

**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

## CETONES ISOPRENOIDES

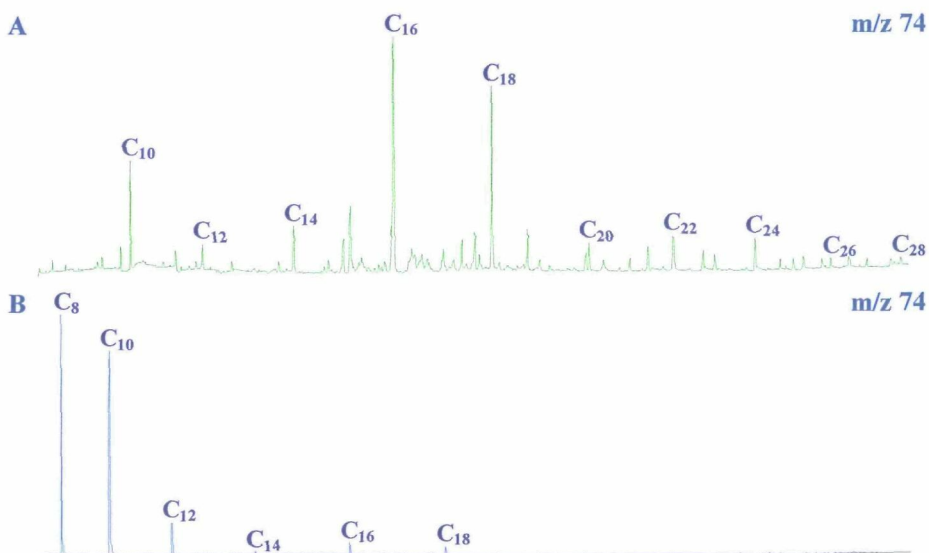
L'alcanona que més abunda tant en el **carbonat** com en la de **carbonat carbonós** és la cetona isoprenoide 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona, com es pot observar en les **figures 10 i 11**. També s'han identificat en el **carbonat carbonós** les cetones 2,6,10,14-tetrametil pentadecan-7-ona i 2,6,10,14-tetrametilpentadecan-3-ona.

La presència de la cetona **I<sub>18</sub>** s'associa amb els productes de degradació del fitol, la cadena lateral de la clorofil·la a (Ikan *et al.*, 1973; Cranwell *et al.*, 1987; Rontani i Acquaviva, 1993; Grasset i Amblès, 1998), a l'acció fotoquímica sobre la clorofil·la (Rontani, 1995). No s'ha d'excloure que sigui un artefacte generat a partir del fitol durant el procés de saponificació dels extrems (ten Haven *et al.*, 1987a; Rontani *et al.*, 1992).

Les cetones **I<sub>19</sub>** i **I<sub>19</sub>\*** no han estat mai descrites en una mostra geològica, podrien provenir del fitenol dels arqueobacteris d'ambients hipersalins.

### 6.4.3.4.2 ESTERS METÍLICS LINEALS

Els esters metílics dels àcids carboxílics ( $m/z$  74) s'han trobat a la quarta fracció de totes dues mostres (**figura 12**). Les distribucions d'aquests es caracteritzen per mostrar uns perfils de predomini clarament parell, dominats pels àcids de cadena curta, entre **C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>** i màxim a l'octanoat de metil en la mostra de **carbonat** i de **C<sub>10</sub>-C<sub>28</sub>**, amb màxim a l'hexadecanoat de metil en el **carbonat carbonós**. És el primer cop que es descriu el predomini dels àcids carboxílics de cadena tan curta en mostres geològiques. Per aquest motiu no se'ls pot assignar un origen específic. En canvi, el predomini de l'homòleg **C<sub>16</sub>** en el **carbonat carbonós** suggereix un origen bacterià.



**Figura 12:** Distribució dels esters metílics dels àcids carboxílics lineals  $m/z$  74 identificats en la quarta fracció del **carbonat carbonós** (A) i del **carbonat** (B).

Malgrat l'origen incert dels àcids carboxílics de cadena curta, els aldehids insaturats de C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> han estat descrits en les algues diatomees *Fragilaria* sp. i *Melosira varians* (Wendel i Jüttner, 1996). Per la qual cosa, no s'hauria d'excloure un possible origen algal per aquests àcids, per oxidació dels aldehids de cadena curta.

El marcat predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell sobre els senars és un reflex de la immaduresa d'aquestes mostres (Barakat i Rullkötter, 1995).

La significativa presència de derivats metilats d'àcids carboxílics lliures en els extrems suggereix que s'ha produït un important trencament hidrolític dels lípids procedents dels aportats, per exemple, de les membranes cel·lulars, ja que les quantitats d'àcids lliures procedents de les plantes superiors, de les algues i els bacteris no justifica les importants quantitats trobades a les mostres (Barakat i Rullkötter, 1995).

