

**ESCOLA UNIVERSITÀRIA POLITÈCNICA DE MANRESA**

*Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals*

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

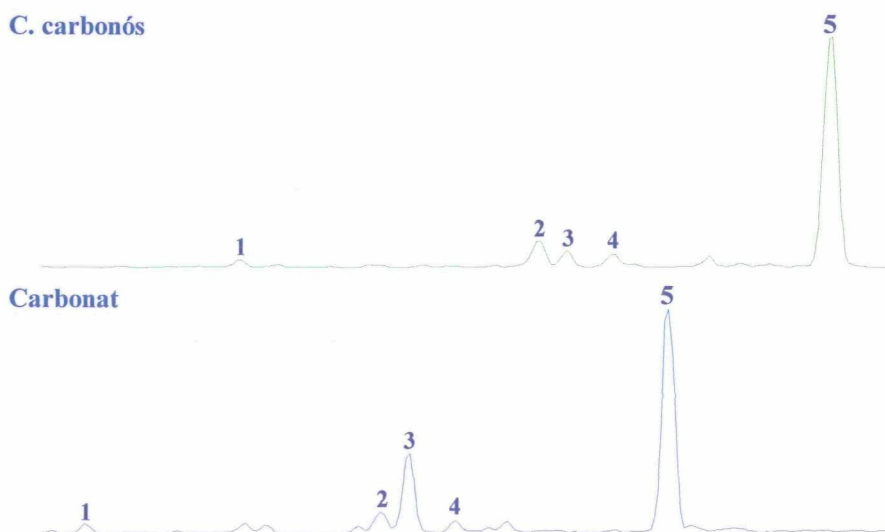
Autor: Miquel Cabrera Ortega  
Director: F. Xavier de las Heras i Cisa

Juny, 1999

### 6.4.3 COMPOSTOS OXIGENATS

#### 6.4.3.1 CROMANS

Els cromans constitueixen un grup de compostos molt abundant en ambdues mostres (**figura 4**). La distribució d'aquests comprenen els homòlegs: 2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà, 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà, 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà, un trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà d'estructura desconeguda i 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà.



**Figura 4:** Fragmentogrames de masses dels cromans  $m/z$  121 + 135 + 149 del **carbonat carbonós** i del **carbonat**. Els homòlegs cromans han estat numerats de l'1 al 5; el número 1 correspon al 2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà, el número 2 és el 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà, el número 3 és el 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà, el 4 és un trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà d'estructura desconeguda i el 5 és el 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà.

Aquests compostos van ser identificats per primera vegada en materials geològics i petrolis per Sinnighe Damsté *et al.* (1987b) i es va proposar que fossin directament biosintetitzats, donat el limitat nombre d'isòmers potencials. Els tocoferols van ser exclosos com a possibles precursors dels cromans (Sinnighe Damsté *et al.*, 1987b; Sinnighe Damsté i de Leeuw, 1995), malgrat la semblança estructural mostrada.

No obstant això, la presència de l' $\alpha$  tocoferol acetilat en quantitats significatives en la mostra de **carbonat carbonós** així com la gran abundància mostrada pel 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà en la mateixa mostra suggereix que aquests compostos puguin estar relacionats. Per confirmar aquesta hipòtesi caldria fer l'estudi isotòpic dels àtoms de carboni en ambdós compostos.

Li *et al.* (1995) van proposar que els cromans metilats es podrien formar per condensació dels fenols amb el fitol; no obstant, aquesta teoria ha estat qüestionada per Sinnighe Damsté i de Leeuw (1995).

Encara que els precursors biològics d'aquests compostos són desconeguts, la gran semblança entre els paràmetres isotòpics ( $\delta^{13}\text{C}$ ) dels cromans i dels biomarcadors de les algues marines/cianobacteris, suggereix que els precursors dels cromans siguin els organismes productors primaris de la zona eufòtica (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993a; Kenig *et al.*, 1995b).

Les distribucions dels cromans han estat emprades com uns indicadors dels canvis de la paleosalinitat (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b; 1993a). En aquest sentit, s'ha observat que en els ambients deposicionals no-hipersalins hi predomina el 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà mentre que el 2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà pràcticament és absent. Sinninghe Damsté *et al.*, (1989a) van proposar el paràmetre MTTC, definit com el quocient entre el [2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà] i la suma de tots els cromans, relacionat amb la paleosalinitat.

La determinació del paràmetre MTTC en les mostres de Mequinensa presenta diferències significatives. Així, el **carbonat** es podria associar a un ambient deposicional amb un grau de salinitat més gran que en el **carbonat carbonós**, donat que la relació dels cromans pel carbonat i el **carbonat carbonós** és 0.61 i 0.81, respectivament (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989a).

Els cromans han estat identificats en sediments recents d'origen lacustre, en materials geològics d'origen marí, en pissarres bituminoses, lignits i petrolis (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b, 1992, 1993b,c; de las Heras, 1989; Schwark i Püttmann, 1990; Rowland, 1990; Barakat i Rullkötter, 1991; Betts *et al.*, 1991; Grimalt *et al.*, 1991b; Benalioulhaj *et al.*, 1993; Schaeffer, 1993; Schwark *et al.*, 1993, 1998; Kenig *et al.*, 1995b; Kodina *et al.*, 1995; Köster *et al.*, 1995b, 1997a; Gorchs, 1998; Grice *et al.*, 1998; van Kaam-Peters *et al.*, 1998), entre altres referències.

### 6.4.3.2 ALCOHOLS

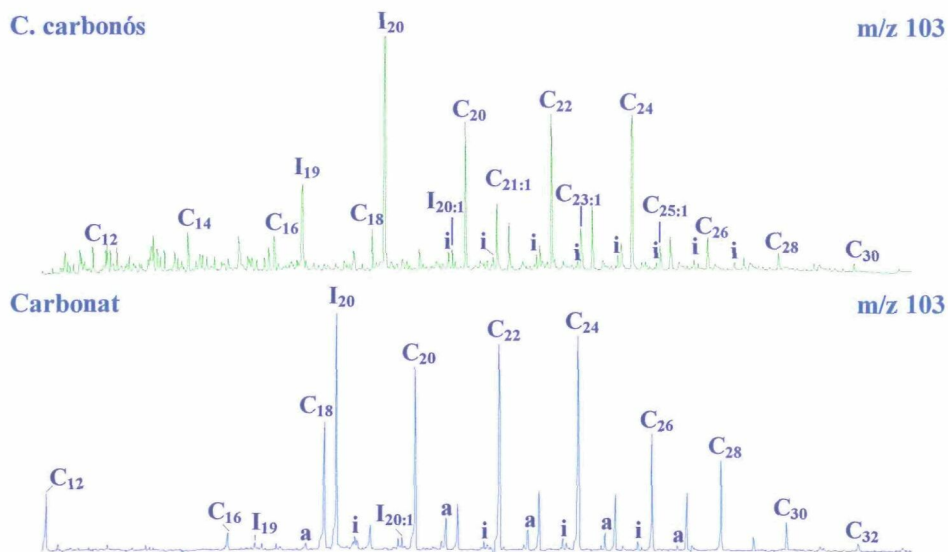
Tant en el **carbonat** com en el **carbonat carbonós** s'han identificat, per primera vegada, una mescla complexa d'alcanols amb el grup alcohol situat entre les posicions 1 i 13.

