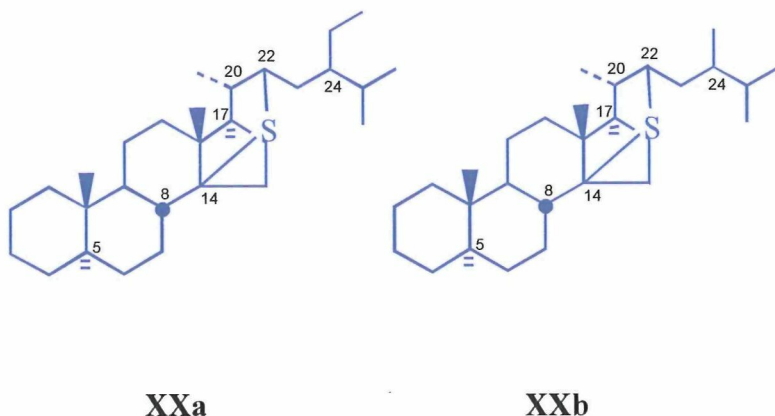
La identificació dels 14 $\beta$ ,22R-epitioesterans en mostres geològiques indica que la incorporació del sofre té lloc en les posicions 14 i 22 en esteroides funcionalitzats. Els precursors d'aquests compostos podrien ser els esterens diinsaturats (posicions 8 i 14) amb un doble enllaç addicional en la posició 22 (freqüents en esteroides algal). Aquesta

hipòtesi es fonamenta en la coexistència d'esterens amb insaturacions en les posicions 8 i 14, i els 14 $\beta$ ,22R-epitioesterans en la Formació Monterey (Califòrnia, E.E.U.U.), la Formació Messiniana de Vena del Gesso (Itàlia) o Gibellina (Sicília, Itàlia). No obstant, donada l'escassa abundància dels  $\Delta^{8,14}$  esteroides en organismes vius, es suggereix que la presència d'aquests en mostres geològiques probablement resulti de la isomerització dels  $\Delta^7$ -esteroides (Behrens *et al.*, 1997), els quals es poden trobar en molts organismes d'origen fitoplànctònic, com en algues verdes (Paoletti *et al.*, 1976) o diatomees (Ballantine *et al.*, 1979; Barrett *et al.*, 1995).

Una prova addicional de l'origen algal dels precursors d'aquests compostos és la semblança entre les mesures isotòpiques obtingudes dels C<sub>28</sub> i C<sub>29</sub> 14 $\beta$ ,22R-epitioesterans i dels 5 $\beta$ (H)- i 5 $\alpha$ (H)-colestà (Behrens *et al.*, 1997).

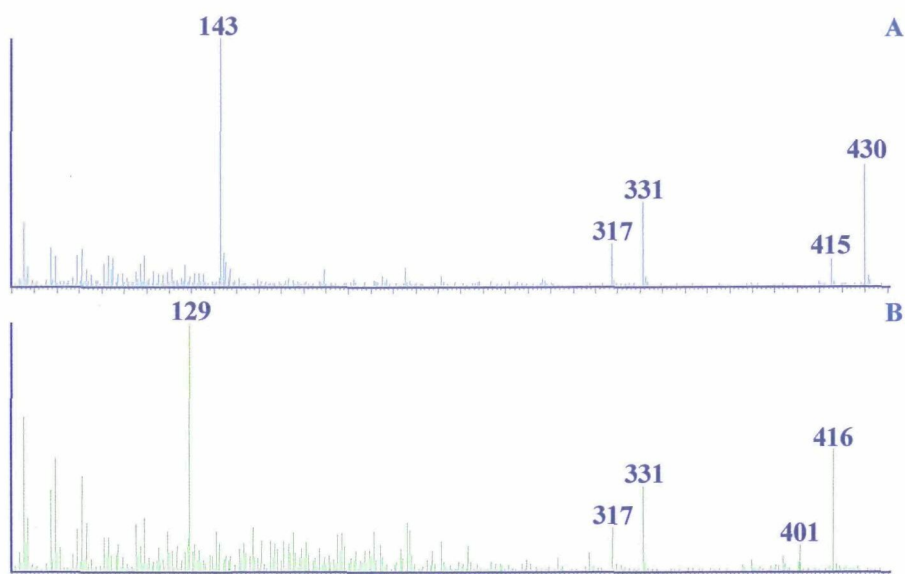
Aquests compostos han estat descrits en mostres geològiques de diferents orígens com la Formació Monterey del Miocè, Califòrnia, E.E.U.U. (Adam *et al.*, 1993), les pissarres bituminoses de Timahdit (Marroc), en roques de la Formació Messiniana de Vena del Gesso, Itàlia (Peakman *et al.*, 1989), Gibellina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

