

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

ESTERS METÍLICS D' ω -HIDROXIÀCIDS

Els ω -hidroxiàcids del **carbonat** es caracteritzen per una distribució de C₁₄ a C₃₀, amb un clar predomini parell i màxims a C₂₂ i C₂₈. L'homòleg de vint-i-dos àtoms de carboni és l'àcid més abundant.

La mostra de **carbonat carbonós** la formen els homòlegs de C₁₇ a C₂₄, el predomini és parell. Semblantment al **carbonat**, l'hidroxiàcid C₂₂ és el més abundant de la sèrie, com queda reflectit al fragmentograma de masses m/z 103 de la **figura 19**.

La distribució bimodal del **carbonat** indica que la matèria orgànica prové d'una barreja d'aports. Els més significatius en ambdues mostres probablement foren d'origen algal (Boon *et al.*, 1977a; Volkman *et al.*, 1980b; Nichols *et al.*, 1982; Shaw i Johns, 1985; de Leeuw *et al.*, 1995), si bé no s'ha d'excloure una contribució bacteriana (Caldicott i Eglinton, 1976; Cardoso *et al.*, 1977).

També s'han relacionat amb medis rics amb bacteris, ja que alguns microorganismes aeròbics poden hidroxilar la posició ω dels àcids carboxílics (Caldicott i Eglinton, 1976; Cardoso *et al.*, 1977). Aquesta gran activitat bacteriana queda palesa per la identificació de 15 sèries d'alcanols i 7 d'alcanones.

Els hidroxiàcids han estat descrits a la suberina, on s'han identificat distribucions dominades per l'homòleg C₃₂ (Kolattukudy i Agrawal, 1974; Holloway, 1982). Els homòlegs de longitud de cadena més gran i amb predomini parell (C₁₆-C₂₈, amb màxim a C₂₄) es troben en algues (Boon *et al.*, 1977a; Volkman *et al.*, 1980b; Nichols *et al.*, 1982; Shaw i Johns, 1985; de Leeuw *et al.*, 1995), briòfits i plantes superiors (Eglinton *et al.*, 1968a; Lotfy *et al.*, 1995). També s'han relacionat amb medis rics amb bacteris, ja que alguns microorganismes aeròbics poden hidroxilar la posició ω dels àcids carboxílics (Caldicott i Eglinton, 1976; Cardoso *et al.*, 1977).

Les distribucions dels ω -hidroxiàcids en mostres sedimentàries comprenen els homòlegs de 12 a 34 àtoms de carboni amb predomini parell (Eglinton i Hunneman, 1968). Aquests compostos han estat descrits tant en ambients deposicionals lacustres com marins (Eglinton *et al.*, 1968a; Boon *et al.*, 1977a; Cardoso *et al.*, 1977; Cranwell, 1977; Volkman *et al.*, 1980b; Cardoso i Eglinton, 1983; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Goossens *et al.*, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; Mendoza *et al.*, 1987; Huang *et al.*, 1996; Jenisch *et al.*, 1997), en sòls (Ambles *et al.*, 1993) i en carbons (Hunneman i Eglinton, 1969; de las Heras, 1989; Lehtonen i Ketola, 1993). Kawamura i Gagosian (1988b) van descriure ω -hidroxiàcids de C₇ a C₁₅ en aerosols marins.

La **figura 20a** il·lustra l'espectre de masses del 28-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (**IV**).



L'espectre de masses dels ω -hidroxiàcids sililats es caracteritza pel pic base m/z 75 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}]^+$, els fragments m/z 146 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}]^+$ i m/z 159 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OSiCH}_3)\text{OCH}_3]^+$. Els fragments iònics $[\text{M}-15]^+$ i $[\text{M}-47]^+$, així com els formats per pèrdua de metanol CH_3OH $[\text{M}-32]^+$ i metoxi $[\text{M}-31]^+$. El fragment diagnòstic d'aquest grup d'hidroxiàcids m/z 103, propi dels trimetilsilil derivats amb el grup hidroxil terminal, i altres fragments menys abundants com $[\text{M}-90]^+$, que es forma per la pèrdua del grup $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ i $[\text{M}-122]^+$, que prové del darrer, per eliminació de metanol (Eglinton *et al.*, 1968b).

ESTERS METÍLICS D'(ω -1)-HIDROXIÀCIDS

Els (ω -1)-hidroxiàcids s'han identificat tant en el **carbonat** com en el **carbonat carbonós** de Mequinensa (**figura 19**). La distribució d'aquests en la primera mostra comprèn els homòlegs entre C_{24} i C_{34} amb predomini dels compostos de nombre parell d'àtoms de carboni i màxim a C_{28} . En canvi, el **carbonat carbonós** presenta una sèrie homòloga de C_{16} a C_{30} , amb un predomini parell i els màxims es localitzen en els homòlegs de C_{18} i entre C_{22} - C_{24} , essent aquests últims els més abundants.

L'(ω -1)-hidroxiàcid de C_{28} de la mostra de **carbonat** indica la presència de bacteris metanòtrofs (Skerrat *et al.*, 1992; Schouten, 1995), mentre que el predomini dels hidroxiàcids de 22 a 24 àtoms de carboni en la mostra de **carbonat carbonós** probablement s'atribueixi a l'acció dels bacteris aeròbics sobre els alcans i àcids grassos en posició (ω -1) (Tulloch *et al.*, 1962; Kester i Foster, 1963; Heinz *et al.*, 1969; Björkhem i Hamberg, 1971; Fulco, 1974; Miura i Fulco, 1975). Altres precursors poden ser els cianobacteris (Matsumoto *et al.*, 1988): l'(ω -1)-hidroxiàcid de C_{26} ha estat identificat en dos cianobacteris, *Anabaena cylindrica* i *Aphanizomenon flos-aquae* (Volkman *et al.*, 1998) així com en bacteris gramnegatius (Gil-Serrano *et al.*, 1994). L'homòleg C_{16} ha estat descrit en molses (Volkman *et al.*, 1998). Els estudis isotòpics de ^{13}C duts a terme amb els (ω -1)-hidroxiàcids trobats en roques del llac Clarkia posen de manifest que aquests compostos deriven d'organismes fotosintètics aquàtics (Huang *et al.*, 1996).

