

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

es presenta un recull bibliogràfic de les mostres on han estat identificats els sulfurs policíclics poliprenoides.

Carbonat

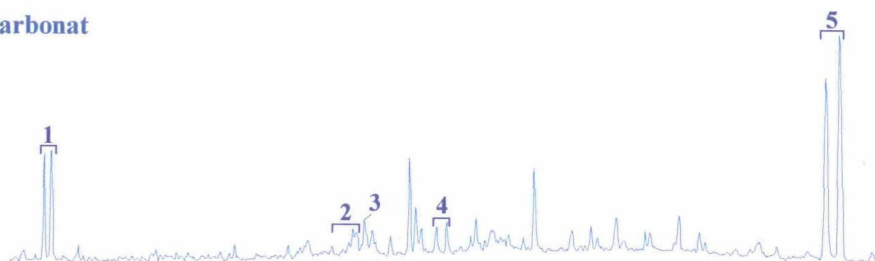
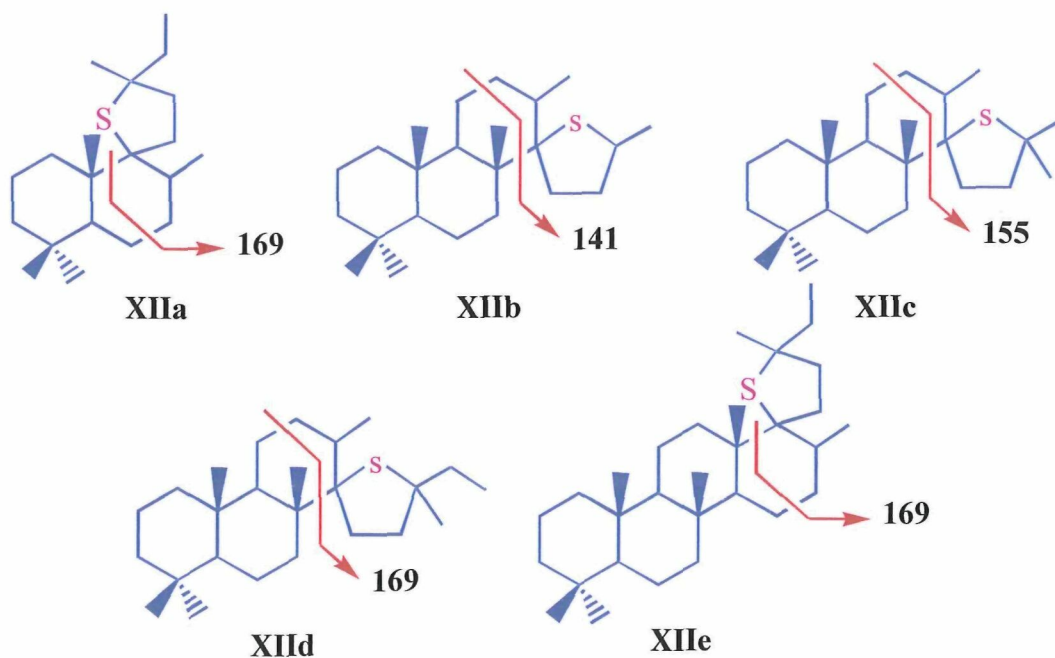


Figura 43: Fragmentograma de masses dels compostos policíclics sofrats (m/z 169) d'estructura 1 (XIIa), 2 (XIIb), 3 (XIIc), 4 (XIId) i 5 (XIIe), derivats de poliprenoides regulars.



6.4.9 HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS

La **figura 44** presenta el cromatograma de masses de la fracció aromàtica del **carbonat** i del **carbonat carbonós** (**taula 4**). La distribució del **carbonat** es caracteritza pel predomini del fenantrè, dels cromans i dels tiocromans, també destaquen els isòmers metil- i dimetildibenzotiofens, el fluorantè i el pirè. En un segon terme es troben els benzohopans, els derivats metilats i dimetilats del fenantrè.

En canvi, en el **carbonat carbonós** hi predominen els cromans i els esteroides mono- i triaromàtics. En un segon pla es trobarien el fenantrè, l'antracè, els diterpenoides mono i diaromàtics, així com els derivats tetrametil-, trimetil- i dimetil- del naftalè. El dibenzotiofè i els homòlegs monometil i dimetil són molt menys abundants que en el cas del **carbonat**.