A la **figura 53** es mostren els espectres de masses del 24-etil-14 $\beta$ ,22R-epitioesterà (**XXa**) i el 24-metil-14 $\beta$ ,22R-epitioesterà (**XXb**).



L'espectre de masses dels 14 $\beta$ ,22R-epitioesterans es caracteritza pel pic base m/z 129 i 143, pels homòlegs de 28 i 29 àtoms de carboni, respectivament. Els fragments m/z 331, per trencament de l'enllaç C-22/C-23, i m/z 317. Finalment, també destaca el fragment corresponent al pic molecular [M]<sup>+</sup> i [M-15]<sup>+</sup>, per pèrdua d'un metil (Behrens *et al.*, 1997).





**Figura 53:** Espectres de masses del 24-etil-14 $\beta$ ,22R-epitioesterà (A) i del 24-metil-14 $\beta$ ,22R-epitioesterà (B).

#### 4.4.7.8 HOPANOIDES SOFRATS

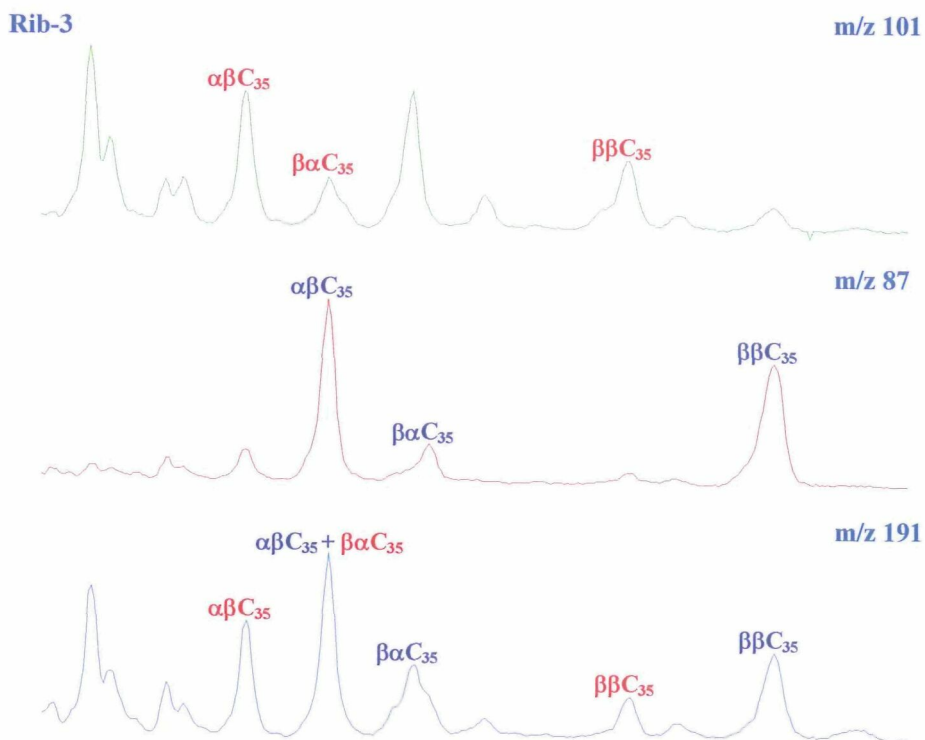
##### 4.4.7.8.1 TIOLANILHOPANS

##### TIOLANILHOPANS MONOSUBSTITUÏTS SATURATS

En les mostres **Rib-3** i **Rib-6** apareixen dues sèries saturades de tiolans. Es tracta dels derivats amb l'anell tiolà terminal mono- i disubstituit, amb les configuracions  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ . En ambdós casos, la sèrie dominant és la  $\beta\beta$  i l'únic homòleg identificat és el derivat de 35 àtoms de carboni. El predomini dels tiolanilhopans de la sèrie menys estable és un altre indicatiu de la immaduresa de la matèria orgànica.

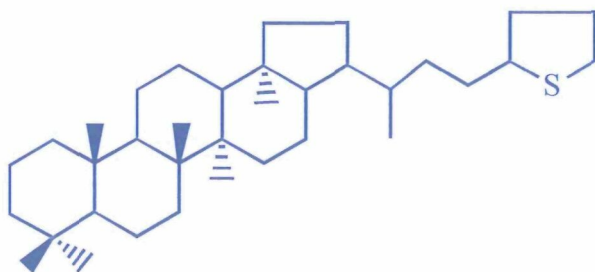
L'únic tiolanilhopà monosubstituit identificat ha estat el 30-(2-metilentiolanil)-hopà. A la **figura 54** s'inclouen els cromatogrames de masses dels fragments dels tiolanilhopans monosubstituits ( $m/z$  191 i  $m/z$  87) de la mostra **Rib-3**.

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

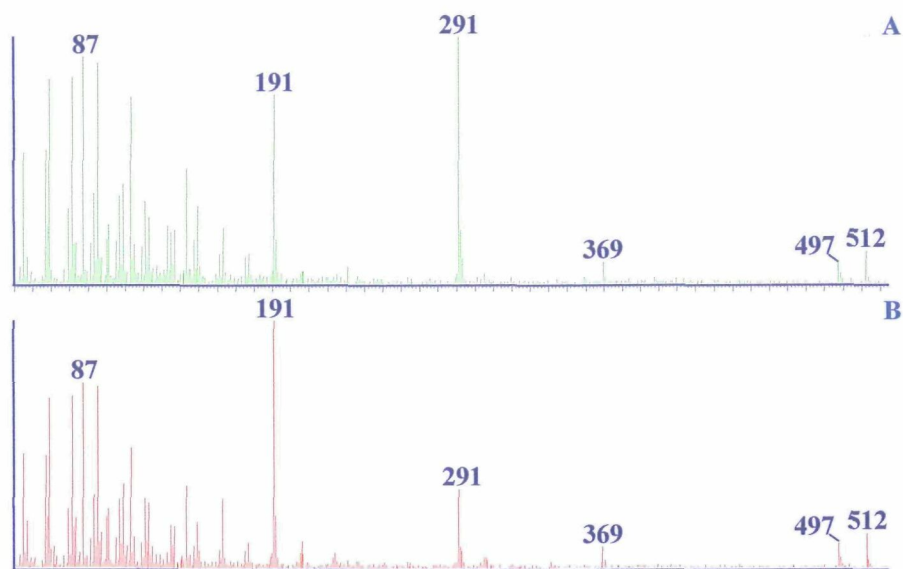


**Figura 54:** Fragmentogrames de masses dels compostos hopanoides ( $m/z$  191) i dels tiolanilhopans mono- ( $m/z$  87) i disubstituïts ( $m/z$  101) de la tercera fracció de la mostra Rib-3.

La **figura 55** mostra els espectres de masses del 30-(2-metilentiolanil)-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -hopà (**XXI**) i 30-(2-metilentiolanil)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -hopà.