Aquests compostos han estat descrits en sediments marins (Boon *et al.*, 1977a; Shaw i Johns, 1985), en sediments i materials geològics d'origen lacustre (Mendoza *et al.*, 1987; Goosens *et al.*, 1989; de las Heras, 1989; Huang *et al.*, 1995, 1996; Schouten, 1995), en sòls (Ambles *et al.*, 1993) i en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1988b).

ESTERS METÍLICS D'ALTRES HIDROXIÀCIDS

La resta de distribucions comprenen els homòlegs amb el grup alcohol situat entre les posicions (ω -2) i (ω -14), ambdues incloses (**carbonat**) i (ω -2) i (ω -6) en el **carbonat carbonós**. El perfil d'aquestes distribucions s'assembla al de la sèrie (ω -1)-hidroxiàcids. En general, estan formades pels homòlegs de C_{18} - C_{32} , amb predomini parell i on el derivat més abundant és C_{28} (**figura 19**). Com ja s'ha indicat, és el primer cop que es descriuen sèries d'hidroxiàcids amb el grup alcohol situat en posicions tan interiors a la cadena hidrocarbonada.

Aquestes dades suggereixen que l'origen d'aquests compostos sigui el mateix que s'ha assignat als (ω -1)-hidroxiàcids, és a dir generats com a conseqüència de l'activitat bacteriana.

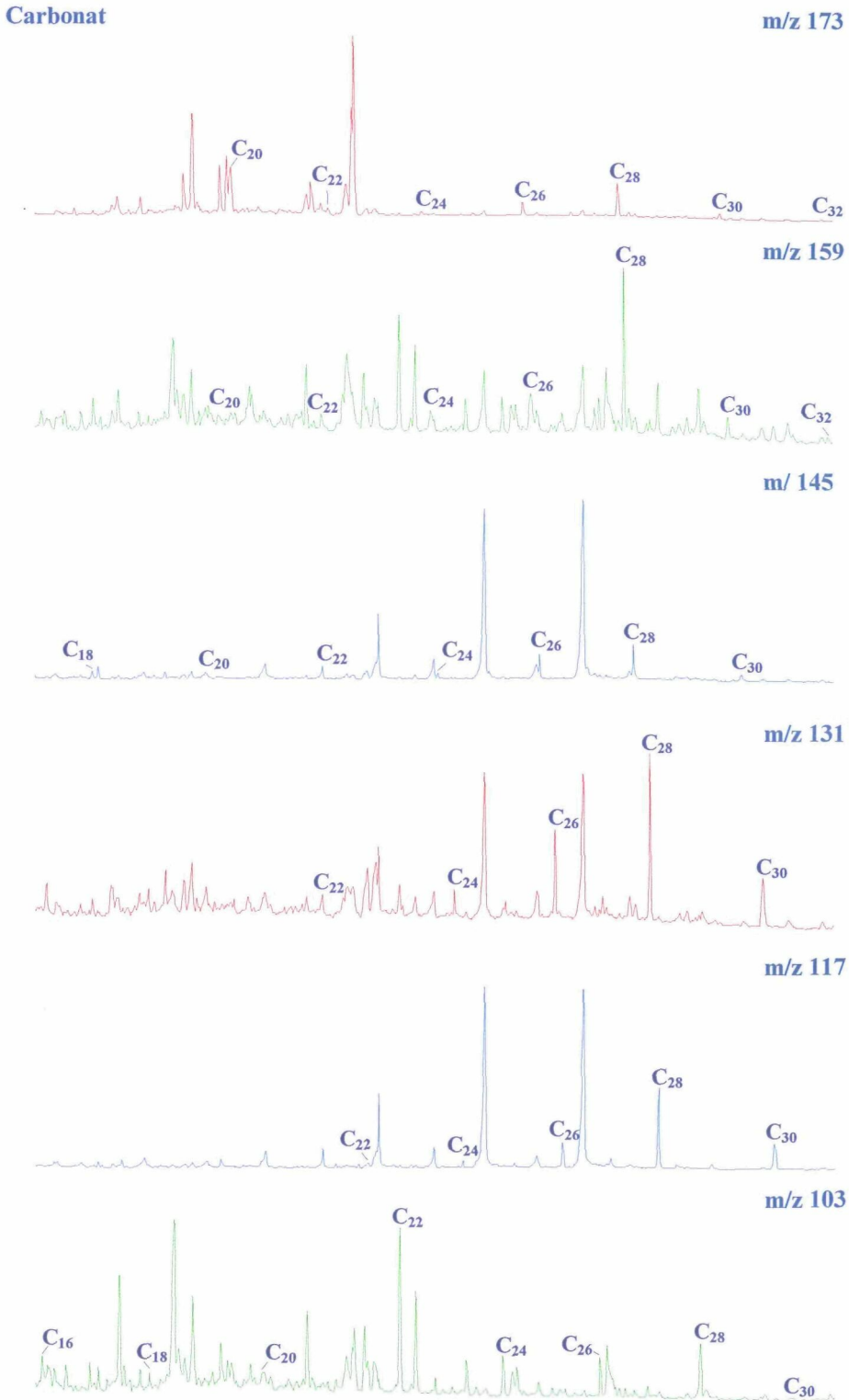


Figura 19: Fragmentogrames de masses dels derivats silitats dels esters metàlics dels ω -hidroxiàcids (**m/z 103**), (ω -1)-hidroxiàcids (**m/z 117**), (ω -2)-hidroxiàcids (**m/z 131**), (ω -3)-hidroxiàcids (**m/z 145**), (ω -4)-hidroxiàcids (**m/z 159**) i (ω -5)-hidroxiàcids (**m/z 173**). Continua a la plana següent.