El predomini dels homòlegs cadena curta (<C<sub>20</sub>) s'origina principalment a partir d'organismes aquàtics, com les algues o els bacteris (Matsuda i Koyama, 1977; Volkman *et al.*, 1980b; Cranwell, 1982; Saliot *et al.*, 1982; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Meyers *et al.*, 1984; Kawamura *et al.*, 1987; Wakeham i Lee, 1989; Reemtsma *et al.*, 1990; Rieley *et al.*, 1991; Reemtsma i Ittekkot, 1992; Meyers i Ishiwatari, 1993; Volkman *et al.*, 1993), fongs (Juzlová *et al.*, 1996) i en algunes plantes superiors (Eglinton i Hunneman, 1968; Hunneman i Eglinton, 1972; Jamieson i Reid, 1972; Matsuda i Koyama, 1977; Quirk, 1978; Rieley *et al.*, 1991; Killops i Frewin, 1994; Dembitsky i Rezanka, 1996).

Els àcids carboxílics de cadena lineal han estat identificats en mostres geològiques de diferents orígens (Eglinton *et al.*, 1968a; de las Heras, 1989; Logan i Eglinton, 1994; Otto *et al.*, 1994; Barakat i Rullkötter, 1995; Logan *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Bosch *et al.*, 1997; Meyer *et al.*, 1997; Pulchan *et al.*, 1997; Wilkes *et al.*, 1997; Barakat i Rullkötter, 1998; Ficken *et al.*, 1998) i en mostres recents (Cranwell, 1977, 1984; Grimalt *et al.*, 1991b; Meyers i Ishiwatari, 1993; Ho i Meyers, 1994; Jaffé *et al.*, 1995, 1996a,b; Colombo *et al.*, 1996; Rogerson i Johns, 1996; Colombo *et al.*, 1997; Fisher *et al.*, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a,b,c; Prartono i Wolff, 1998), entre molts altres articles.

#### 6.4.3.4.3 ESTERS METÍLICS ISOPRENOIDES

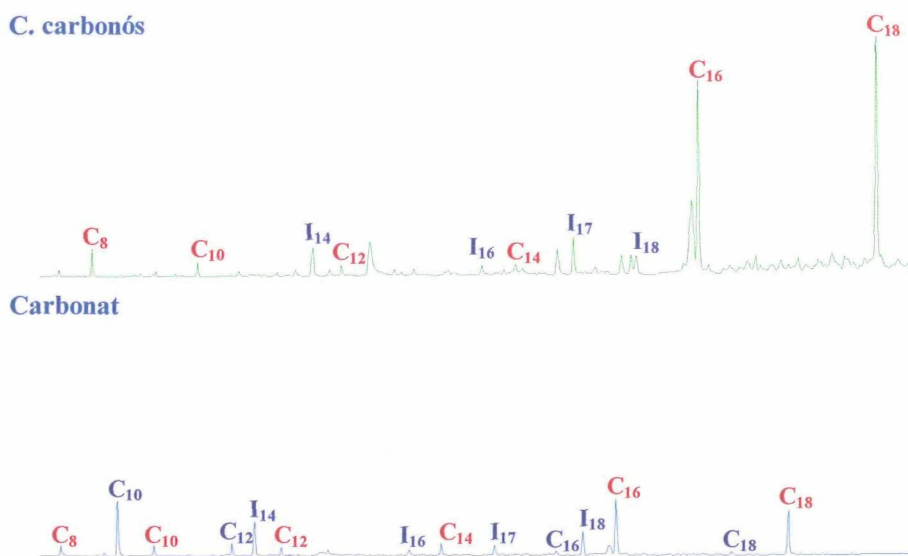
També cal indicar la identificació de petites quantitats d'àcid fitanoic (àcid 3,7,11,15-tetrametilhexadecanoic) en les mostres de Mequinensa (**figura 13**). Aquest compost podria derivar del radical fitil de les clorofil·les i, per tant, estaria relacionat amb algues, cianobacteris o bacteris porpra de sofre (Russell *et al.*, 1997). No obstant això, s'ha pogut comprovar que aquest compost és minoritari en cultius d'algues (Chuecas i Riley, 1969), de cianobacteris (Piorreck *et al.*, 1984) o de bacteris porpra de sofre (Grimalt *et al.*, 1992). Recentment, s'ha comprovat que l'àcid fitanoic es troba en quantitats significatives en les esponges marines *Agelas oroides* i *Astrosclera willeyana* (Thiel *et al.*, 1999), mentre que és minoritari en ambients deposicionals recents (Grimalt i Albaigés, 1990; Berdié *et al.*, 1995), fins i tot en ambients molt productius (Grimalt *et al.*, 1992). La qual cosa fa pensar que la major abundància en sediments s'atribueixi a un origen postdeposicional (Russell *et al.*, 1997).