**XXI**



**Figura 55:** Espectres de masses del 30-(2-metilthiolanil)-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -hopà (A) i 30-(2-metilthiolanil)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -hopà (B).

### TIOLANILHOPANS MONOSUBSTITUÏTS INSATURATS

En les mateixes mostres s'han trobat els derivats insaturats  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  del 30-(2-metilthiolanil)-17(21)-hopà, on hi predomina el compost de la sèrie  $\beta\beta$ .

És la primera vegada que s'han descrit els tiolanilhopans insaturats en mostres d'origen geològic (Cabrera *et al.*, 1997). La seva presència confirma l'escassa maduresa de la matèria orgànica.

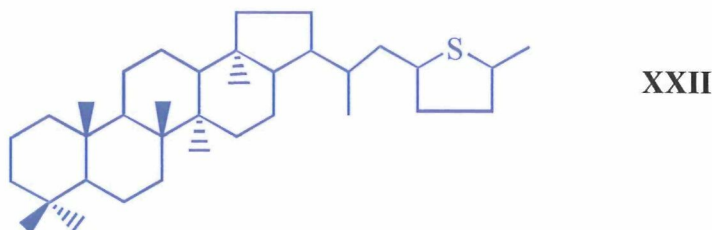
L'espectre de masses dels homòlegs  $C_{35}$  es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  510, el pic base,  $m/z$  191, propi dels derivats hopanoides, el fragment característic dels alquiltiolans  $m/z$  87, el pic corresponent a la cadena lateral  $m/z$  289 i el  $m/z$  367. La relació d'intensitats entre el fragment  $m/z$  191 i el  $m/z$  289, permet distingir entre els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ , com en el cas dels seus homòlegs saturats.

### TIOLANILHOPANS DISUBSTITUÏTS SATURATS

En les mostres estudiades només s'ha trobat l'hopatiolà disubstituit 30-[2'-(5'-metiltiolanil)-hopà de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ . La **figura 54** mostra els cromatogrames de masses característics d'aquest grup de compostos ( $m/z$  191 i  $m/z$  101). La presència d'aquesta família de tiolanilhopans s'associa a la baixa maduresa de les mostres, semblantment als altres homòlegs.

Aquests compostos han estat descrits en petrolis (Schmid, 1986), en roques d'origen lacustre van ser identificats per de las Heras (1989). Amb posterioritat s'han trobat en

més materials geològics d'origen lacustre i marí (Schaeffer, 1993; de las Heras *et al.*, 1997; Köster *et al.*, 1997b; van Kaam-Peters *et al.*, 1998) i en lignit (Gorchs, 1998). La **figura 57** mostra l'espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -hopà (**XXII**).

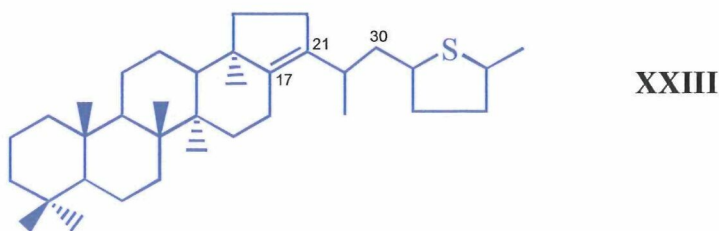


L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  512, el pic base,  $m/z$  191, propi dels derivats hopanoides, el fragment diagnòstic característic dels metilalquiltiolans  $m/z$  101, el pic corresponent a la cadena lateral  $m/z$  291 i el  $m/z$  369. La relació d'intensitats entre el fragment  $m/z$  191 i el  $m/z$  291 permet discernir entre els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ , de la mateixa manera que en els hopatiolans monosubstituïts.