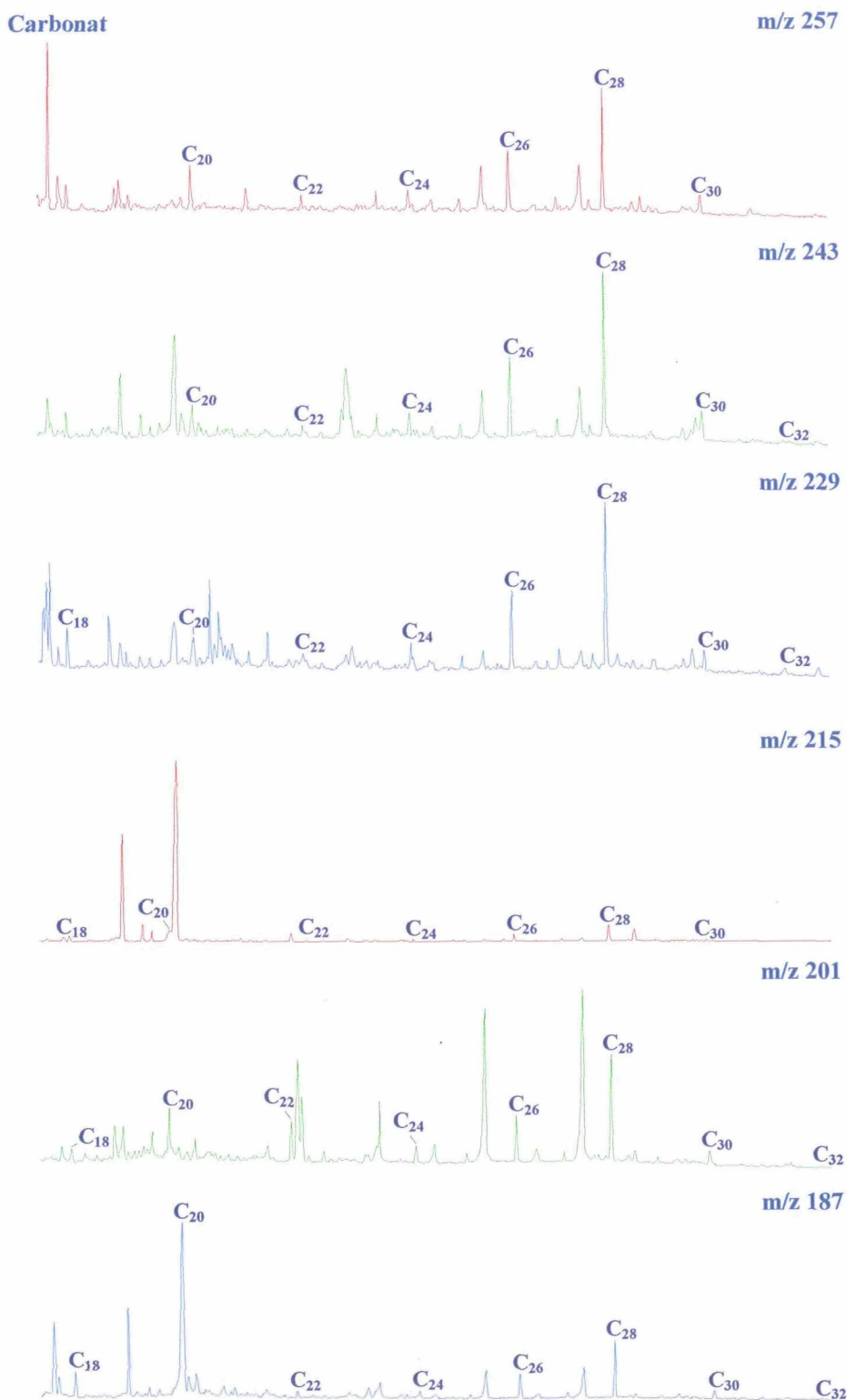


Figura 19: Fragmentogrames de masses dels derivats sililats dels esters metàlics dels (ω -6)-hidroxiàcids (**m/z 187**), (ω -7)-hidroxiàcids (**m/z 201**), (ω -8)-hidroxiàcids (**m/z 215**), (ω -9)-hidroxiàcids (**m/z 229**), (ω -10)-hidroxiàcids (**m/z 243**) i (ω -11)-hidroxiàcids (**m/z 257**). Continua a la plana següent.