#### 1-ALCANOLS LINEALS

Els 1-alcanols identificats en el **carbonat** (figura 5) es caracteritzen per una distribució bimodal, de predomini parell, formada pels homòlegs  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{33}$ . Els màxims es troben als alcohols de  $\text{C}_{12}$  i entre  $\text{C}_{22}$ - $\text{C}_{24}$ , essent aquests últims els més abundants. La distribució dels alcohols del **carbonat carbonós** és molt semblant a la darrera, tant en el rang com en el predomini dels homòlegs de cadena llarga ( $\text{C}_{22}$ - $\text{C}_{24}$ ), però difereix en què només presenta un màxim.

El perfil bimodal dels 1-alcanols del **carbonat** suggereix que la matèria orgànica prové d'una barreja d'aports, on es destaquen els d'origen terrestre, com també succeeix en el **carbonat carbonós**. No obstant això, no s'ha d'excloure un origen algal, donat que els alcohols saturats de  $\text{C}_{22}$ - $\text{C}_{28}$  amb predomini parell i amb màxim a  $\text{C}_{26}$ - $\text{C}_{28}$  han estat identificats en el cianobacteri *Anabaena cylindrica*, mentre que a l'alga eustigmatofita

d'aigua dolça *Vischeria punctata* s'ha trobat una distribució de C<sub>16</sub>-C<sub>28</sub> amb un fort predomini de l'alcohol C<sub>22</sub> i C<sub>26:1</sub>, respectivament (Volkman *et al.*, 1998, 1999). L'origen al·lòcton de la matèria orgànica s'atribueix, fonamentalment, a les ceres epicuticulars de plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1967, Hunneman i Eglinton, 1972; Kolattukudy, 1976; Rieley *et al.*, 1991).



**Figura 5:** Fragmentogrames de masses dels alcohols primaris del **carbonat carbonós** i del **carbonat** ( $m/z$  103). C<sub>n</sub> i C<sub>n:1</sub> són els alcohols lineals saturats i insaturats, respectivament. Els alcohols ramificats *iso*- i *anteiso*- s'indiquen amb les inicials *i* i *a*, respectivament. Els homòlegs d'estructura isoprenoide són: el pristanol (I<sub>19</sub>), el dihidrofitol (I<sub>20</sub>) i el fitol (I<sub>20:1</sub>).

Les distribucions dels 1-alcohols trobades en mostres sedimentàries comprenen els homòlegs de C<sub>14</sub> a C<sub>34</sub> on predominen els de longitud de cadena parell. Els derivats de cadena curta presenten distribucions amb un màxim al voltant de C<sub>16</sub> provenen dels fongs, de les ceres de les espores i dels esters cèrids de bacteris (Albro, 1976; Cranwell, 1982), de la cutina d'algunes plantes (Killops i Frewin, 1994) i d'algues (Weete, 1976; Grimalt *et al.*, 1992, Volkman *et al.*, 1998). Aquelles distribucions amb un mode al voltant de C<sub>22</sub> poden provenir de plantes superiors (Cranwell, 1982; Hietala *et al.*, 1995) o d'aports bacterians (Johns *et al.*, 1980; Cranwell, 1981). Les distribucions centrades al voltant de l'alcohol de vint-i-sis àtoms de carboni han estat generalment considerades pròpies de plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1967; Hunneman i Eglinton, 1972; Kolattukudy, 1976; Rieley *et al.*, 1991). Recentment, Ficken *et al.* (1998) han identificat distribucions d'alcohols de massa molecular gran en moltes (màx: C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub>), joncs (màx: C<sub>30</sub>) i líquens (màx: C<sub>28</sub>). No s'ha de descartar un origen algal o bacterià (bacteris fotosintètics) per aquelles distribucions de fins a 28 àtoms de carboni (Robinson *et al.*, 1984a) i les centrades a l'alcohol de 32 àtoms de carboni estan relacionades amb la vegetació continental (Morrison i Bick, 1967; Nip *et al.*, 1986). Els alcohols de C<sub>22</sub>-C<sub>28</sub> han estat identificats en el cianobacteri *Anabaena cylindrica* (Volkman *et al.*, 1998) i els homòlegs de C<sub>30</sub> i C<sub>32</sub> són els més abundants dels identificats en algues del gènere *Nannochloropsis* (Volkman *et al.*, 1992, 1997).

Els alcohols lineals han estat identificats tant en sediments recents (Ikan *et al.*, 1975; Cranwell, 1977, 1978, 1984; Grimalt i Albaigés, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b; Yunker *et*

*al.*, 1994, 1995; Jaffé *et al.*, 1995, 1996a; Madureira *et al.*, 1995; Hernandez i Jaffé, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a,b; Schulte *et al.*, 1997; Prartono i Wolff, 1998) com en sediments i materials geològics antics (Arpino *et al.*, 1970; Aizenshtat *et al.*, 1973; Chaffee i Johns, 1985; Goossens *et al.*, 1989; de las Heras, 1989; McCaffrey *et al.*, 1991; Logan i Eglinton, 1994; Otto *et al.*, 1994; Huang *et al.*, 1995; Logan *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Bosch *et al.*, 1997; Jenish *et al.*, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997; Oldenburg *et al.*, 1997; Wang i Rullkötter, 1997; Wilkes *et al.*, 1997; Ficken *et al.*, 1998).

## 1-ALCANOLS LINEALS INSATURATS

Els alcanols amb una insaturació només han estat identificats en la mostra de **carbonat carbonós** (figura 5). La distribució està formada pels alquenols de C<sub>20</sub>-C<sub>26</sub>, el predomini és senar i el màxim es troba a l'homòleg de 23 àtoms de carboni.