#### TIOLANILHOPANS DISUBSTITUÏTS INSATURATS

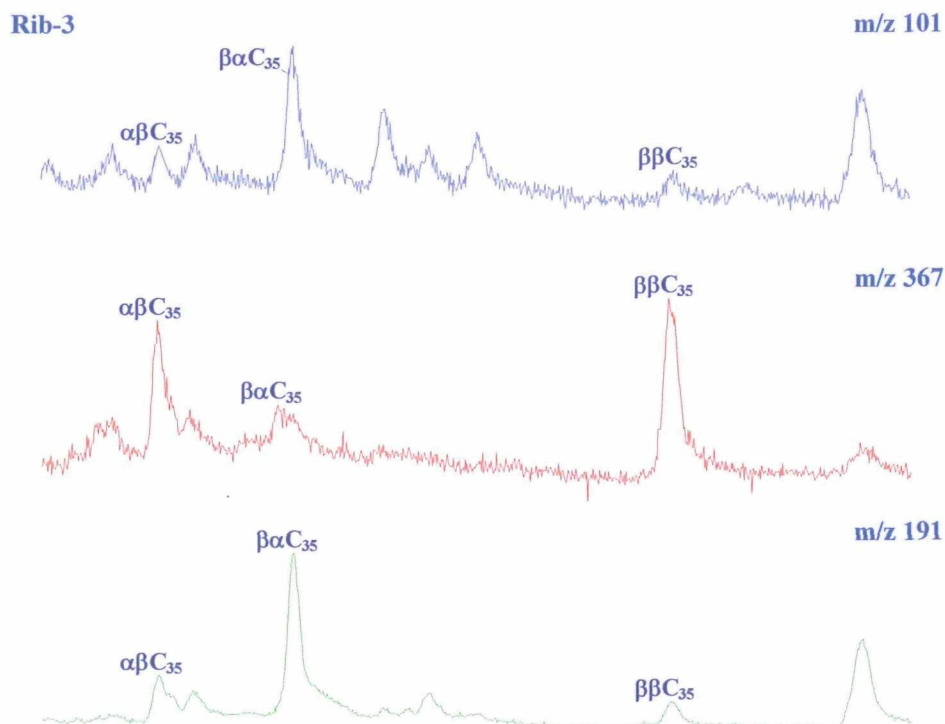
En la mostra **Rib-3** també apareixen les sèries  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17(21)-hopè. Es tracta de compostos minoritaris, on novament la sèrie predominant és la menys estable. També és la primera vegada que es troben aquests compostos en mostres geològiques (Cabrera *et al.*, 1997). En la **figura 56** es poden observar els cromatogrames  $m/z$  191,  $m/z$  101 i  $m/z$  367.

La **figura 57** mostra l'espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -17(21)-hopè (**XXIII**).