El mecanisme de formació en sediments de l'àcid fitanoic a partir del fitol és desconegut. S'han proposat diferents mecanismes que intenten donar una explicació a la formació d'aquest àcid tant en sediments recents com antics. El primer mecanisme suposa que aquesta transformació transcorre a través del dihidrofitol (Ikan *et al.*, 1975), el segon mecanisme proposa que la formació de l'àcid es dona a través del fitenal i de l'àcid fitènic (Boon *et al.*, 1975; Didyk *et al.*, 1978) i finalment, el tercer mecanisme consisteix en la isomerització per catàlisi àcida del fitol a fitanal i posterior oxidació d'aquest per formar l'àcid fitanoic (Rontani i Grossi, 1995).

L'àcid fitanoic ha estat descrit en sediments lacustres recents (Rowland i Maxwell, 1990; Berdié *et al.*, 1995; Prariono i Wolff, 1998), en sediments deltaics (Grimalt i Albaigés, 1990) i en mostres antigues d'origen marí (Teixidor *et al.*, 1993; Russell *et al.*, 1997).

#### 6.4.3.4.4 ESTERS ETÍLICS DELS ÀCIDS CARBOXÍLICS

El fragmentograma de masses dels esters etílics dels àcids carboxílics es mostra a la **figura 13**. La distribució d'aquests compostos es caracteritza per la presència dels homòlegs de longitud de cadena parell entre C<sub>12</sub> i C<sub>18</sub>. El màxim de la distribució correspon al derivat de divuit àtoms de carboni (**carbonat carbonós**) i entre C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> (**carbonat**).



**Figura 13:** Fragmentogrames de masses dels esters etílics dels àcids carboxílics ( $m/z$  88). Aquests compostos estan representats amb el símbol C<sub>n</sub> i els homòlegs lineals metilats amb el símbol C<sub>n</sub>. Els pics marcats amb I<sub>n</sub> són esters metílics d'àcids carboxílics d'estructura isoprenoide: 2,6,10-trimetilundecanoat de metil (I<sub>14</sub>), 4,8,12-trimetildecanoat de metil (I<sub>16</sub>), 5,9,13-trimetiltetradecanoat de metil (I<sub>17</sub>) i 2,6,10,14-tetrametilpentadecanoat de metil (I<sub>18</sub>).

Pel que nosaltres sabem, aquests compostos mai no han estat descrits en mostres d'origen geològic, per tant, seria la primera vegada que aquests esters etílics es troben en sediments antics. Els precursors d'aquests esters no han estat identificats, no obstant això, els homòlegs  $C_4$  i  $C_5$  han estat descrits en sistemes fluvials. L'origen d'aquests esters s'atribueix a l'acció dels bacteris anaerobis sobre àcids grassos de cadena llarga i aminoàcids (Jüttner, 1992). Per tant, no s'hauria d'excloure un possible origen bacterià pels derivats identificats en les mostres de Mequinensa.

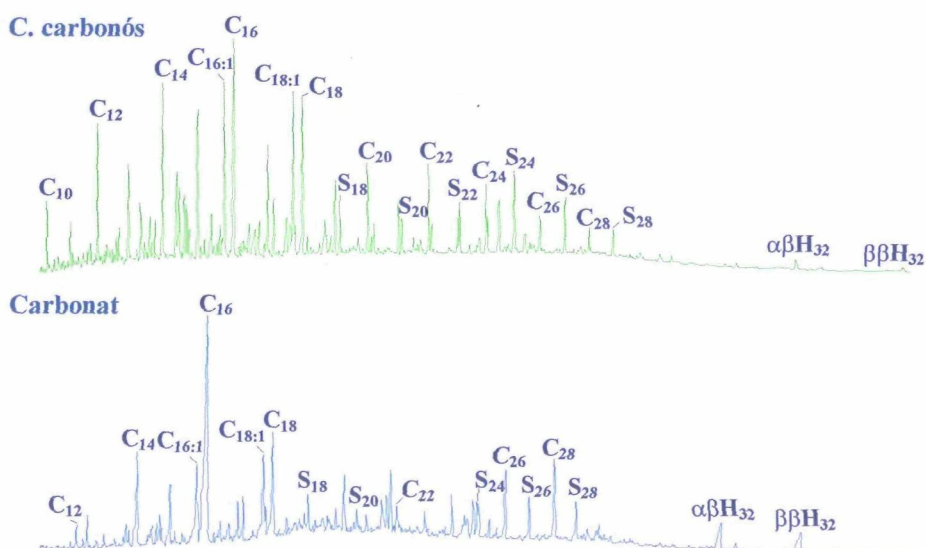
#### 6.4.3.4.5 ESTERS ISOPROPÍLICS

L'últim grup de compostos identificat a la quarta fracció és el format pels esters isopropílics dels àcids carboxílics de  $C_{14}$  i  $C_{16}$  àtoms de carboni. Aquests es presenten tant en el **carbonat** com en la de **carbonat carbonós**. Pel que nosaltres podem saber, els esters isopropílics tampoc han estat descrits en cap organisme biològic. La presència dels esters de cadena curta podria ser indicatiu d'un origen bacterià, donat que els derivats etílics dels àcids butanoic i pentanoic trobats en rius se'ls ha assignat un origen biogènic (Jüttner, 1992).