Els alcohols monoinsaturats poden provenir d'aports autòctons (microalgues d'aigua dolça de la classe Eustigmatofites; Volkman *et al.*, 1998, 1999), d'origen algal o bacterià (Grimalt *et al.*, 1991b). Així, els homòlegs de C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> s'han descrit en l'alga verda *Chlorella kessleri*, els alquenols de C<sub>16</sub>-C<sub>28</sub> amb el predomini de C<sub>26:1</sub> s'han trobat en l'alga eustigmatofita d'aigua dolça *V. punctata* (Volkman *et al.*, 1998) i els alcohols C<sub>30</sub>-C<sub>32</sub> amb un o dos dobles enllaços s'han identificat en algues eustigmatofites marines del gènere *Nannochloropsis* (Volkman *et al.*, 1992).

Els alcanols monoinsaturats de C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> amb un doble enllaç a la posició 9 i 11 han estat descrits en sediments recents de llacs hipereutròfics (Grimalt *et al.*, 1991b).

## 1-ALCANOLS RAMIFICATS

Cal destacar la important contribució del dihidrofitol (3,7,11,15-tetrametilhexadecanol) en la mostra de **carbonat carbonós** on és l'alcohol més abundant. En canvi, en el **carbonat** n'és molt menys abundant, lleugerament més intens que la resta d'alcanols primaris, tal i com es pot veure a la figura 5. També apareixen dels derivats sililats dels alcohols: 3,7,11,15-tetrametilhexadec-2(E)-enol (fitanol), 2,6,10,14-tetrametilpentanol i 6,10,14-trimetil pentan-2-ol.

La presència del 3,7,11,15-tetrametilhexadecanol s'acostuma a atribuir a la contribució d'eubacteris anaerobis (Brooks *et al.*, 1978), que probablement es dona en sediments anòxics (Grimalt *et al.*, 1991b). També es pot generar per reacció fotooxidativa del fitol en la zona eufòtica del sistema aquàtic (Rontani *et al.*, 1990; Rontani i Grossi, 1995), degut a la gran reactivitat fotoquímica d'aquest compost i a la presència de fotosintetitzadors en l'aigua (Momzikoff *et al.*, 1983). No obstant això, no es pot excloure un aport bacterià directe de fitol o dihidrofitol (per exemple, de la descomposició de fitenil glicerolípids; Volkman *et al.*, 1991). El 2,6,10,14-tetrametil pentanol i 6,10,14-trimetilpentan-2-ol probablement també siguin productes de degradació dels fitol (Volkman *et al.*, 1991).

El dihidrofitol generalment ha estat considerat com un producte d'hidrogenació del fitol i s'ha associat a l'anoxicitat del medi deposicional en la diagènesi més primerenca. (Grossi *et al.*, 1998). Tanmateix, l'absència d'hidrofitol en els experiments d'incubació del fitol lliure amb fangs de rentat de sediments anaerobis suggereixen que la presència del dihidrofitol en els sediments recents de la Badia de Carteau (Mediterrani) pot ser deguda a altres precursors diferents al fitol o a aportos directes d'hidrofitol (Grossi *et al.*, 1998). Així mateix, els lípids dels arqueobacteris poden constituir una font potencial d'hidrofitol en sediments marins (Grossi *et al.*, 1998). També es pot formar en la mateixa columna d'aigua mentre els crustacis de la subclasse *Copepoda* (*Copèpodes*) s'alimenten del fitoplàncton (Grossi *et al.*, 1998).

El dihidrofitol ha estat identificat en sediments recents d'origen lacustre i marí (Cranwell, 1980; Rowland i Maxwell, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b; Grossi *et al.*, 1998; Prartono i Wolff, 1998) i en dipòsits evaporítics (Teixidor *et al.*, 1993; Teixidor, 1996).

En ambdues mostres també s'hi ha trobat els derivats *iso*- i *anteiso*- de C<sub>17</sub> a C<sub>28</sub>, (**figura 5**) amb predomini senar i màxim a l'homòleg de vint-i-un (**carbonat**) i vint-i-tres àtoms de carboni (**carbonat carbonós**).

Els alcanols ramificats són representatius de bacteris heteròtrofs (Cranwell, 1980; de Leeuw *et al.*, 1985; Grimalt *et al.*, 1992). No s'hauria d'excloure una possible contribució dels cianobacteris, donat que en aquests s'hi ha trobat quantitats significatives d'alcanols ramificats (de Leeuw *et al.*, 1985; Grimalt *et al.*, 1992).

Altres fonts, on s'han detectat els alcanols amb un metil ramificat, són les fulles d'hortalisses *i*-C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub> i *α*-C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> (Shepherd *et al.*, 1995) i, recentment, en fulles i plantes d'origen desèrtic: *iso*-alcanols de C<sub>14</sub> a C<sub>34</sub> i *anteiso*-alcanols de C<sub>19</sub> a C<sub>29</sub> (Dembitsky i Rezanka, 1996).

Els *iso*- i *anteiso*-alcanols trobats en sediments recents d'origen lacustre comprenen els homòlegs de C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> (Cranwell, 1980, 1984; Grimalt *et al.*, 1991b; Pu i Jinggui, 1991; Zeng *et al.*, 1992a,b; Prartono i Wolff, 1998). Els *iso*- i *anteiso*-alcanols de C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> han estat identificats en salmorres antigues (Teixidor, 1996).