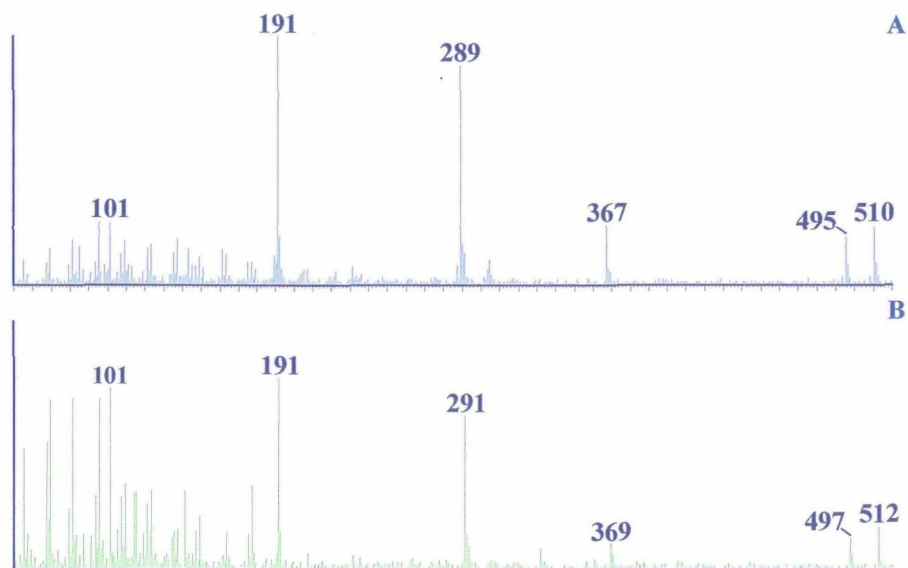


L'espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -17(21)-hopè es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  510, el pic base,  $m/z$  191, propi dels derivats hopanoides, el fragment diagnòstic característic dels metilalquiltiolans  $m/z$  101, el pic corresponent a la

cadena lateral  $m/z$  289 i el  $m/z$  367. La relació d'intensitats entre el fragment  $m/z$  191 i el  $m/z$  289 també permet discernir entre els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ .



**Figura 56:** Fragmentogrames de masses dels compostos hopanoides sofrats ( $m/z$  191), dels 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]hopanoides saturats i insaturats de 35 àtoms de carboni ( $m/z$  101) i la sèrie metiltiolanil-17(21)-hopens ( $m/z$  367). Els compostos indicats corresponen als homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17(21)-hopens de la sisena fracció de la mostra **Rib-3**.



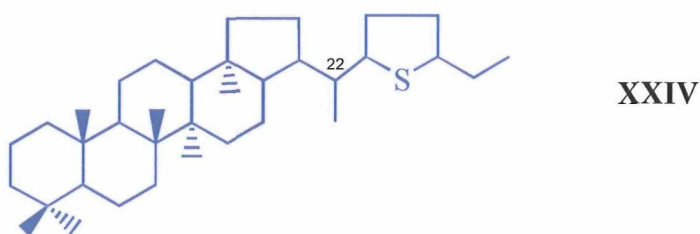
**Figura 57:** Espectres de masses del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -17(21)-hopè (A) i del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 $\beta$ ,21 $\beta$ -hopà (B).

## 22-[2'-(5'-ETILTIOLANIL)]HOPANS

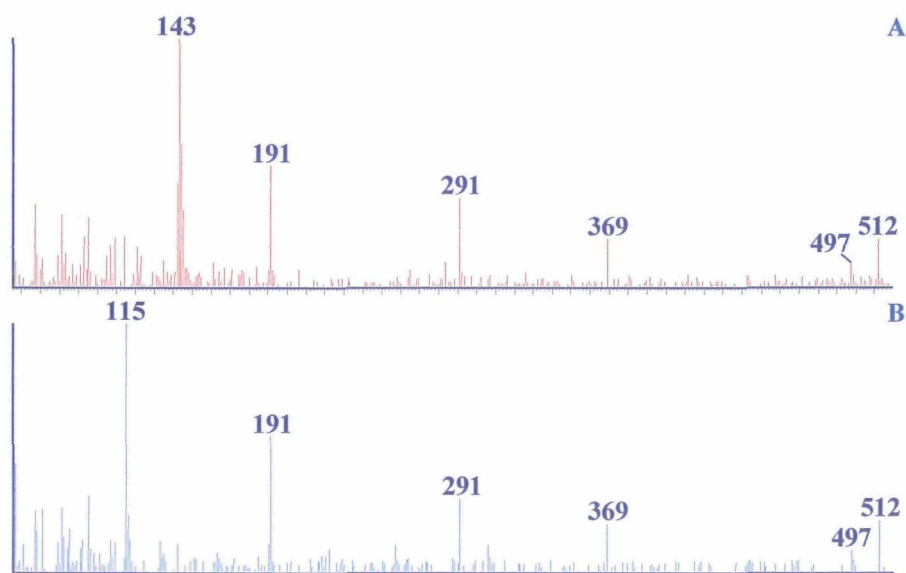
En la mostra **Rib-3** s'ha trobat el 22-[2'-(5'-etiltiolanil)]hopà de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ . La presència d'aquests compostos confirma l'escassa maduresa de la mostra.