Com es pot observar en la **figura 44**, les distribucions dels compostos aromàtics de les mostres difereixen en el predomini dels compostos organosofrats aromàtics, més significatiu en el **carbonat** que en el **carbonat carbonós**. El predomini del fenantrè, l'antracè i els homòlegs metilats d'aquests en el **carbonat carbonós**, juntament amb la relativament baixa presència dels compostos sofrats, suggereix un medi deposicional de litologia siliciclàstica (Requejo *et al.*, 1994; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b), que es confirmaria per un contingut baix en carbonat (28.3%). En canvi, el fet que els compostos sofrats siguin més abundants en el **carbonat** s'associa a una litologia clarament carbonatada (Pu *et al.*, 1990; Requejo *et al.*, 1994; Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b).

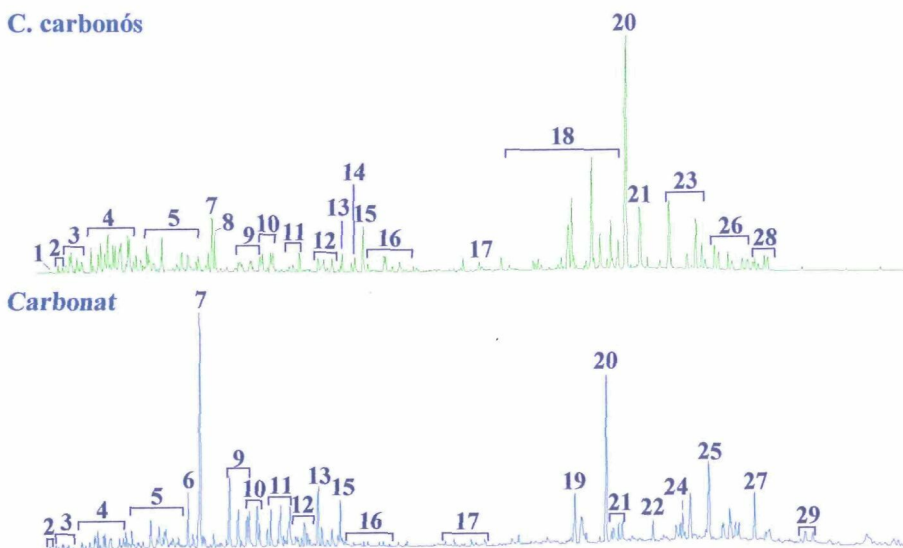


Figura 44: Distribució dels compostos aromàtics identificats en la tercera fracció de les mostres de **carbonat carbonós** i de **carbonat** (**taula 4**).

L'origen del fenantrè ha estat motiu de discussió, en un principi es va creure que podria derivar dels terpenoides de les plantes superiors del tipus amirina (Garrigues *et al.*, 1985), retè i pimantre (Laflamme i Hites, 1978), però la important presència d'aquest compost en petrolis de l'Ordovicià va fer replantejar el seu origen. L'anàlisi isotòpica del ^{13}C del fenantrè aïllat en

querògens de tipus II i III ha posat de manifest un origen diferent d'aquest en funció de la naturalesa dels aportats de la matèria orgànica (Radke *et al.*, 1998).

S'ha establert que tant el fenantrè com el dibenzotiofè no provenen de cap organisme biològic, sinó que es formen durant els processos de diagènesi, catagènesi i metagènesi (Sampei *et al.*, 1994; Budzinski *et al.*, 1995; Hughes *et al.*, 1995).

Les distribucions dels metilfenantrens (MF) en el **carbonat** es caracteritza pel predomini de l'isòmer 9-MF, mentre que el **carbonat carbonós** hi dominen els isòmers 9-MF i 1-MF.

El perfil de les distribucions dels metilfenantrens s'ha comprovat que depèn de la naturalesa de la matèria orgànica: els homòlegs 2-MP i 3-MP acostumen a ser més abundants en els querògens molt madurs de tipus I i II (Radke *et al.*, 1986; Budzinski *et al.*, 1995). La major abundància dels isòmers menys estables en les dues mostres s'associa més amb la immaduresa de la matèria orgànica (Radke *et al.*, 1980, 1982a,b, 1986; Radke, 1987, 1988) que amb la naturalesa del querogen, donat que s'ha comprovat que l'1-MF és molt abundant en els querògens de tipus III, sobretot en els carbons rics en resinita, i el 9-MP predomina en els querògens de tipus I i II (Radke *et al.*, 1986; Budzinski *et al.*, 1995).