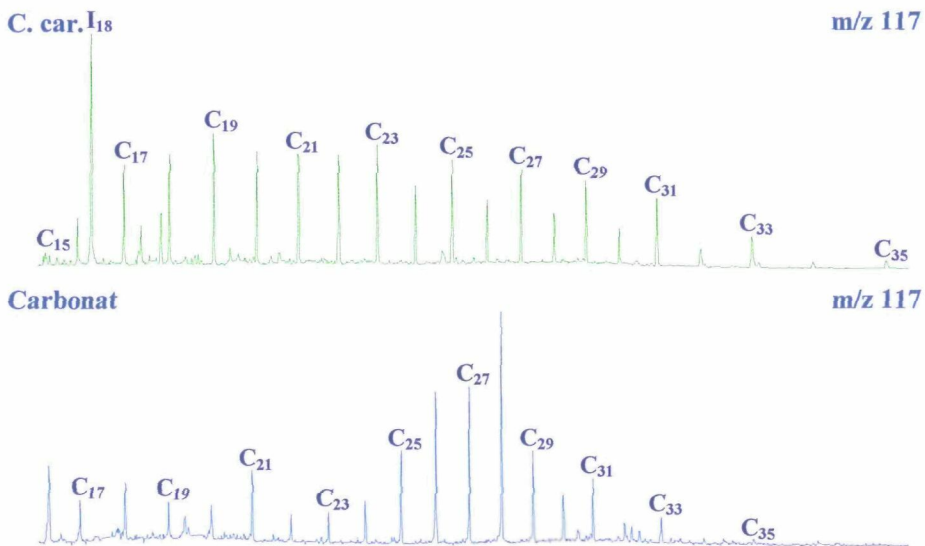
## 2-ALCANOLS

La distribució dels 2-alcanols en ambdues mostres comprenen els homòlegs de C<sub>15</sub> a C<sub>35</sub> (**figura 6**). La sèrie homòloga del **carbonat** és bimodal, sense predomini parell/senar i amb màxims a C<sub>18</sub> i C<sub>28</sub>, essent aquest últim el més abundant. En canvi, el **carbonat carbonós** es caracteritza per una distribució modal, de predomini senar i amb màxim entre C<sub>19</sub>-C<sub>23</sub>. La semblança entre les distribucions dels alcans i els 2-alcanols suggereix que aquests s'hagin pogut formar per oxidació bacteriana a partir dels alcans (Killinger, 1970; Allen *et al.*, 1971; Hayasaka i Klishe, 1971).

En general, les distribucions dels 2-alcanols s'assemblen a la dels 1-alcanols, tant en el seu rang com en el predomini dels homòlegs de cadena parell. Aquelles distribucions amb

el predomini de  $C_{16}$ - $C_{20}$  provenen de lípids bacterians (Cranwell, 1980). Aquests alcanols han estat identificats a les parets cel·lulars de bacteris, com per exemple: *Escherichia coli* (Naccarato *et al.*, 1972). Les distribucions amb predomini dels homòlegs al voltant de  $C_{16}$  han estat descrits a l'alga *Rotifera*, protozous ciliats, en bacteris fotosintètics vermells (Robinson *et al.*, 1984a) i a la cera epicuticular d'algunes gramínies (Wettstein-Knowles i Netting, 1976). Els 2-alcanols de predomini senar entre  $C_{23}$  a  $C_{33}$  i amb màxim a  $C_{29}$  han estat identificats en les ceres epicuticulars de la planta superior *Juniperus scopulorum* (Tulloch i Bergter, 1981).

Els 2-alcanols lineals de  $C_{16}$ - $C_{20}$  han estat identificats en sediments de llacs recents (Cranwell, 1980). Els homòlegs de  $C_{16}$ - $C_{33}$ , amb predomini senar a partir de  $C_{21}$  i màxim a  $C_{27}$  han estat trobats en sediments recents de llacs eutròfics (Cranwell *et al.*, 1987), i els alcanols de  $C_{17}$ ,  $C_{18}$  i  $C_{20}$  s'han descrit en els sediments recents d'un llac alcalí hipereutròfic (Grimalt *et al.*, 1991b). De las Heras (1989) va trobar els 2-alcanols de  $C_{16}$  a  $C_{33}$  en pissarres bituminoses i carbons.



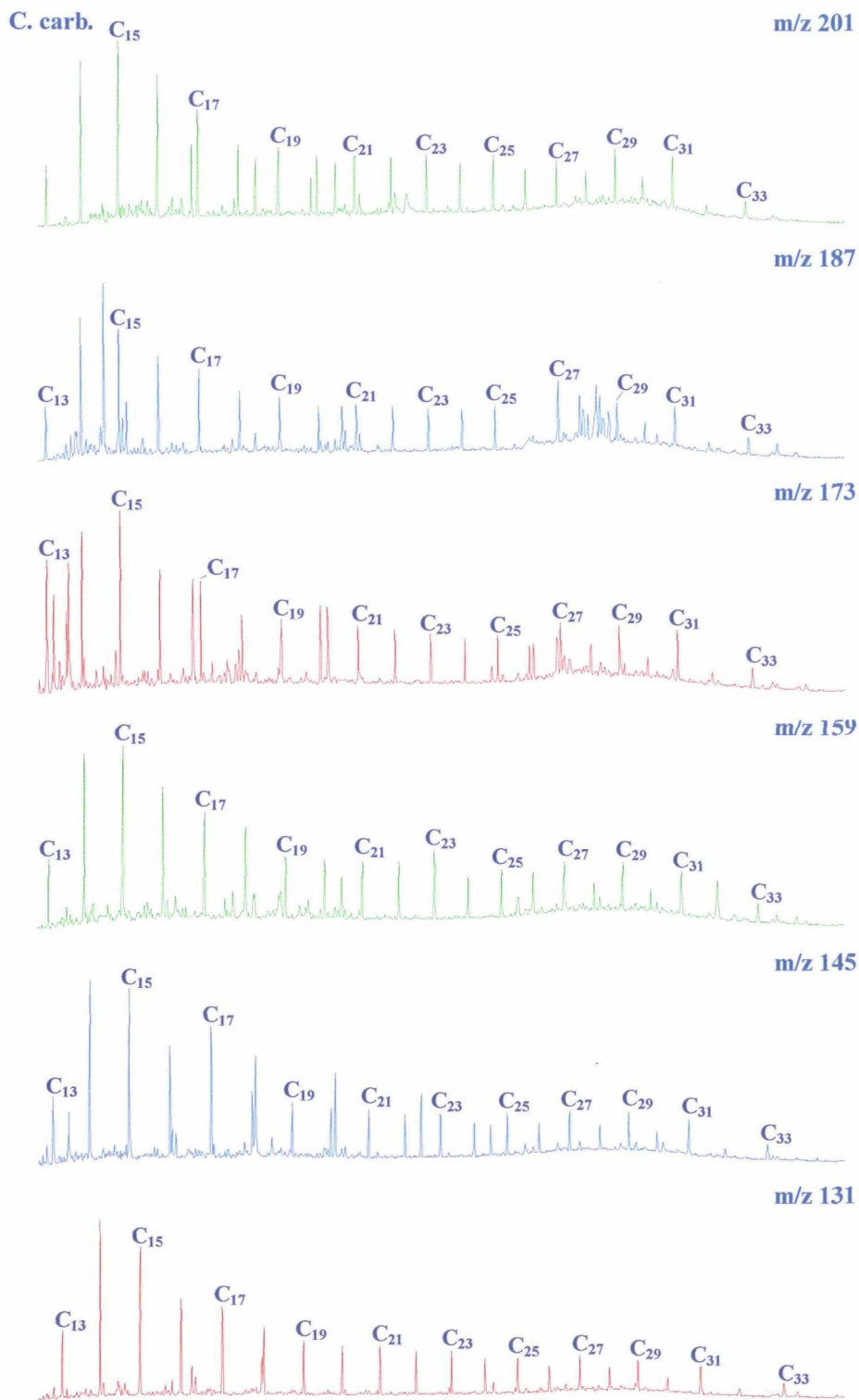
**Figura 6:** Fragmentogrames de masses dels 2-alcanols ( $m/z$  117) del **carbonat carbonós** i del **carbonat**. Els pics assenyalats amb el símbol  $C_n$  són els alcohols secundaris lineals d' $n$  àtoms de carboni i **I<sub>18</sub>** és l'alcohol isoprenoide 2,6,10,14-tetrametilpentadecan-2-ol.