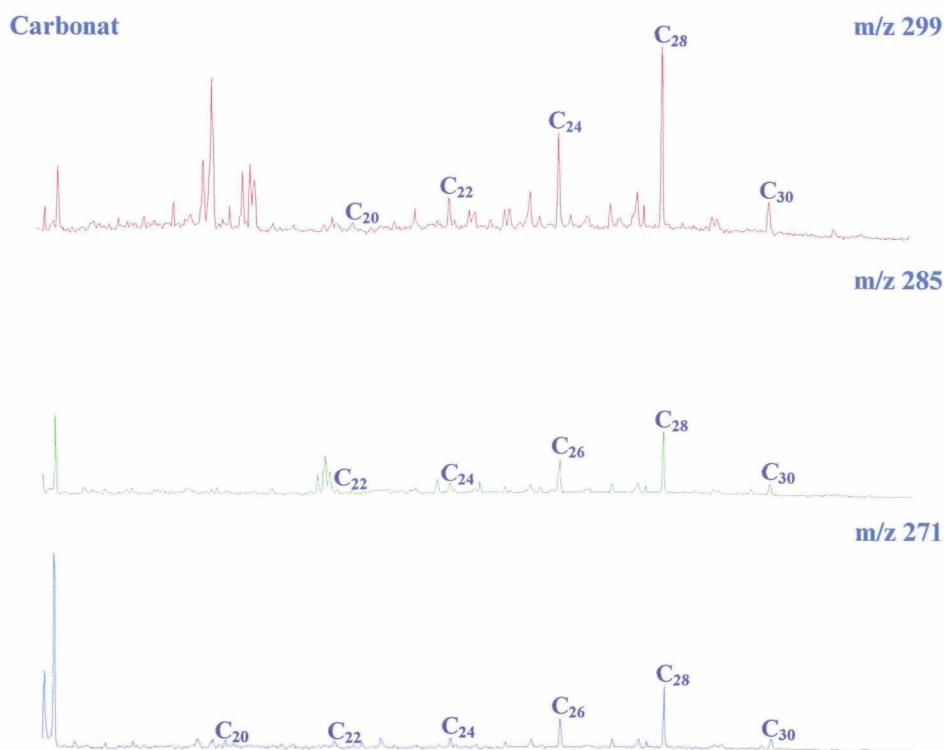
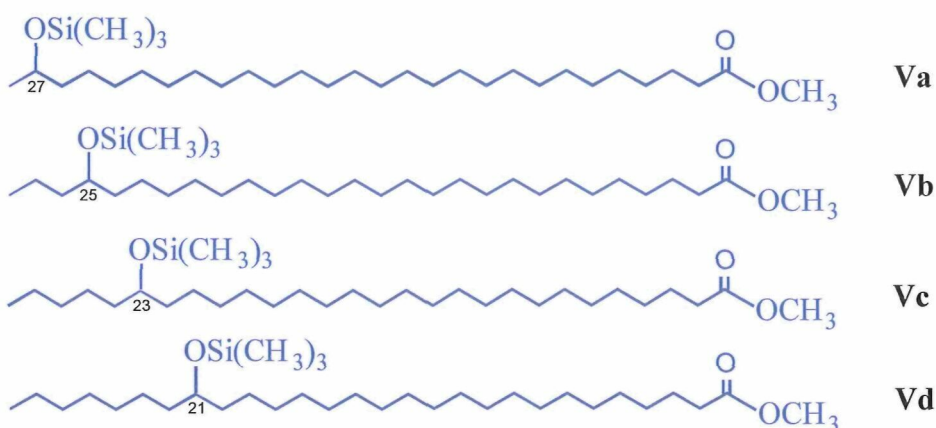


Figura 19: Fragmentogrames de masses dels derivats sililats dels esters metàlics dels (ω -12)-hidroxiàcids (m/z 271), (ω -13)-hidroxiàcids (m/z 285) i (ω -14)-hidroxiàcids (m/z 299).

A la **figura 20** es mostren els espectres de masses dels derivats sililats dels esters metàlics següents: 27-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (**Va**), 26-trimetilsililoxioctacosanoat de metil, 25-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (**Vb**), 24-trimetilsililoxioctacosanoat de metil, 23-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (**Vc**), 22-trimetilsililoxioctacosanoat de metil, 21-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (**Vd**) i 20-trimetilsililoxioctacosanoat de metil.