#### 6.4.3.5 FRACCIÓ ÀCIDA

##### 6.4.3.5.1 ESTERS METÍLICS D'ÀCIDS CARBOXÍLICS LINEALS

Els cromatogrames de masses de la fracció àcida es presenten a la **figura 14**. Aquests es caracteritzen per la gran quantitat de compostos que s'hi troben.



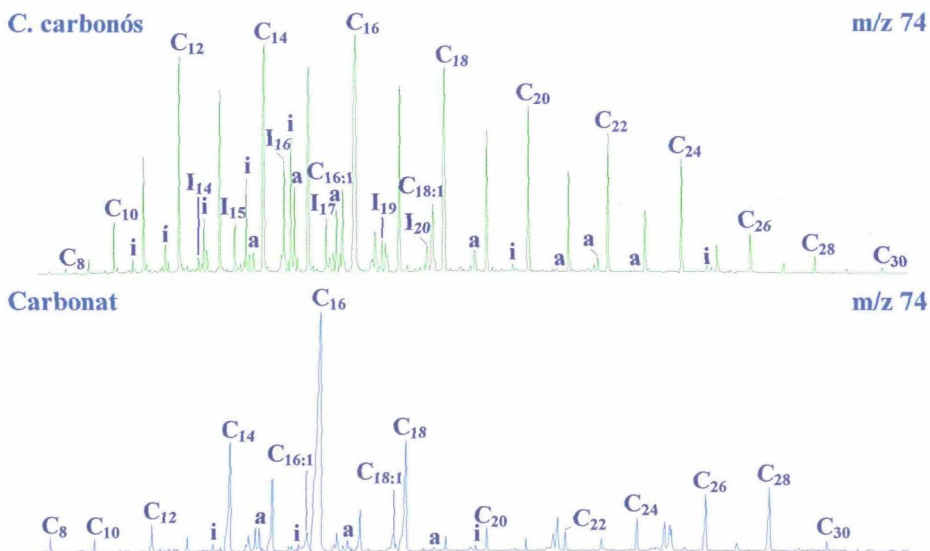
**Figura 14:** Fragmentogrames de masses de la fracció àcida del **carbonat carbonós** i del **carbonat**. En destaquen els esters metílics dels àcids carboxílics saturats  $C_n$  i insaturats  $C_{n:1}$ , així com també els homòlegs sililats  $S_n$ . També es poden observar els esters metílics dels àcids hopanoics de 32 àtoms de carboni ( $\alpha\beta H_{32}$  i  $\beta\beta H_{32}$ ).

A la **figura 15** es recullen els fragmentogrames de masses  $m/z$  74 de les dues mostres. El **carbonat** està format per una distribució bimodal de  $C_{12}$  a  $C_{30}$ , el predomini és clarament parell i els màxims es troben a  $C_{16}$  i  $C_{28}$ . L'homòleg més abundant té setze àtoms de carboni

La mostra de **carbonat carbonós** es caracteritza per una distribució modal de  $C_{10}$  a  $C_{30}$ , de predomini parell entre  $C_{12}$ - $C_{30}$  i el màxim es localitza entre els homòlegs de  $C_{14}$ - $C_{16}$ .

El perfil del fragmentograma de masses del **carbonat** indica que la matèria orgànica prové d'una barreja d'aports autòctons i al·lòctons, essent els primers els més importants, com també succeeix en la mostra de **carbonat carbonós**. L'origen d'aquests compostos probablement sigui bacterià i algal, donat que els àcids més abundants són els de cadena curta.

Els aports minoritaris provenen d'algues i de plantes terrestres (Eglinton i Hamilton, 1967; Ishiwatari i Hanya, 1973; Cranwell, 1974; Tulloch, 1976; Hatcher *et al.*, 1982; Robinson *et al.*, 1984a; Nip *et al.*, 1986; Meyers i Ishiwatari, 1993; Largeau i de Leeuw, 1995) o de bacteris (Rogerson i Johns, 1996).