## ALTRES ALCANOLS SECUNDARIS

La resta de distribucions d'alcohols secundaris (amb el grup hidroxil situat entre les posicions 3- i 13-) del **carbonat** s'assemblen molt a la dels 2-alcanols, tant en el rang com en la localització dels màxims. El perfil de les diferents sèries d'alcohols secundaris mostra un cert predomini senar a partir de l'homòleg  $C_{25}$  i el derivat més abundant es troba al voltant de l'alcohol de  $C_{27}$ .

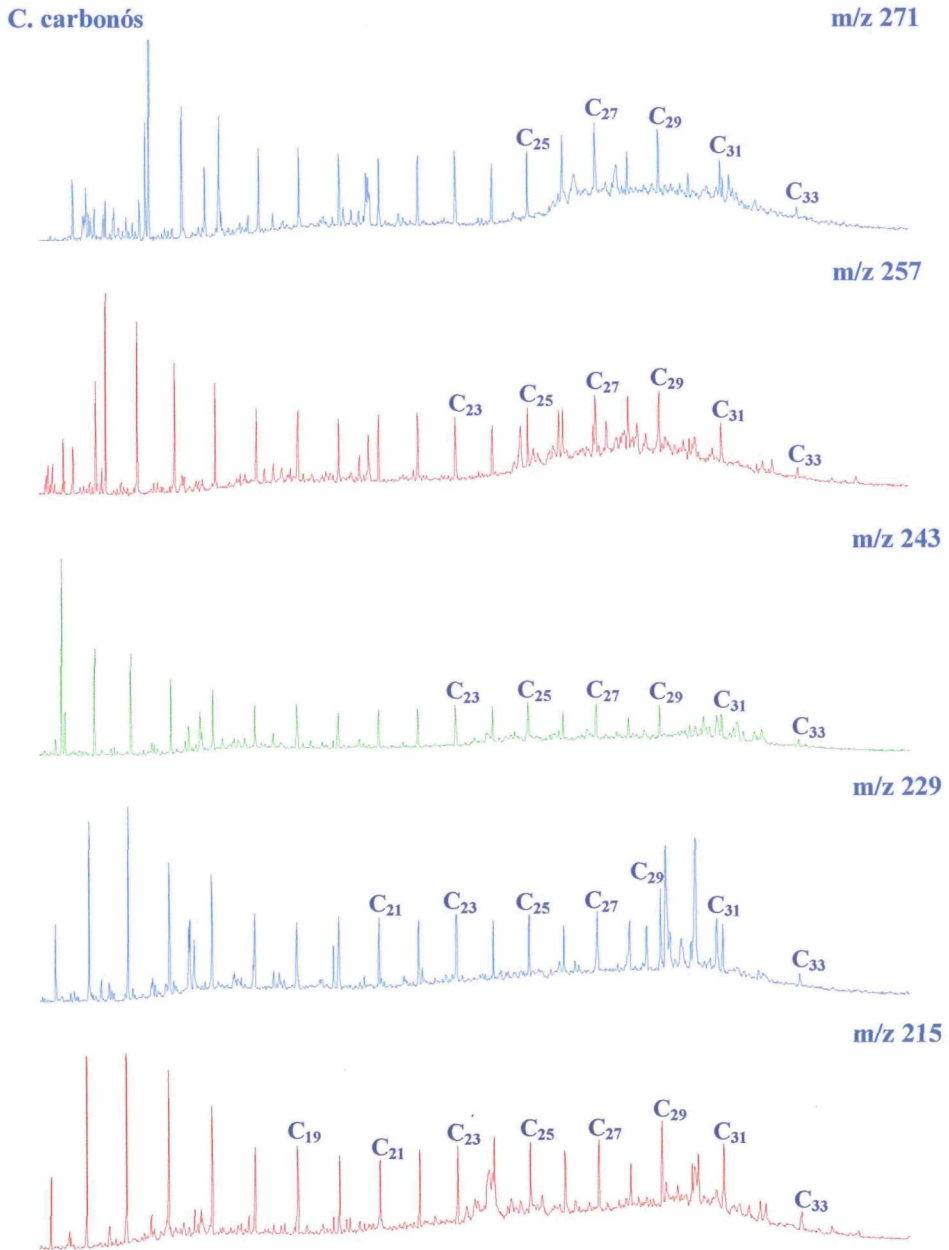
A diferència de la darrera mostra, en el **carbonat carbonós** (figura 7) s'observa que el perfil dels alcohols secundaris difereix dels 2-alcanols en la disposició del màxim, essent més abundants els alcohols de cadena curta  $C_{14}$ - $C_{15}$ . Aquests alcanols són menys abundants que els 1-alcanols i els 2-alcanols. L'analogia entre aquestes distribucions i la

dels 2-alcanols del **carbonat** suggereix un origen bacterià per oxidació dels alcans, mentre que en els del **carbonat carbonós** es poden atribuir a l'acció bacteriana sobre la matèria orgànica probablement d'origen autòcton.



**Figura 7:** Fragmentogrames de masses dels 3-alcanols (m/z 131), 4-alcanols (m/z 145), 5-alcanols (m/z 159), 6-alcanols (m/z 173), 7-alcanols (m/z 187) i 8-alcanols (m/z 201) del carbonat carbonós. Continua a la plana següent.





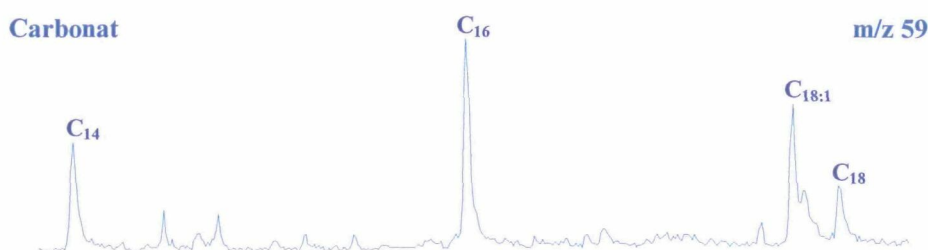
**Figura 7:** Fragmentogrames de masses dels 9-alcanols (m/z 215), 10-alcanols (m/z 229), 11-alcanols (m/z 243), 12-alcanols (m/z 257) i 13-alcanols (m/z 271) del **carbonat carbonós**.