Taula 4: Identificació dels pics de la fracció aromàtica.

Nº de pic	Nom del compost
1	Naftalè
2	Metilnaftalens
3	Dimetilnaftalens
4	Trimetilnaftalens
5	Tetrametilnaftalens
6	Dibenzotiofè
7	Fenantrè
8	Antracè
9	Metildibenzotiofens
10	Metilfenantrens
11	Dimetildibenzotiofens
12	Dimetilfenantrens
13	Fluorantè
14	Norsimanelita
15	Pirè
16	Trimetilfenantrens
17	Benzonaftotiofens
18	Esteroides monoaromàtics
19	2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà
20	2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà
21	Benzofluorantè
22	2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà
23	Esteroides triaromàtics
24	2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà
25	Desconegut
26	Metilesteroides triaromàtics
27	Desconegut
28	Etilesteroides triaromàtics
29	Compost policíclic sofert d'estructura 5 (figura 43)

A la **taula 5** es presenten els valors de l'índex metilfenantrè (**IMF-1**; Radke *et al.*, 1982a) que es defineix per l'expressió:

$$\text{IMF-1} = [1.5 \times (3\text{-MF} + 2\text{-MF})]/(\text{F} + 9\text{-MF} + 1\text{-MF})$$

i que permet avaluar el grau de maduresa de la matèria orgànica i determinar la reflectància vitrinitica.

L'aplicació d'aquest paràmetre a les mostres de Mequinensa dona com a resultat uns valors compresos entre 0.30 (**carbonat**) i 0.42 (**carbonat carbonós**) (**taula 5**). Aquests valors s'associen amb l'escassa maduresa de les mostres.

L'**IMF-1** tendeix a augmentar fins al final de la finestra de petroli i després disminueix (Radke *et al.*, 1982a). La disminució del paràmetre es justifica per la possible regeneració del fenantrè a elevades temperatures, per desmetilació dels metilfenantrens. Recentment, s'ha demostrat que els indicadors de maduresa basats en metilfenantrens són sensibles al tipus de matèria orgànica, indicant que siguin paràmetres menys versàtils.

A partir d'aquest índex s'ha calculat la reflectància vitrinitica (**%Rc**) amb l'expressió definida per Radke i Welte (1983) i vàlida per **%R < 1.35**

$$\%Rc = 0.60 \times (\text{IMF-1}) + 0.40$$

Els resultats de les reflectàncies vitrinitiques de les dues mostres es presenten a la **taula 5** (**%Rc1**). Aquests oscil·len entre 0.65 (**carbonat carbonós**) i 0.58 (**carbonat**), indicant la baixa maduresa de les mostres.

La distribució dels metildibenzotiofens (**MDBT**) en ambdues mostres es caracteritza pel predomini de l'isòmer 1-MDBT, en associació amb un grau de maduresa relativament baix (Chakhmakhchev i Suzuki, 1995a).

La major abundància del 4-MDBT en el **carbonat** suggereix un elevat grau de maduresa de la matèria orgànica, donat que la litologia és clarament carbonatada, malgrat que en petrolis s'ha correlacionat amb litologies siliciclàstiques (Hughes, 1984). En canvi, en el **carbonat carbonós**, no s'observen diferències significatives entre els isòmers 4- i 1-MDBT, la qual cosa podria indicar que aquesta mostra és molt menys madura que el **carbonat**, no obstant això, no s'hauria d'excloure que aquest paràmetre pugui dependre també de la litologia i/o

l'ambient deposicional (Hughes, 1984), donat que la relació **IMF-1**, l'abundància d'esteroides triaromàtics i les distribucions dels esters metílics dels àcids hopanoics del **carbonat carbonós** indiquen que aquesta mostra és lleugerament més madura que el **carbonat**.

En la **taula 5** es recullen els valors del paràmetre metilbenzotiofè (**RMD**; Radke *et al.*, 1986), que es defineix per l'expressió:

$$\text{RMD} = [4\text{-MDBT}]/[1\text{-MDBT}]$$

i es correlaciona amb la reflectància vitrínica calculada segons la relació (**%Rc**; Radke *et al.*, 1986):

$$\%Rc = 0.073 \times \text{RMD} + 0.51$$

Els valors del paràmetre **RMD** (**taula 5**) de les mostres de Mequinensa oscil·len entre 1.3 (**carbonat carbonós**) i 2.3 (**carbonat**), en correlació amb l'escassa maduresa de les mostres, confirmant parcialment els resultats del paràmetre **IMF-1**.