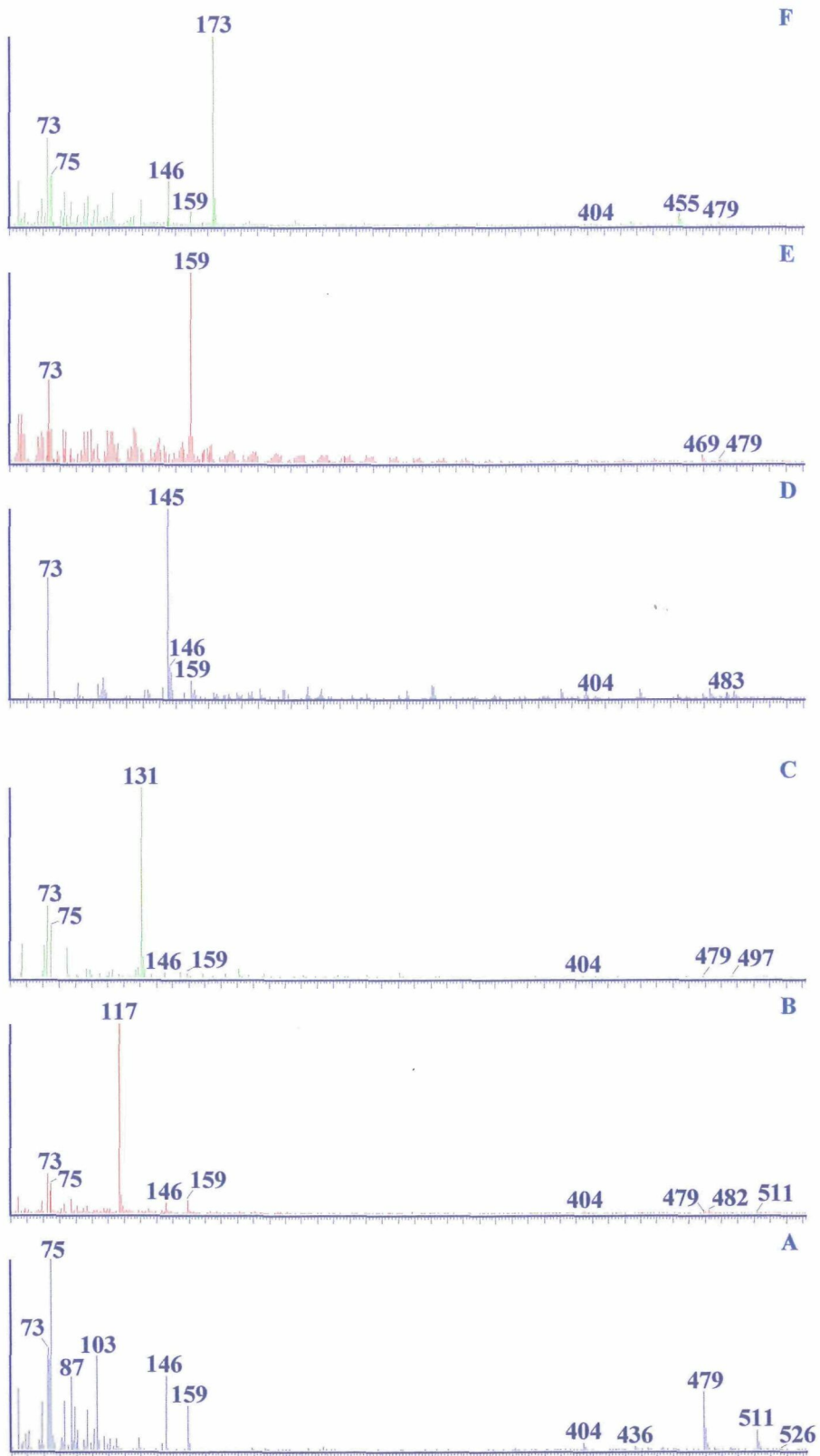


Figura 20: Espectres de masses del 28-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (A), del 27-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (B), del 26-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (C), 25-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (D), del 24-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (E) i del 23-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (F). Continua a la plana següent.

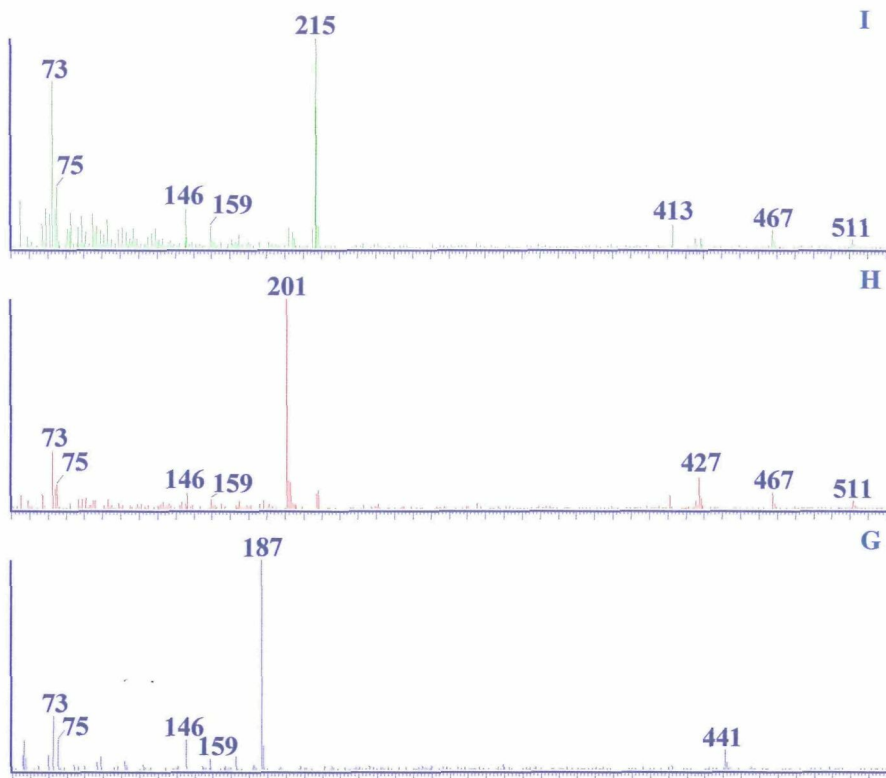


Figura 20: Espectres de masses del 25-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (D), del 24-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (E), del 23-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (F) 22-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (G), del 21-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (H) i 20-trimetilsililoxioctacosanoat de metil (I).

L'espectre de masses dels derivats sililats dels esters metílics dels hidroxiàcids es caracteritza per un pic base, format pel trencament en alfa respecte al grup trimetilsilil $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3]^+$. La relació m/z del pic base ve donada per l'expressió $117 + 14n$, on n correspon al nombre de radicals metilens que hi ha entre el metil terminal i el grup hidroxil sililat. Així, per a la sèrie (ω -2), el pic base seria 117, ja que el valor d' n , en aquest cas, és zero i per a la resta de distribucions: 131 per (ω -3), 145 per (ω -4), 159 per (ω -5), 173 per (ω -6), 187 per (ω -7), 201 per (ω -8) i 215 pels (ω -9)-hidroxiàcids.

ESTERS METÍLICS D' α -HIDROXIÀCIDS

Els α -hidroxiàcids no són molt abundants a les mostres de Mequinensa. Les distribucions d'aquests compostos són molt semblants per a les dues mostres, el seu rang es troba entre C_{13} i C_{24} , el predomini és parell i els màxims es localitzen a C_{14} i C_{24} . L'homòleg C_{24} predomina en el carbonat mentre que en el carbonat carbonós el majoritari és el C_{16} , com es pot observar a la figura 21, on es mostra el fragmentograma de masses (m/z 89) característic d'aquests hidroxiàcids.