**Figura 15:** Fragmentogrames de masses dels esters metílics dels àcids carboxílics ( $m/z$  74) del **carbonat carbonós** i del **carbonat**. Els esters lineals, els insaturats i els d'estructura isoprenoide es representen amb els símbols  $C_n$ ,  $C_{n-1}$  i  $I_n$ , respectivament. Els àcids esterificats ramificats *iso-* i *anteiso-* s'indiquen amb les inicials *i* i *a*, respectivament. Els esters d'estructura isoprenoide són: el 2,6,10-trimetilundecanoat de metil ( $I_{14}$ ), el 3,7,11-trimetildodecanoat de metil ( $I_{15}$ ), el 4,8,12-trimetiltridecanoat de metil ( $I_{16}$ ), el 5,9,13-trimetiltetradecanoat de metil ( $I_{17}$ ), el 2,6,10,14-tetrametilpentadecanoat de metil (**àcid pristanic**,  $I_{19}$ ) i el 3,7,11,15-tetrametil hexadecanoat de metil (**àcid fitanoic**,  $I_{20}$ ).

La distribució trobada a la mostra de **carbonat carbonós** és pròpia de sediments lacustres de llacs productius (Cranwell *et al.*, 1987) en els quals, els organismes aquàtics constitueixen la

font més important de la matèria orgànica (Volkman *et al.*, 1980b; Cranwell, 1982; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Rieley *et al.*, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993). Però, recentment, també s'han trobat en plantes superiors (Hunneman i Eglinton, 1972; Quirk, 1978; Hietala *et al.*, 1995; Dembitsky i Rezanka, 1996).

El marcat predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell sobre els senars és un indicatiu de la immaduresa d'aquestes mostres (Barakat i Rullkötter, 1995).

Els àcids carboxílics de cadena lineal han estat identificats en mostres geològiques antigues de diferents orígens (Eglinton *et al.*, 1968a; de las Heras, 1989; Logan i Eglinton, 1994; Otto *et al.*, 1994; Barakat i Rullkötter, 1995; Logan *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Bosch *et al.*, 1997; Meyer *et al.*, 1997; Pulchan *et al.*, 1997; Wilkes *et al.*, 1997; Ficken *et al.*, 1998) i recents (Cranwell, 1977, 1984; Grimalt *et al.*, 1991b; Pu i Jinggui, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993; Ho i Meyers, 1994; Jaffé *et al.*, 1995, 1996a,b; Colombo *et al.*, 1996, 1997; Rogerson i Johns, 1996; Fisher *et al.*, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a,b,c; Prartono i Wolff, 1998), entre moltes altres referències.

#### 6.4.3.5.2 ESTERS METÍLICS D'ÀCIDS CARBOXÍLICS RAMIFICATS

##### ESTERS METÍLICS D'ISO-/ANTEISO-ÀCIDS

Els derivats *iso*- i *anteiso*- de C<sub>15</sub> a C<sub>21</sub> es presenten en quantitats significatives a totes les mostres (**figura 15**). Aquests presenten una distribució modal, dominada pels homòlegs senars amb màxim a l'àcid de C<sub>15</sub>. La presència de quantitats relativament importants d'*iso*- i *anteiso*-àcids, especialment, els homòlegs C<sub>15</sub> reflecteix la contribució d'eubacteris (Brooks *et al.*, 1977), donat que molts d'ells s'han trobat en eubacteris grampositius (Teixidor, 1996) i gramnegatius (Fang i Barcelona, 1998). D'aquests últims en destaquen els bacteris anaeròbics, com és el cas dels bacteris sulfato-reductors incloent *Desulfovibrio* spp. (Fang i Barcelona, 1998). No obstant això, sembla ser que aquests àcids ramificats no són indicadors específics de bacteris anaeròbics o aeròbics (Fang i Barcelona, 1998).

També han estat descrits en altres organismes, com els mol·luscs, els fongs (Juzlová *et al.*, 1996), el fitoplàncton marí (Thiel *et al.*, 1999) i les plantes superiors (Shepherd *et al.*, 1995; Wolff *et al.*, 1997).

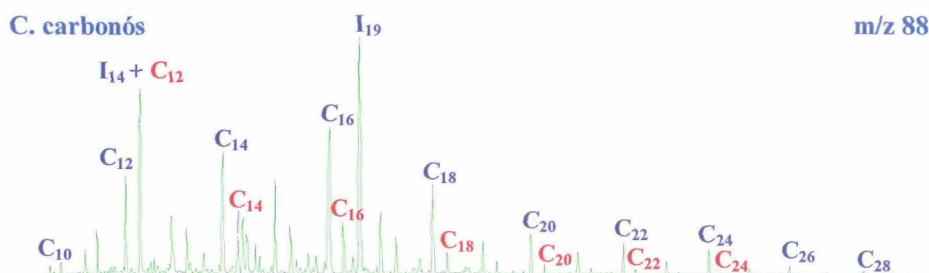
Alguns *iso*- àcids han estat trobats en sediments lacustres recents (Cranwell, 1978, 1984; Yruela *et al.*, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b, 1992; Canuel i Martens, 1993; Rogerson i Johns, 1995; Jaffé *et al.*, 1996a; Prartono i Wolff, 1998) i en materials geològics antics (Eglinton *et al.*, 1968a; de las Heras, 1989; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998). Resultats semblants han estat obtinguts en sediments recents d'origen marí (Cooper i Blumer, 1968; Gillan i Sandstrom, 1985; Grimalt i Albaigés, 1990; Canuel i Martens, 1993; Johns *et al.*, 1994; Jeng i Chen, 1995; Madureira *et al.*, 1995; Colombo *et al.*, 1996, 1997; Rogerson i Johns, 1996) i també en roques antigues d'origen marí (Russell *et al.*, 1997) i en salines (Teixidor, 1996).