El paràmetre **RMD** augmenta amb la maduresa, assumint que l'isòmer menys estable es destrueixi, més que no pas que tingui lloc la interconversió dels isòmers. Així, amb l'augment de la maduresa s'observa una disminució de la quantitat de l'isòmer menys estable (1-MDBT) en comparació amb la de l'isòmer més estable (4-MDBT) (Radke, 1988).

El paràmetre **RMD** és de gran utilitat per avaluar el grau de maduresa en mostres que pertanyen a un estadi de catagènesi molt avançat, com per exemple, petrolis lleugers i gasos condensats (Dzou *et al.*, 1995), però és sensible a les variacions en les fàcies orgàniques (Requejo, 1994) i, probablement, la distribució dels compostos aromàtics sofrats pugui dependre del contingut moderadament clàstic de les roques mare (Dzou *et al.* 1995).

Els valors de la reflectància vitrínica calculada a partir del paràmetre **RMD** es troben entre 0.60 (**carbonat carbonós**) i 0.68 (**carbonat**). Aquests resultats s'assemblen amb els obtinguts a partir del paràmetre **IMF-1**, però no coincideixen en l'ordre de madureses. Aquestes diferències es podrien atribuir a la probable influència de les fàcies sobre el paràmetre **RMD** (Requejo, 1994). No obstant això, es pot concloure que les mostres de Mequinensa són poc madures.

Taula 5: Paràmetres correlacionats amb la maduresa.

Mostra	MPI-1	%Rc1	RMD	%Rc2
C. carbonós	0.42	0.65	1.3	0.60
Carbonat	0.30	0.58	2.3	0.68

Les relacions pristà/fità (**P/F**) i dibenzotiofè/fenantrè (**DBT/Fen**), aplicades conjuntament, s'han fet servir per correlacionar petrolis de l'Ordovicià al Miocè amb el seu medi deposicional (Hughes *et al.*, 1995). De l'aplicació d'aquests paràmetres a les mostres de Mequinensa (**taula 6**), malgrat no tractar-se d'un petroli, s'observa que es poden classificar en dos grups. Així, el **carbonat** es podria correlacionar amb un ambient deposicional lacustre pobre en sulfat, donat que tant la relació **DBT/Fen** com **P/F** són inferiors a la unitat, mentre que el **carbonat carbonós** es podria associar amb un medi fluvial o deltaic, ja que la relació **DBT/Fen** és inferior a la unitat i el paràmetre **P/F** és superior a 3 (Hughes *et al.*, 1995).

La raó d'aplicar aquests paràmetres per classificar les mostres segons el medi deposicional es deu a la suposició que aquests reflecteixen les condicions dels processos microbiològics i químics que es produeixen durant la deposició i la diagènesi més recent dels sediments (Hughes *et al.*, 1995). Donat que l'origen del dibenzotiofè s'ha d'atribuir probablement a la interacció del H₂S o dels polisulfurs amb un substrate orgànic. En aquest sentit, la relació **DBT/Fen** és un paràmetre que es correlacionaria principalment amb la naturalesa del medi deposicional. Aquest fet, juntament amb les observacions que posen de manifest que la relació **DBT/Fen** augmenta amb la concentració del dibenzotiofè, suggereix que aquest paràmetre estigui associat a la disponibilitat del sofre reduït per interaccionar amb la matèria orgànica en l'ambient deposicional/diagenètic, mentre que la relació **P/F** reflectiria les condicions redox dins el medi deposicional (Hughes *et al.*, 1995).

Taula 6: Paràmetres correlacionats amb el medi deposicional.

Mostra	% CO ₃ ²⁻	Naf/Fen	Fen/DBT	4-MDBT/Fen	DBT/Fen	P/F
C. carbonós	28.3	0.022	6.53	0.12	0.153	3.4
Carbonat	6.2	0.003	4.18	0.32	0.239	0.6

La relació **4-MDBT/Fen** (**taula 6**) no presenta diferències significatives entre les dues mostres: 0.12 (**carbonat carbonós**) i 0.32 (**carbonat**). Els valors d'aquesta relació inferiors a 0.4 permeten correlacionar ambdues mostres amb una litologia argilosa (Chakhmakhchev i Suzuki, 1995b).