El perfil bimodal de les distribucions suggereix una barreja d'aports. No obstant això, distribucions semblants a aquestes han estat observades en l'alga marina *Zostera muelleri* (Volkman *et al.*, 1998). Per tant, no s'hauria d'excloure que els seus precursors fossin algues d'aigua dolça o bé que es formin per degradació bacteriana dels àcids carboxílics de massa molecular gran (Eglinton *et al.*, 1968a; Yano *et al.*, 1971).

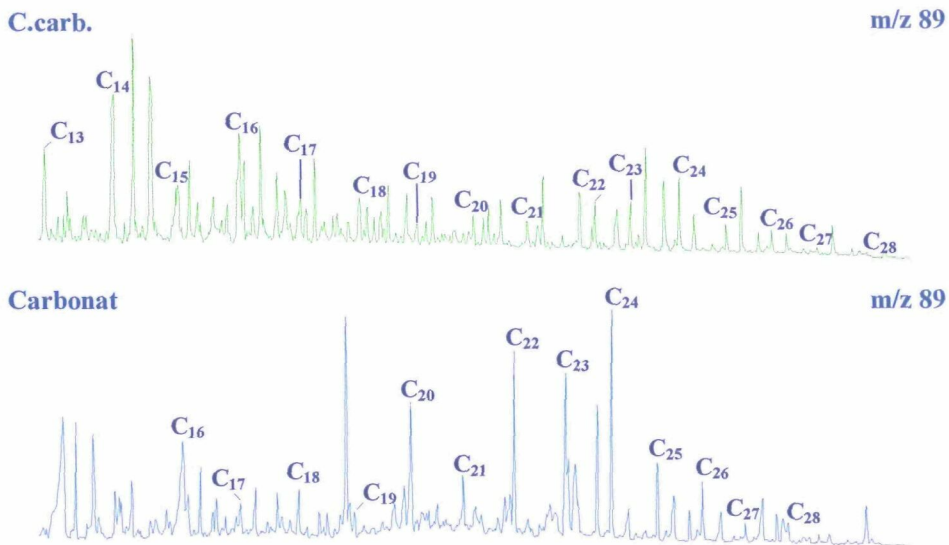


Figura 21: Distribucions dels esters metílics dels α -hidroxiàcids del carbonat carbonós i del carbonat de Mequinensa (m/z 89).

Altres possibles contribucions poden ser els aportes terrestres (de Pascual *et al.*, 1966) i algals (Volkman *et al.*, 1980b; de Leeuw *et al.*, 1995).

Els hidroxiàcids de cadena curta C_{10} - C_{20} i predomini parell provenen de bacteris gramnegatius (Eglinton *et al.*, 1968a; Goossens *et al.*, 1986; Haack *et al.*, 1994), grampositius (Haack *et al.*, 1994), microalgues (Matsumoto *et al.*, 1988) i esponges (Carballeira *et al.*, 1992). Els de cadena més llarga han estat identificats en llevats (Nurminen i Suomalainen, 1971) i els homòlegs de C_{16} - C_{28} amb màxim a C_{16} i C_{24} han estat descrits en l'alga marina *Zostera muelleri* (Volkman *et al.*, 1980b; de Leeuw *et al.*, 1995). Recentment, els α -hidroxiàcids de C_{26} - C_{30} han estat detectats en l'alga eustigmatofita d'aigua dolça *Vischeria punctata*. Semblants distribucions apareixen en les eustigmatofites *Vischeria helvetica* i *Eustigmatos vischeri*. Els homòlegs saturats de C_{22} - C_{26} han estat trobats en algunes clorofites marines (Volkman *et al.*, 1998). També apareixen com a producte de degradació d'àcids carboxílics de cadena llarga mitjançant bacteris (Yano *et al.*, 1971) i fins i tot en les mateixes ceres epicuticulars de plantes superiors (C_{16} - C_{22} ; de Pascual *et al.*, 1966; Dembitsky *et al.*, 1992; Volkman *et al.*, 1998).

Els α -hidroxiàcids van ser identificats per primera vegada per Eglinton *et al.* (1968a), han estat trobats tant en medis deposicionals marins com lacustres (Cranwell, 1976, 1984; Boon *et al.*, 1977a; Cardoso i Eglinton, 1983; Goossens *et al.*, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; de las

Heras, 1989; Grimalt *et al.*, 1991b; Schouten, 1995; Rogerson i Johns, 1996; Meyer *et al.*, 1997; Russell *et al.*, 1997; Volkman *et al.*, 1998).

ESTERS METÍLICS D'ÀCIDS DIHIDROXILATS

A més dels àcids monohidroxilats, també s'han trobat a les dues mostres els derivats dihidroxilats. El cromatograma de masses (**figura 22**) ve definit per m/z 215+259 i es caracteritza per mostrar una sèrie de pics que probablement corresponguin a estereoisòmers dels esters metílics de l'àcid C_{18} amb dos grups hidroxil situats a les posicions 9 i 10.