Els 22-[2'-(5'-etiltiolanil)]-hopans han estat identificats en roques d'origen marí (Schaeffer, 1993) i en lignits (Gorchs, 1998).

La **figura 58** il·lustra l'espectre de masses del 22-[2'-(5'-etiltiolanil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -hopà (**XXIV**).



L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  512, el pic base  $m/z$  115, característic dels etilalquiltiolans, el fragment propi dels compostos hopanoides  $m/z$  191, el fragment que agrupa els anells D i E ( $m/z$  291) i el de pèrdua de la cadena lateral  $m/z$  369. La relació d'intensitats entre el fragment  $m/z$  191 i el  $m/z$  291 permet discernir entre els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ , de la mateixa manera que en els hopatiolans monosubstituïts.



**Figura 58:** Espectres de masses del 21-[2'-(5'-propiltiolanil)]-2'-metil]1-7 $\alpha$ ,21 $\beta$ -hopà (A) i del 22-[2'-(5'-etiltiolanil)]-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -hopà (B).

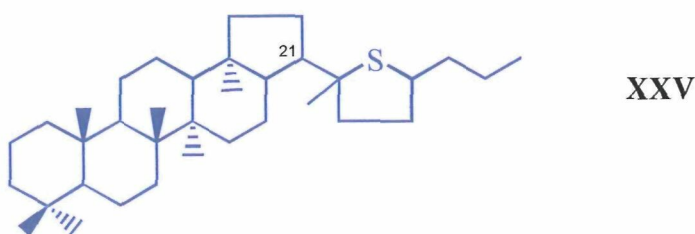
## TIOLANILHOPANS TRISUBSTITUÏTS SATURATS

### 21-[2'-(5'-PROPILTIOLANIL)-2'-METIL]HOPANS

Els homòlegs 21-[2'-(5'-propiltiolanil)-2'-metil]hopans de la sèrie  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  també apareixen en la mostra **Rib-3**, destacant el derivat més estable. La identificació d'aquest grup de tiolanilhopans confirma el caràcter reductor del medi deposicional i la immaduresa de la matèria orgànica d'aquesta mostra.

Els 21-[2'-(5'-propiltiolanil)-2'-metil]hopans han estat descrits en roques d'origen marí (Schaeffer, 1993; Köster *et al.*, 1997b; van Kaam-Peters *et al.*, 1998) i en el lignit de Mequinensa (Gorchs, 1998).

La **figura 58** mostra l'espectre de masses del 21-[2'-(5'-propiltiolanil)-2'-metil]1-7 $\alpha$ ,21 $\beta$ -hopà (**XXV**).



L'espectre de masses dels 21-[2'-(5'-propiltiolanil)-2'-metil]hopans es caracteritza pel pic molecular  $m/z$  512, el pic base  $m/z$  143, característic dels etilmetilalquiltiolans, el fragment  $m/z$  191, propi dels derivats hopanoides, els pics  $m/z$  291 i 369 procedents de la pèrdua de la cadena lateral. La relació d'intensitats entre el fragment  $m/z$  191 i el  $m/z$  291 és el paràmetre que permet distingir entre els homòlegs  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$ .