A la **taula 6** es mostra la relació naftalè/fenantrè, **Naf/Fen**, i fenantrè/dibenzotiofè, **Fen/DBT**. Els valors 0.022 (**Naf/Fen**) i 6.53 (**Fen/DBT**) del **carbonat carbonós** permeten correlacionar-lo amb una litologia clàstica (Requejo *et al.*, 1994), mentre que en el cas del **carbonat** 0.003 (**Naf/Fen**) i 4.18 (**Fen/DBT**) suggereixen que la litologia és carbonatada (Requejo *et al.*, 1994).

6.5 CONCLUSIONS

6.5.1 APORTS PREDOMINANTS

Aports algals

La presència dels 3β -carboxiesterans en la mostra de **carbonat carbonós** s'associa a una forta contribució algal en el medi deposicional (Schaeffer, 1993).

El predomini dels àcids carboxílics de cadena curta tant en la mostra de **carbonat** com en la de **carbonat carbonós** indica que els aportos majoritaris eren d'origen autòcton, algal i bacterià.

La identificació dels àcids 9,10-dihidroxi-octadecanoics en les mostres de Mequinensa s'atribueix a una contribució de les microalgues del gènere *Nannochloropsis* (Gelin *et al.*, 1997).

La major abundància de l'esteroide de vint-i-nou àtoms de carboni i la presència de l'homòleg de vint-i-set àtoms de carboni probablement provinguin d'aports algals (Lin *et al.*, 1982; Volkman, 1986; Volkman i Hallegraeff, 1988; Volkman *et al.*, 1990, 1998, 1999; Barrett *et al.*, 1995; Jaffé *et al.*, 1995), però no s'hauria d'excloure una contribució terrestre (Huang i Meinschein, 1976; Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1987).

Aports bacterians

La complexitat trobada en les distribucions dels alcanols, amb el grup alcohol situat entre les posicions 1 i 13, les alcanones, amb el grup carbonil situat entre les posicions 2 i 8, i els hidroxiàcids, amb el grup alcohol localitzat entre ω i (ω -14), dóna idea de la importància del retreballament bacterià dut a terme pels **microorganismes aeròbics** (Caldicott i Eglinton, 1976; Cardoso *et al.*, 1977) en la mostra de **carbonat**. En canvi, aquesta contribució és menys important en la mostra de **carbonat carbonós**, tal i com ho reflecteix la menor abundància de les distribucions dels alcanols, alcanones i hidroxiàcids. Aquests processos d'oxidació suposen la presència de quantitats elevades d'oxigen en el medi de transformació. Aquest difícilment era disponible en un ambient reductor com és el cas d'aquesta conca, i per tant aquests compostos oxidats han de reflectir processos d'oxidació produïts fora del medi de sedimentació (de las Heras, 1989). Una situació semblant ha estat descrita per Grimalt i Albaigés (1990).

El paral·lelisme existent entre els models de distribució dels àcids dicarboxílics i els àcids carboxílics indica també la possible contribució dels microorganismes (Kusunose *et al.*, 1964; Ishiwatari i Hanya, 1975).

La presència d'hopanoides (Ourisson *et al.*, 1979; Rohmer i Ourisson, 1976a; Ourisson i Albrecht, 1992; Rohmer *et al.*, 1992) és una evidència addicional de la presència dels bacteris principalment els *eubacteris* i dels *cianobacteris* (Rohmer i Ourisson, 1976a).

L'abundància de tienil- i benzohopans identificats principalment en el **carbonat** es pot associar amb l'intens retreballament de la matèria orgànica o a aportos directes de cianobacteris (Schaeffer *et al.*, 1995).

Els derivats *iso*- i *anteiso*-àcids de C₁₃ a C₁₇ es presenten en quantitats significatives tant en el **carbonat carbonós** com en el **carbonat**. Aquests es caracteritzen per una distribució modal, dominada pels homòlegs senars amb màxim a l'àcid de C₁₅. La presència de quantitats relativament importants d'*iso*- i *anteiso*-àcids, especialment, els homòlegs C₁₅ és una evidència de la contribució bacteriana als sediments (Brooks *et al.*, 1977).