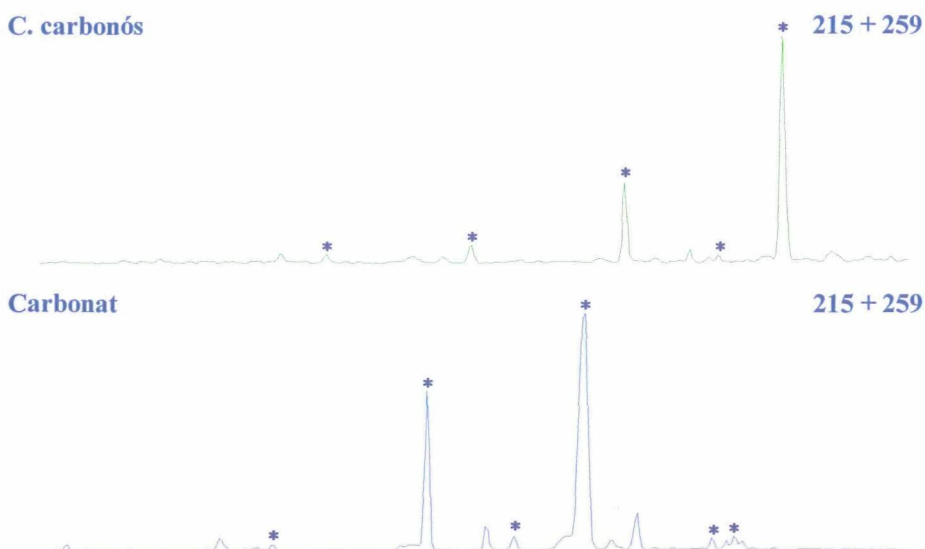


Figura 22: Distribucions dels estereoisòmers dels esters metílics dels derivats sililats del 9,10-dihidroxiocetadecanoat de metil identificats en les mostres de **carbonat carbonós** i de **carbonat** de Mequinensa. Amb un asterisc s'indiquen els homòlegs hidroxilats C_{18} .

Els àcids 9,10-dihidroxiocetadecanoics s'han trobat en els hidrolitzats de microalgues del gènere *Nannochloropsis* (Gelin *et al.*, 1997). Aquestes algues s'han trobat tant en ambients marins com lacustres (Karlson *et al.*, 1996). Es pensa que aquests no siguin més que artefactes de la hidròlisi bàsica de l'àcid 9,10-epoxiocetadecanoic, que es pot trobar en les algues (Gelin *et al.*, 1997).

6.4.3.5.7 ESTERS METÍLICS D'(ω -1)-CETOÀCIDS

Els (ω -1)-cetoàcids han estat identificats en les dues mostres estudiades. El fragment m/z 58 destaca la distribució d'aquests compostos a la **figura 23**. El perfil dels cetoàcids del **carbonat** comprèn els homòlegs parells de C_{19} a C_{30} , d'on els derivats més abundants són els de 19 i 28 àtoms de carboni, destacant els últims.

El **carbonat carbonós** es caracteritza per la presència d'una sèrie homòloga de C₁₆ a C₃₀, amb predomini parell entre C₂₂-C₃₀ i els màxims situats a C₁₈ i a C₂₁, essent l'homòleg de 21 àtoms de carboni lleugerament més abundant que el de 18.

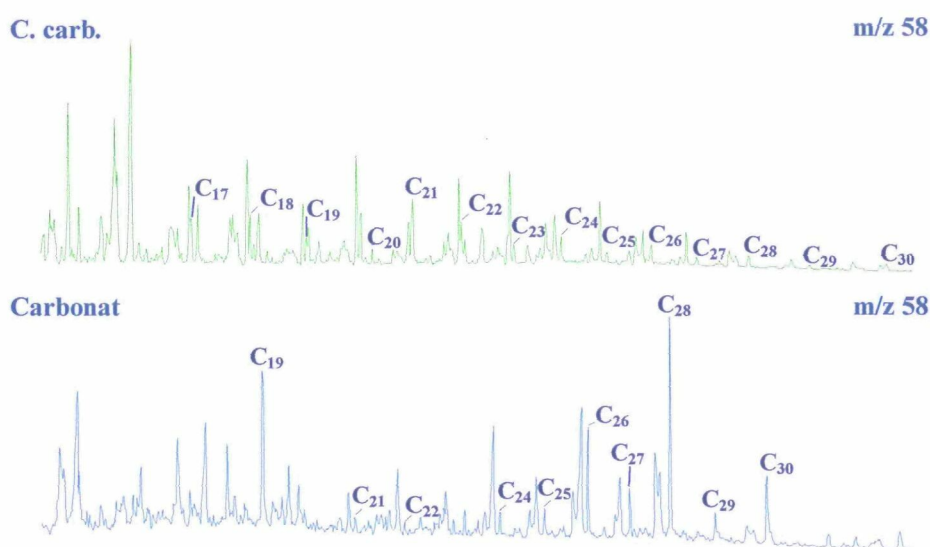


Figura 23: Distributions dels esters metílics dels (ω -1)-cetoàcids de les mostres de carbonat carbonós i de carbonat (m/z 58).

Els (ω -1)-cetoàcids es poden haver format per oxidació microbiana dels (ω -1)-hidroxiàcids de les ceres epicuticulars de les plantes superiors donada la semblança entre les distribucions d'aquests compostos.

El domini dels homòlegs de massa molecular gran en el **carbonat** suggereix que els aports predominants foren d'origen terrestre, tanmateix, no s'ha d'excloure un possible origen algal. En canvi, en el **carbonat carbonós** predominarien lleugerament els aports autòctons procedents de bacteris i/o algues.

Els (ω -1)-cetoàcids de C₁₁ a C₁₄ van ser trobats a les pissarres bituminoses de Green River (Haug *et al.*, 1967) i es suggerí que s'haguessin format per l'oxidació microbiana dels hidroxiàcids.

Els (ω -1)-cetoàcids de predomini parell entre C₂₃ a C₃₂ i amb màxims a C₂₈ i entre C₃₀-C₃₂ han estat identificats en mostres antigues d'origen lacustre (Schouten, 1995).