La identificació d'aquestes sèries homòlogues d'alcoholis secundaris no té precedents en els materials geològics. Tan sols de las Heras (1989) va identificar les distribucions dels 1-, 2-, 3-, 4-, 5- i 6-alcanols de C<sub>16</sub>-C<sub>33</sub> en roques antigues d'origen lacustre. Els alcanols trobats en el **carbonat** es podrien haver format per l'oxidació bacteriana d'alcans en la columna òxica o bé en el mateix paleosòl (Allen *et al.*, 1971).

## 6.4.3.3 AMIDES

Pel que nosaltres sabem, és la primera vegada que es troben alcanamides en materials geològics. Les amides de  $C_{10}$  a  $C_{22}$  (figura 8) han estat identificades només en la mostra de **carbonat**. La distribució es caracteritza pel predomini dels homòlegs amb nombre parell d'àtoms de carboni i màxim a  $C_{16}$ . També s'hi ha trobat l'amida  $C_{18}$  amb una insaturació a la posició 9 o 11.

El perfil d'aquestes distribucions és molt semblant al trobat en la fracció àcida pels àcids carboxílics (figura 12), on també s'han identificat homòlegs d'aquests amb una insaturació a la posició 9 o 11.



**Figura 8:** Fragmentogrames de masses  $m/z$  59 de les amides del **carbonat**. Les alcanamides saturades s'indiquen amb el símbol  $C_n$  i les homòlogues insaturades es representen amb la simbologia  $C_{n:1}$ .

Fins ara, no es coneixen els precursors de les alcanamides. No obstant això, la semblança trobada amb les distribucions dels àcids suggereixen un origen comú, potser afavorit per la probable presència d'amoniac que es formà en les condicions alcalines de deposició en el paleoambient sedimentari original.

L'hexadecanamida ha estat identificada en els olis essencials de les algues marines de l'espècie *Enteromorpha* (Kajiwara *et al.*, 1992) i les alquilamides insaturades de  $C_{12}$  i  $C_{14}$  han estat aïllades en els pericarps del *Zanthoxylum bungeanum* (Xiong *et al.*, 1997).

No es pot descartar del tot que les amides trobades siguin un artefacte analític degut al medi alcalí d'hidròlisi, una altra possibilitat seria un origen natural semblant al descrit per Xiong *et al.* (1997), però també es podrien formar en les condicions alcalines de deposició en el paleoambient sedimentari.

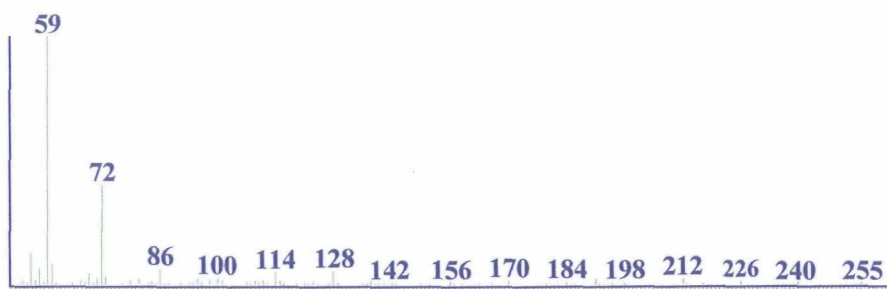
La tècnica RMN de  $^{15}N$  ha posat de manifest la presència d'abundants funcions amida en els algenans de la microalga d'aigua dolça *Scenedesmus quadricauda* (Derenne *et al.*, 1993). Els algenans es troben molt protegits dins l'estructura macromolecular del querogen, per aquest motiu es mostren resistents a la hidròlisi, tot i que les amides són molt sensibles al trencament hidrolític (March, 1992) i, per tant, facilita que aquestes puguin sobreviure al procés de fossilització (Derenne *et al.*, 1993).

Les amides tan sols s'han descrit en la formació d'alquilnitrils per piròlisi de querògens (Regtop *et al.*, 1982; Ingram *et al.*, 1983; Derenne *et al.*, 1993).

A la **figura 9** es pot observar l'espectre de masses de l'hexadecanamida (I).



L'espectre de masses de les amides es caracteritza pel pic base  $m/z$  59 (transposició de McLafferty del grup carbonil), el fragment  $m/z$  72, per trencament en  $\gamma$ , respecte del grup carbonil, i el fragment  $[M-15]^+$ , per pèrdua de metil (McLafferty i Turcek, 1993).



**Figura 9:** Espectre de masses de l'hexadecanamida identificada en la sisena fracció del carbonat.

#### 6.4.3.4 QUARTA FRACCIÓ

Els fragmentogrames de masses de la quarta fracció es caracteritzen per una barreja complexa de compostos que coelueixen, entre d'altres, destaquen diferents sèries homòlogues d'alcanones i d'esters metílics dels àcids carboxílics.

##### 6.4.3.4.1 ALCANONES

##### 2-ALCANONES

Les distribucions de les metilcetones ( $m/z$  58) es troben representades en la **figura 10 (carbonat)** i en la **figura 11 (carbonat carbonós)**.

Les cetones lineals són poc abundants, principalment a la mostra de **carbonat carbonós**, on pràcticament són inapreciables. Les 2-alcanones del **carbonat** es caracteritzen per una distribució de  $C_{12}$  a  $C_{32}$ , amb predomini parell entre  $C_{26}$ - $C_{28}$  i màxims entorn de  $C_{14}$ - $C_{18}$  i a  $C_{28}$ . Els homòlegs més abundants són els de cadena curta. A la mostra de **carbonat carbonós** s'observa el mateix rang, amb predomini senar entre  $C_{21}$ - $C_{33}$  i màxims a  $C_{14}$  i entre  $C_{23}$ - $C_{25}$ , predominant les alcanones de cadena curta, com en el cas del **carbonat**.

Cal destacar la semblança entre les distribucions de les 2-alcanones i dels 2-alcanols en la **mostra de carbonat**. Aquest fet suggereix un origen comú per a tots dos per oxidació dels  $n$ -alcans en el sòl (Volkman *et al.*, 1983). Així mateix, el caràcter bimodal de la distribució de les 2-alcanones apunta a una barreja d'aports autòctons i al·lòctons. Els més abundants serien d'origen autòcton, provinents d'algues i bacteris, fonamentalment.