Així mateix, la identificació dels hidrocarburs ramificats *iso*-/*anteiso*- de C₁₄ a C₃₅ en les dues mostres s'atribueix a aportos procariotes (Teixidor, 1996).

Els α metil àcids identificats en la mostra de **carbonat carbonós** constitueixen una prova més de la importància de la contribució bacteriana en la matèria orgànica (Perry *et al.*, 1979; Volkman *et al.*, 1980b; Julak *et al.*, 1980).

Les distribucions dels àcids lliures (quarta fracció) i enllaçats (fracció àcida) concorden amb uns aportos procedents majoritàriament d'organismes planctònics i bacterians.

La contribució dels **bacteris procariotes heteròtrofs** es reflecteix per la presència de l'àcid C₁₈ amb una insaturació a la posició 11, els àcids hopànics, les distribucions dels homòlegs *iso*- i *anteiso*-C₁₅, C₁₇ i les menors quantitats d'*iso*-C₁₆ i *anteiso*-C₁₄. Aquests àcids ramificats són característics dels bacteris **sulfato-reductors** (Russell *et al.*, 1997).

La contribució dels **cianobacteris** es posa de manifest en les dues mostres per la presència de fitol i els àcids *n*-hexadec-9(Z)-enoic, *n*-hexadecanoic i *n*-octadec-9(Z)-enoic (Teixidor, 1996).

La identificació d' ω -hidroxiàcids és un senyal de la contribució dels **arqueobacteris**.

La major abundància del 3,7,11,15-tetrametilhexadecanol (dihidrofitol) en la mostra de **carbonat carbonós** pot indicar una contribució més important dels **eubacteris anaeròbics** (Brooks *et al.*, 1978), que probablement es dona en sediments anòxics (Grimalt *et al.*, 1991b). No obstant, no es pot excloure un aport bacterià directe de dihidrofitol (per exemple, de la descomposició de fitenil glicerolípids; Volkman *et al.*, 1991).

A diferència de la mostra de **carbonat carbonós**, la mostra de **carbonat** es caracteritza per la més important contribució dels **microorganismes aeròbics**, tal i com ho indica la major presència de compostos orgànics oxidats, i per la significativa activitat dels bacteris **metanòtrofs**, donat que en aquesta mostra s'ha identificat l' $(\omega-1)$ -hidroxiàcid de C₂₈ (Skerrat *et al.*, 1992; Schouten, 1995).

La identificació dels 2 α i 3 β -metilhopanoat de metil de 32 i 33 àtoms de carboni en la mostra de **carbonat** és un indicatiu de la contribució dels bacteris **metilòtrofs i/o metanòtrofs** (Rohmer i Ourisson, 1976a,b,c; Bisseret *et al.*, 1985; Zundel i Rohmer, 1985a,b; Summons i Jahnke, 1990; Collister *et al.*, 1992; Summons *et al.*, 1994). Els bacteris metilòtrofs fan servir el metà com a font primària de carboni i habitualment

s'associen amb la interfase òxic-anòxic de l'ambient deposicional (de las Heras, 1989). No obstant això, no s'hauria d'excloure que provinguin principalment de **cianobacteris**, donat que els estudis duts a terme amb cultius de microorganismes posen de manifest que els cianobacteris constitueixin una font important, sinó la més important, dels 2 α -metilhopans trobats en mostres geològiques (Pancost *et al.*, 1998).

La presència del 13-metilhopanoat de metil de 32 i 33 àtoms de carboni en el **carbonat** s'atribueix a la contribució dels bacteris **metanòtrofs** (Köster *et al.*, 1998).

La relativament baixa abundància dels isoprenoides irregulars "cua-cua" C₂₅, C₃₀ i C₄₀ indica una contribució minoritària dels **arqueobacteris** probablement **metanògens** (Brassell *et al.*, 1981).

Aports terrestres

La relativament baixa abundància dels compostos diterpenoides en el **carbonat carbonós** i l'absència pràcticament total d'aquests en el **carbonat** indica que els aports terrestres van ser poc significatius.

6.5.2 AMBIENT DEPOSICIONAL

La distribució dels àcids carboxílics és característica dels sediments lacustres de llacs productius (Cranwell *et al.*, 1987). Els organismes aquàtics constitueixen la font més important de matèria orgànica (Volkman *et al.*, 1980b; Cranwell, 1982; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Rieley *et al.*, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993).