6.4.3.5.3 ESTERS METÍLICS DELS  $\alpha$  METILÀCIDS

Els àcids amb un metil situat en la posició 2 han estat identificats en la mostra de **carbonat carbonós**. L'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza per un pic base  $m/z$  88, que es forma per transposició de McLafferty i correspon al fragment iònic  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3]^+$ . És justament el fragment  $m/z$  88 el que permet de destacar la sèrie homòloga d'aquests àcids en la **figura 16**. La distribució d'aquest grup de compostos comprèn els derivats metílics dels àcids de  $\text{C}_{14}$  a  $\text{C}_{29}$ , amb predomini parell entre  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{16}$  i el màxim es troba entre  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{17}$ .

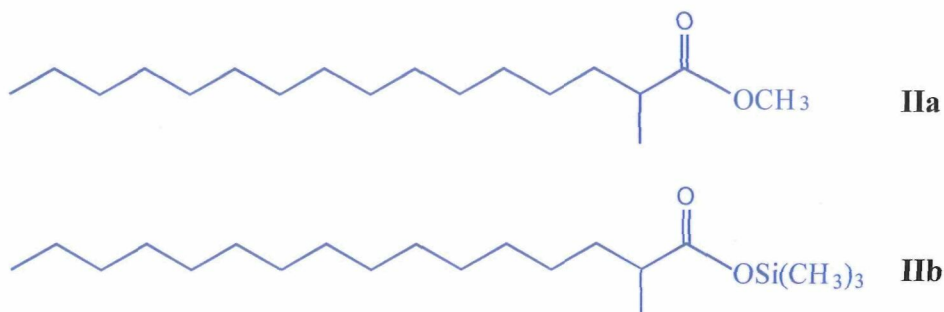
Els  $\alpha$  metil àcids han estat identificats fonamentalment en bacteris (Perry *et al.*, 1979; Volkman *et al.*, 1980b), com és el cas del *Mycobacterium kansasii* (Julak *et al.*, 1980).

Els àcids  $\alpha$  metil substituïts de  $\text{C}_{16}$  a  $\text{C}_{20}$  han estat descrits en sediments recents d'origen lacustre (Grimalt *et al.*, 1991b).



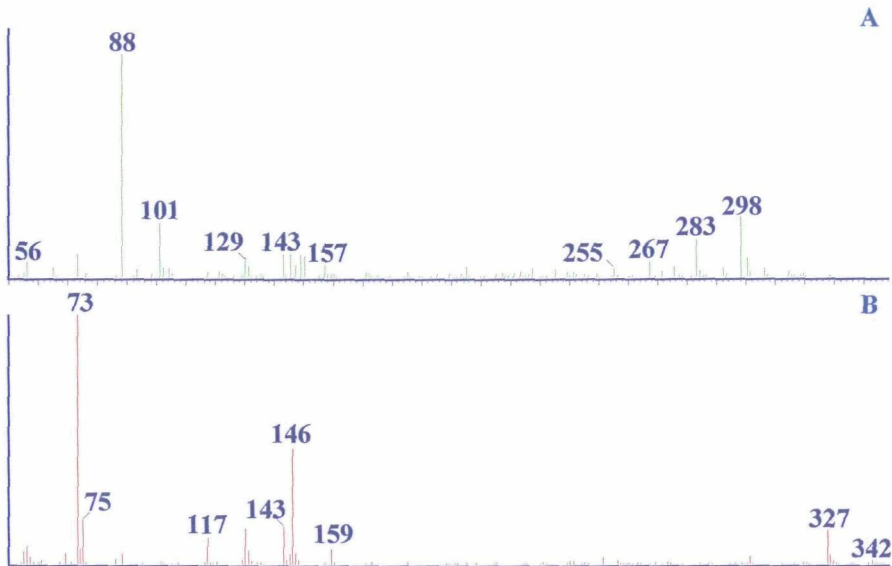
**Figura 16:** Fragmentograma de masses dels esters metílics dels àcids 2-metilcarboxílics ( $m/z$  88) del **carbonat carbonós**. Aquest grup de compostos es representen amb el símbol  $\text{C}_n$ , on  $n$  és el nombre d'àtoms de carboni de la cadena lineal. Els esters dels àcids carboxílics lineals s'indiquen amb les inicials  $\text{C}_n$ .  $\text{I}_{14}$  i  $\text{I}_{19}$  són el 2,6,10-trimetilundecanoat de metil i el 2,6,10,14-tetrametil pentadecanoat de metil (**àcid pristanoic**), respectivament.