### (22R)-17 $\alpha$ ,31-EPITIOHOPANS

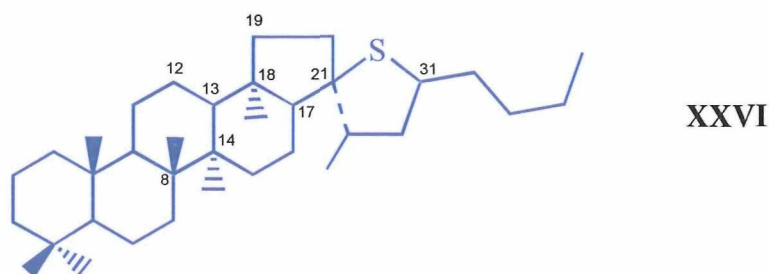
En la mostra **Rib-3** s'han trobat els homòlegs (22R)-17 $\alpha$ ,31-epitiohopans de 35 àtoms de carboni. Es tracta dels isòmers formats per la ciclació entre el C-17 i el C-31 i entre el C-21 i C-31. D'aquesta última possibilitat apareixen tres pics que probablement corresponen a diferents estereoisòmers.

La presència exclusiva dels homòlegs de 35 àtoms de carboni torna a confirmar l'anoxicitat de l'ambient deposicional d'aquesta mostra (Adam *et al.*, 1991; Schaeffer *et al.*, 1993).

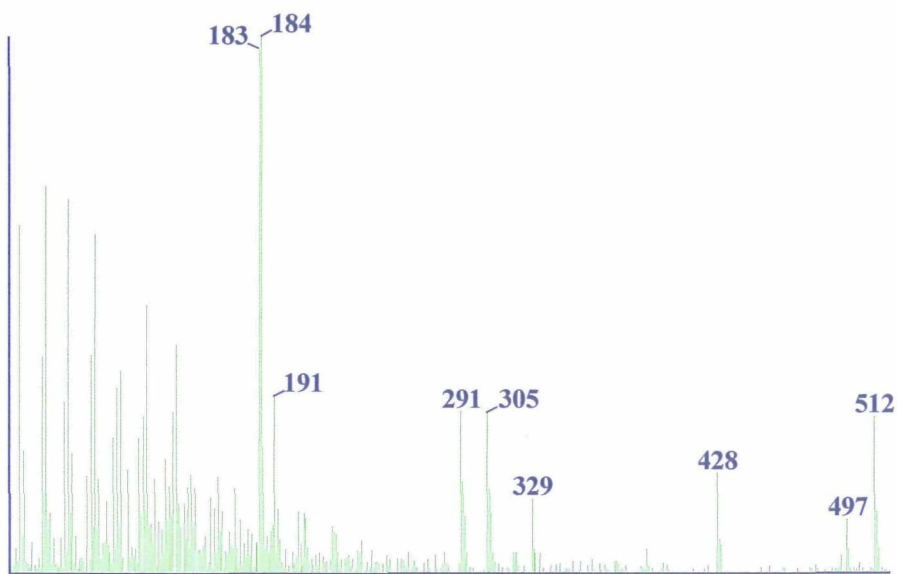
Aquests compostos es formen durant les primeres etapes de diagènesi, per incorporació de sofre en els precursors hopanoides amb una insaturació en la posició 17(21) i una altra en la cadena lateral situada en la posició 22(30) i 31(32), respectivament. La ciclació es produeix entre C-17 i C-30, i entre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

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

La **figura 59** presenta els espectres de masses del 31-butil-21 $\alpha$ ,31-epitiohopà (**XXVI**).



L'espectre de masses dels 31-butil-21 $\alpha$ ,31-epitiohopà es caracteritza per presentar un pic molecular relativament intens  $m/z$  512, el pic base,  $m/z$  183/184, que prové del trencament de l'anell E de l'esquelet hopanoide, el fragment  $m/z$  291, que resulta del trencament de l'enllaç C-12/C-13 i C-8/C-14, i amb 14 unitat de massa més apareix el pic  $m/z$  305. Així mateix, també destaca el pic  $m/z$  329, que prové del trencament de l'enllaç C-18/C-19 i C-17/C-21, i el fragment  $m/z$  428, que probablement es formi pel trencament de l'anell tiolà.



**Figura 59:** Espectre de masses 31-butil-21 $\alpha$ ,31-epitiohopà.