La formació de les metilcetones es pot relacionar amb l'acció oxidant dels microorganismes sobre la posició  $\beta$  dels alcans (Arpino *et al.*, 1970; Allen *et al.*, 1971; Brassell, 1980; Volkman *et al.*, 1983; Albaigés *et al.*, 1984a; Cranwell *et al.*, 1987; Lehtonen i Ketola, 1990; Rieley *et al.*, 1991; de las Heras *et al.*, 1993; Jaffé *et al.*, 1993, 1996a). Aquest procés pot es pot donar a la mateixa columna d'aigua, quan les distribucions d'alcans i cetones és paral·lela en el predomini parell-senar (Brassell, 1980) o bé en el sòl quan les distribucions no són paral·leles (Volkman *et al.*, 1983). En aquest sentit, les metilcetones amb menys de 24 àtoms de carboni i predomini parell probablement deriven de l'oxidació bacteriana dels alcans parells (Grimalt i Albaigés, 1987). Les 2-alcanones de menys de 24 àtoms de carboni i predomini senar probablement provenen de la degradació dels alcans d'origen algal en la columna d'aigua òxica. Així mateix, les distribucions de les metilcetones sense predomini parell/senar i que mostren un paral·lelisme amb les distribucions dels alcans, s'originen per retreballament bacterià (Grimalt *et al.*, 1988).

Les metilcetones amb una longitud de cadena superior als 24 àtoms de carboni, amb predomini senar i paral·leles a les distribucions dels alcans procedents de plantes superiors d'origen terrestre (Morrison i Bick, 1966) o fitoplàncton (Gelpi *et al.*, 1970), probablement es puguin formar per oxidació bacteriana dels alcans en posició  $\beta$  (Kester i Foster, 1963; Allen *et al.*, 1971). Aquesta relació s'ha observat en pissarres bituminoses (Chicarelli *et al.*, 1984) i en sediments lacustres recents (Cranwell *et al.*, 1987). Un mecanisme alternatiu postula que les cetones es poden formar per descarboxilació dels  $\beta$ -cetoàcids procedents d'aports terrestres (Morrison i Bick, 1966; Arpino *et al.*, 1970; Dastillung *et al.*, 1980a; Cranwell, 1981; ten Haven *et al.*, 1989). En canvi, per a les

cetones alifàtiques d'origen hidrotermal s'ha proposat un altre mecanisme, aquest requereix de la formació d'olefines, que per hidratació i posterior deshidrogenació generarien les cetones (Leif i Simoneit, 1995).

Finalment, l'origen podria ser no bacterià, ja que les cetones de  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ , i  $C_{31}$  també s'han identificat en les ceres epicuticulars de l'espàrrec *Asparagus officinalis* (Scora *et al.*, 1986) i homòlegs superiors a  $C_{36}$  en coccolitofòrids (de Leeuw *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1980a).

En general, a les mostres geològiques es troben mesclades d'homòlegs amb predomini senar i amb el màxim localitzat entre el  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  i  $C_{31}$ . Pel que fa als aerosols, quan els homòlegs més abundants contenen més de vint-i-cinc àtoms de carboni i el predomini és senar, se li assigna un origen vegetal. En canvi, quan els majoritaris són els homòlegs de longitud de cadena inferior a  $C_{25}$  i sense predomini, es diu que procedeixen de fonts antropogèniques (Leif i Simoneit, 1995). Les cetones alifàtiques sense predomini parell/senar han estat descrites recentment en mostres sedimentàries (George i Jardine, 1994).

Les cetones identificades en mostres geològiques es caracteritzen per presentar el grup carbonil en diferents posicions de la cadena hidrocarbonada, però la posició 2 és la més freqüent. Les metilcetones s'aïllaren per primera vegada a una torba (Morrison i Bick, 1966), després s'han identificat en sediments de diferent naturalesa (Dastillung, 1976; Cranwell, 1977, 1981, 1985; Brassell, 1980; Dastillung *et al.*, 1980a; Johns *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1981, 1983; Cardoso i Chicarelli, 1983; Albaigés *et al.*, 1984a; Cranwell *et al.*, 1987; Prah i Pinto, 1987; de las Heras, 1989; Grimalt i Albaigés, 1990; Lehtonen i Ketola, 1990; Rieley *et al.*, 1991; George i Jardine, 1994; Logan i Eglinton, 1994; Leif i Simoneit, 1995; Schouten, 1995; Jaffé *et al.*, 1996a; Hernandez i Jaffé, 1997; Wang i Rullkötter, 1997; Wilkes *et al.*, 1997) i en aerosols (Simoneit, 1985; Simoneit *et al.*, 1986, 1991).

## ALTRES ALCANONES

El **carbonat** mostra distribucions de metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- i hexilalcanones (**figura 10**), en canvi, a la mostra de **carbonat carbonós** (**figura 11**), la sèrie només arriba fins a les butilalcanones. A mesura que el grup carbonil es situa en posicions més interiors a la cadena hidrocarbonada, les distribucions es van fent menys abundants.

Les 3-, 4-, 5-, 6-, 7- i 8-alcanones amb predomini senar, parell o sense predomini es poden haver format per l'oxidació subterminal dels alcans prèviament sintetitzats per microorganismes presents al sòl o a la columna d'aigua (Allen *et al.*, 1971).

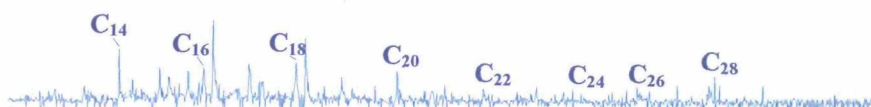
La semblança entre les distribucions de les alcanones i dels alcanols secundaris en les dues mostres suggereix un origen comú per a tots dos per oxidació dels *n*-alcans. Els aports més abundants serien d'origen autòcton, provinents d'algues i bacteris, fonamentalment.