A la **figura 17** s'il·lustren els espectres de masses del 2-metilhexadecanoat de metil (**IIa**) i del 2-metilhexadecanoat de trimetilsilil (**IIb**).





L'espectre de masses del 2-metilhexadecanoat de trimetilsilil es caracteritza pel pic base  $m/z$  73  $[(CH_3)_3Si]^+$ , els fragments de baixa intensitat  $m/z$  75  $[(CH_3)_2SiOH]^+$  i  $m/z$  117  $[(CH_3)_2SiOCH_2-CH_2]^+$ , el fragment parell  $m/z$  146 de la transposició de McLafferty del grup carbonil  $[(CH_3)_2SiOCOCH_2-CH_2-CH_3]^+$ . Altres fragments significatius són: el de pèrdua d'un metil  $[M-15]^+$   $m/z$  327, el pic  $m/z$  159 i l'escassa abundància del pic molecular  $m/z$  342.



**Figura 17:** Espectres de masses del 2-metilhexadecanoat de metil (A) i de l'homòleg sililat (B) de la fracció àcida de la mostra de **carbonat carbonós**.

#### 6.4.3.5.4 ESTERS METÍLICS D'ÀCIDS ISOPRENOIDES

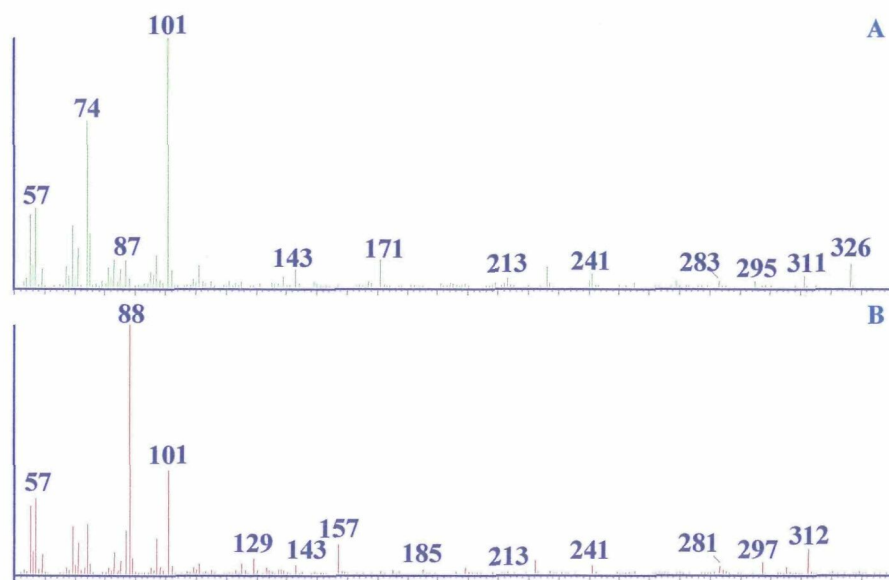
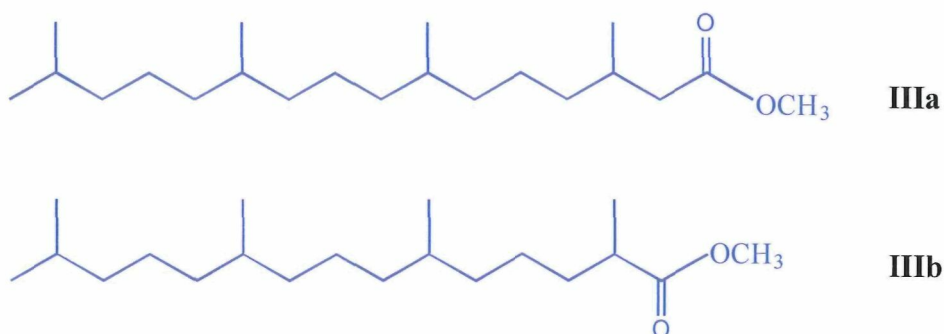
Els derivats metilats i sililats dels àcids carboxílics d'estructura isoprenoide són més abundants en el **carbonat carbonós**. Així, trobem els esters dels àcids: 4,8,12,16-tetrametilheptadecanoic, 3,7,11,15-tetrametilhexadecanoic (àcid fitanoic), 2,6,10,14-tetrametil pentadecanoic (àcid pristanoic), 5,9,13-trimetiltetradecanoic, 4,8,12-trimetiltridecanoic, 3,7,11-trimetildodecanoic i 2,6,10-trimetilundecanoic.