El tret principal de la conca de Mequinensa és el seu elevat caràcter reductor, manifestat principalment en la mostra de **carbonat** com així ho indica la importància dels compostos organosofrats (Schwark *et al.*, 1998). L'elevat grau de preservació dels compostos fàcilment biodegradables, com els esteroides i hopanoides oxigenats, les cetones i els alcohols és un indicatiu més del medi deposicional reductor.

L'elevada relació pristà/fità de la mostra de **carbonat carbonós** (3.4) suggereix el caràcter oxidant de l'ambient deposicional, mentre el valor inferior a la unitat (0.6) en la mostra de **carbonat** es correlaciona amb el caràcter anòxic del medi deposicional (Dydik *et al.*, 1978).

El caràcter sulfato-reductor es posa de manifest especialment en el **carbonat** per la importància dels compostos organosofrats som és el cas dels d'alcantols, tiocromans, tiolanilhopans i tienilhopans que impliquen processos de reducció de sulfats fins a l'estadi de sulfurs (de las Heras, 1989). Els aports de compostos oxidats de sofre procedents de la meteorització dels materials de l'àrea font va afavorir les condicions de sulfato-reducció.

La identificació dels 3 β -alquilesterans en el **carbonat carbonós** constitueix una prova més del caràcter reductor del medi deposicional (Schaeffer, 1993), en contraposició amb una relació pristà/fità superior a la unitat.

La identificació dels 2 α -metilhopans en el **carbonat** es pot correlacionar amb un medi deposicional anòxic (Farrimond *et al.*, 1994; Farrimond i Telnaes, 1996), que pot arribar a ser de caràcter evaporític (Summons i Jahnke, 1990; Schaeffer, 1993).

El predomini del benzohopà C₃₄ en el **carbonat** suggereix el caràcter evaporític del medi deposicional (Gorchs, 1998), a diferència del **carbonat carbonós** on hi predomina l'homòleg C₃₂. Així mateix, la presència dels 17(21)-hopens amb màxim a l'homòleg C₃₅ en la mostra de **carbonat** apunta a la hipersalinitat de l'ambient deposicional (de las Heras *et al.*, 1997).

Aquesta major salinitat de la mostra de **carbonat** es confirmaria també per un valor de l'índex de cromans (0.61) inferior al del **carbonat carbonós** (0.81) (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989a).

La identificació de petites quantitats de gammacerà i gammacerè en la mostra de **carbonat** s'associa amb l'**estratificació de la columna d'aigua**, deguda probablement a la **salinitat** (Schoell *et al.*, 1994; Kenig *et al.*, 1995b; Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a; Pancost *et al.*, 1998), i amb l'anoxicitat del medi deposicional (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995; Schwark *et al.*, 1998).

6.5.3 MADURESA

La reflectància vitrínica (%Rc) de les mostres de Mequinensa determinada a partir de l'índex IMF-1 (Índex Metil Fenantrè; Radke *et al.*, 1982a) i de la relació RMD (Relació Metil Dibenzotiofè; Radke *et al.*, 1986) confirma la immaduresa de la matèria orgànica. A partir del primer índex s'obté un valor de reflectància de 0.58 pel **carbonat** i de 0.65 pel **carbonat carbonós**, mentre que la relació RMD indica que el **carbonat carbonós** (%Rc = 0.60) és lleugerament menys madur que el **carbonat** (%Rc = 0.68), en contradicció amb la relació IMF-1.

La important contribució dels àcids carboxílics lliures (quarta fracció) i la presència de quantitats significatives d'àcids insaturats, així com d'àcids hopànics apunten a un estadi diagenètic molt primerenc on la hidròlisi de les macromolècules (exemple, membranes) encara és altament efectiva (Barakat i Rullkötter, 1995).

La presència de 2-gammacerè (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a) i l'abundància dels hopens (Schwark *et al.*, 1998) en el **carbonat** confirma l'escassa maduresa de la matèria orgànica.

La presència del $\beta\beta$ tienilhopà en la mostra de **carbonat** és una prova addicional de la immaduresa de la matèria orgànica. Així mateix, la identificació dels alcantiols tant en la mostra de **carbonat** com en la de **carbonat carbonós** confirma la immaduresa de mostres de Mequinensa.