Carbonat

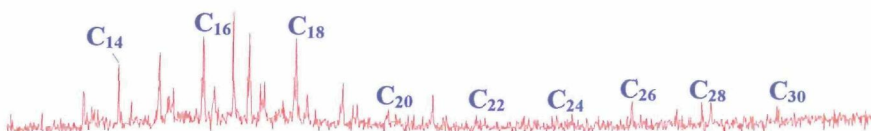
m/z 128



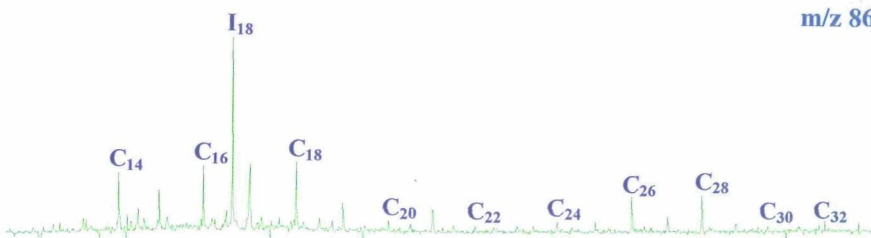
m/z 114



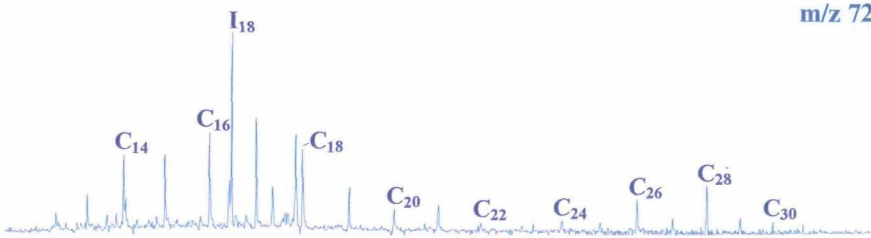
m/z 100



m/z 86



m/z 72



m/z 58

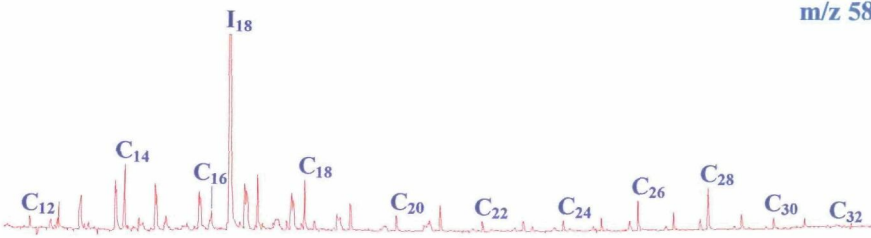
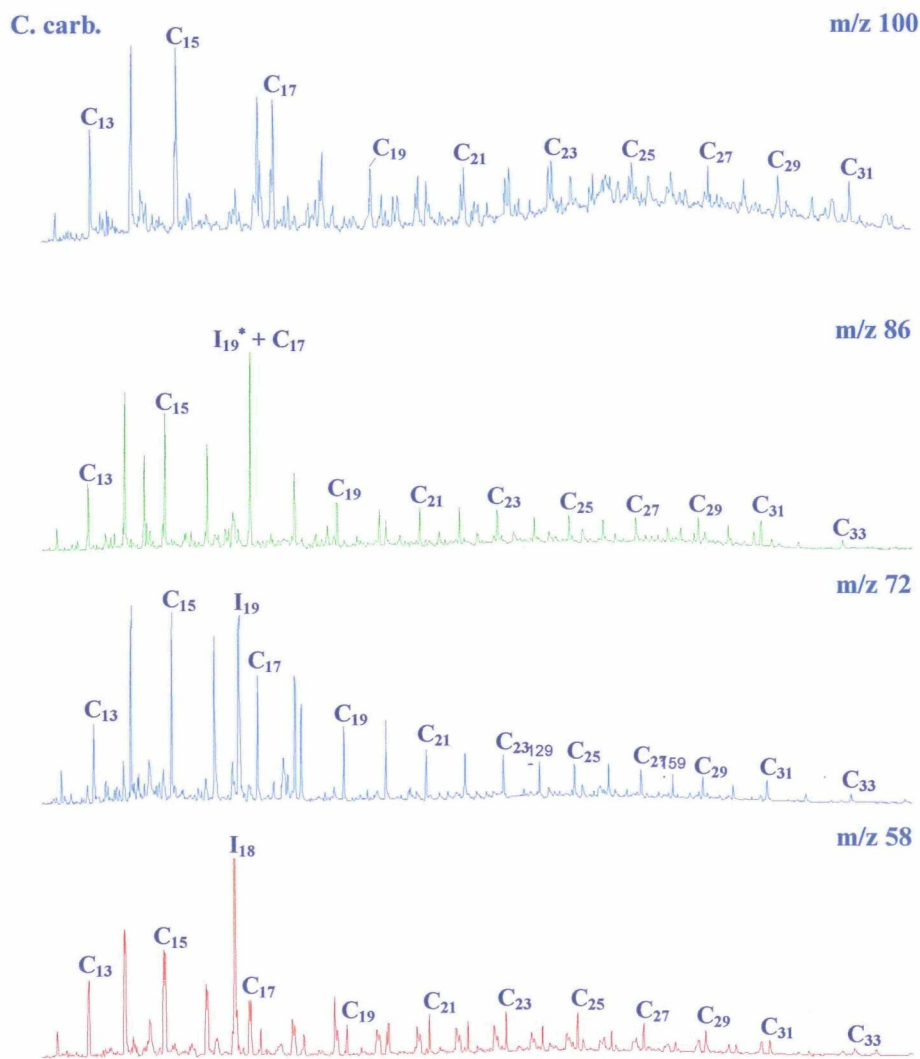


Figura 10: Fragmentogrames de masses m/z 58, m/z 72, m/z 86, m/z 100, m/z 114 i m/z 128, corresponents a les metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- i hexilcetones del carbonat. I<sub>18</sub> és la cetona isoprenoide 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona.



**Figura 11:** Fragmentogrames de masses  $m/z$  58,  $m/z$  72,  $m/z$  86 i  $m/z$  100 corresponents a les metil-, etil-, propil- i butilcetones del **carbonat carbonós**. Cal destacar la presència de les cetones d'estructura isoprenoide: 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona (**I<sub>18</sub>**), 2,6,10,14-tetrametilpenta- decan-7-ona (**I<sub>19</sub>**) i 2,6,10,14-tetrametilpentadecan-3-ona (**I<sub>19</sub>\***).

La major presència d'alcanones en el **carbonat** indica una contribució més important dels bacteris degut a les condicions redox que van definir el medi deposicional i que eren ben diferents, molt probablement més òxiques, a les que hi havia a la mostra de **carbonat carbonós**.

Distribucions semblants a les de Mequinensa es van trobar en roques antigues d'origen lacustre (de las Heras, 1989). Aquestes comprenen els homòlegs de predomini senar de 17 a 31 àtoms de carboni.