Els precursors d'aquests àcids probablement siguin els alcohols isoprenoides identificats en la cinquena fracció de la mostra de **carbonat carbonós**, que per oxidació posterior poden haver format els àcids. Així els precursors biològics dels àcids isoprenoides trobats a Mequinensa probablement siguin els mateixos que els dels alcohols isoprenoides, és a dir, procedents d'aports autòctons: algals i/o bacterians. En aquest sentit, la presència de l'àcid fitanoic es pot atribuir als eubacteris anaerobis (Brooks *et al.*, 1978). 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).

Els àcids carboxílics isoprenoides han estat identificats tant en sediments recents com en materials geològics antics d'origen lacustre (de las Heras, 1989; Grimalt *et al.* 1991b), en

salmorres (Teixidor, 1996) i en els carbonats del Miocè de la conca de Lorca, Múrcia (Russell *et al.*, 1997).

La **figura 18** mostra l'espectre de masses dels esters metàlics dels àcids fitanoic (**IIIa**) i pristanoic (**IIIb**).



**Figura 18:** Espectre de masses del 3,7,11,15-tetrametilhexadecanoat de metil (ester metàlic de l'àcid fitanoic) (A) i 2,6,10,14-tetrametilpentadecanoat de metil (ester metàlic de l'àcid pristanoic) (B).

#### 6.4.3.5.5 ESTERS METÍLICS D'ÀCIDS INSATURATS $\Delta^9$

Els esters metílics dels àcids carboxílics insaturats s'han identificat tant en el **carbonat** com en la de **carbonat carbonós (figura 15)**. Les dues mostres es caracteritzen per una distribució formada pels homòlegs amb una insaturació a  $\Delta^9$  de  $C_{14}$  a  $C_{21}$ , amb màxim entre  $C_{16}$ - $C_{18}$ .

El fet que els àcids insaturats no s'hagin identificat a la quarta fracció, pot ser un indicatiu de la contribució bacteriana (Matsuda i Koyama, 1977; Mudge *et al.*, 1998).

La identificació d'àcids insaturats a totes dues mostres indica que es tracta de materials geològics immadurs (Barakat i Rullkötter, 1995).

Els àcids insaturats com el  $C_{18:1\Delta^9}$  acostumen a desaparèixer després de la deposició (Rhead *et al.*, 1971) i normalment no es troben en sediments molt antics. No obstant això, excepcionalment poden arribar a preservar-se, com és el cas dels carbonats de sis milions d'anys de la conca de Lorca, Múrcia (Russell *et al.*, 1997).

Els àcids *n*-hexadec-9(Z)-enoic i *n*-octadec-9(Z)-enoic s'han descrit en moltes (micro)algues fotosintètiques, cianobacteris (Chuecas i Riley, 1969; Grimalt *et al.*, 1992; Volkman *et al.*, 1993; Colombo *et al.*, 1996) i en micobacteris (Hung i Walker, 1970). Alguns bacteris poden sintetitzar aquests àcids a partir de la deshidrogenació de l'àcid saturat (Fulco *et al.*, 1964). L'àcid *n*-octadec-11(Z)-enoic és característic de molts eubacteris gramnegatius (Oliver i Colwell, 1973). Els bacteris aeròbics es caracteritzen per la gran abundància dels àcids carboxílics monoinsaturats de  $C_{12}$ - $C_{20}$  (Fang i Barcelona, 1998).

La identificació de quantitats relativament importants de l'àcid insaturat de setze àtoms de carboni a les mostres de Mequinensa, podria estar relacionada amb la producció microbiana de l'àcid insaturat  $C_{18}$  (Scheuerbrandt i Bloch, 1962; Wood *et al.*, 1965).

Els àcids carboxílics amb una insaturació a la posició 9 o 11 han estat identificats en sediments lacustres recents (Grimalt *et al.*, 1991b; Prartono i Wolff, 1998), en sediments marins (Haddad *et al.*, 1992), en pissarres bituminoses del Miocè amb un alt contingut de sofre (Barakat i Rullkötter, 1995), en torbes (Gramberg *et al.*, 1995), en sediments deltaics (Yruela *et al.*, 1990; Zegouagh *et al.*, 1995), en salmorres (Teixidor, 1996) i en materials geològics de la conca de Lorca, Múrcia (Russell *et al.*, 1997).

#### 6.4.3.5.6 ESTERS METÍLICS D'HIDROXIÀCIDS

Per primera vegada s'han identificat els hidroxiàcids amb el grup alcohol localitzat des de l'extrem de la cadena hidrocarbonada fins a la posició ( $\omega$ -14), respecte el grup carboxil. Aquests compostos es troben a les dues mostres, però són molt més abundants al **carbonat**. A la **figura 19** es mostren els fragmentogrames de masses de les diferents sèries d'àcids hidroxilats presents en el **carbonat**.