6.4.3.5.8 ESTERS METÍLICS D'ÀCIDS DICARBOXÍLICS

Els esters metílics dels àcids dicarboxílics s'han trobat a les mostres estudiades. Les distribucions dels àcids dicarboxílics es poden observar millor amb el fragment m/z 98 de la figura 24.

La mostra de **carbonat** presenta una distribució bimodal, entre C_9 i C_{30} , el predomini és parell i els màxims es troben a C_{16} i a C_{22} . El derivat de setze àtoms de carboni és lleugerament més abundant que el de vint-i-dos.

En canvi, la mostra de **carbonat carbonós** es caracteritza per una distribució entre C_{16} i C_{26} , amb predomini parell i els màxims es troben a C_{16} i a C_{22} . L'àcid hexadecandioic és el majoritari.

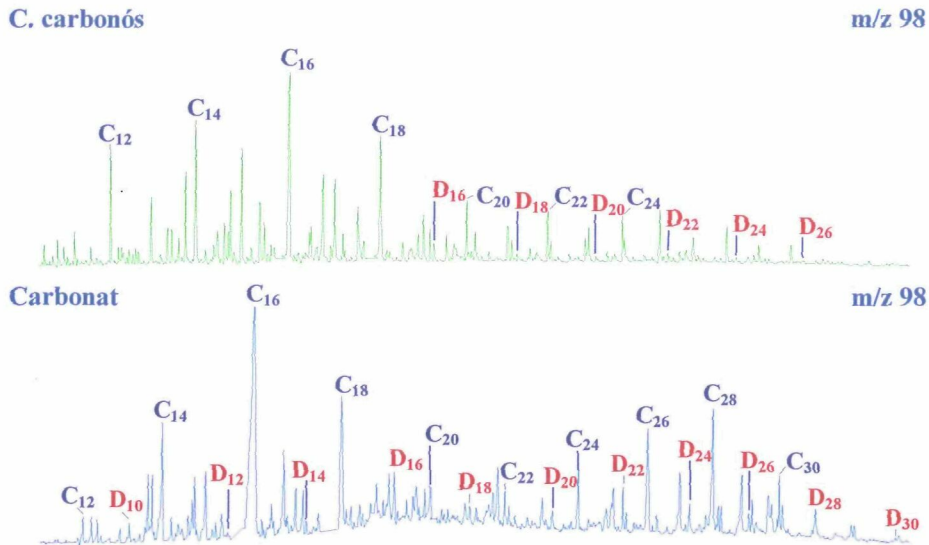


Figura 24: Fragmentogrames de masses dels esters metílics dels àcids dicarboxílics de les mostres de **carbonat carbonós** i de **carbonat** (D_n , m/z 98). Els esters metílics dels àcids carboxílics lineals es representen amb la simbologia C_n .

El model de distribució dels àcids dicarboxílics s'assembla al dels homòlegs monocarboxílics, indicant que possiblement s'hagin format a partir d'aquests per oxidació microbiana (Kusunose *et al.*, 1964; Ishiwatari i Hanya, 1975).

Els homòlegs de 14 a 19 àtoms de carboni sense predomini han estat identificats en el *Botryococcus braunii* (Douglas *et al.*, 1968). Els homòlegs de C_8 - C_{11} i màxim a C_9 han estat identificats en els productes de saponificació de l'alga *Chlorella pyrenoidosa* (Philp *et al.*, 1978). Els diàcids també formen part de la cutina i la suberina de les plantes superiors, i presenten màxims als derivats C_{16} i/o C_{18} (Eglinton i Hunneman, 1968; Johns i Onder, 1975).

L'espectre de masses dels esters metílics dels àcids dicarboxílics es caracteritza pel pic base m/z 98 degut al fragment cíclic $C_6H_{10}O$ (fragment diagnòstic), els fragments propis dels àcids carboxílics m/z 74 i 87, els formats per la pèrdua de 31 i 73 unitats de massa deguts a la pèrdua de grups $C_nH_{2n-1}O_2$. Altres fragments menys abundants són: $[M-64]^+$, $[M-92]^+$, $[M-105]^+$ i $[M-123]^+$ (Eglinton i Hunneman, 1968; Eglinton *et al.*, 1968a; de las Heras, 1989).

La distribució dels diàcids en sediments comprèn els homòlegs de 12 a 34 àtoms de carboni i predomini parell. Els àcids dicarboxílics han estat identificats en ambients molt

diferents (Douglas *et al.* 1966; Simoneit i Burlingame, 1973; Boon *et al.* 1977a; Volkman *et al.*, 1980b; Shaw i Johns, 1985; ten Haven, 1986; Goossens *et al.*, 1989; Fukushima *et al.*, 1992; Ambles *et al.*, 1993; Lehtonen i Ketola, 1993; Zegouagh *et al.*, 1996; Pulchan *et al.*, 1997), principalment en ambients deposicionals lacustres (Douglas *et al.*, 1966; Haug *et al.*, 1967; Eglinton *et al.*, 1968a; Ishiwatari i Hanya, 1975; Johns i Onder, 1975; Cranwell, 1977; de las Heras, 1989; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998; Schouten, 1995; Jenisch *et al.*, 1997) i en torbes de C₁₄ a C₂₈ (Lehtonen i Ketola, 1993). Els homòlegs de cadena curta entre C₂-C₁₁ s'han trobat en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1987, 1988a; Kawamura *et al.*, 1996). El predomini de l'àcid nonadioic en aerosols marins es pot haver format per fotooxidació de l'àcid insaturat (Cuny *et al.*, 1997).

6.4.4 DITERPENOIDES

Els hidrocarburs diterpenoides es troben en quantitats significatives en el **carbonat carbonós** mentre que en el **carbonat** en són molt minoritaris. Destaquen els hidrocarburs aromàtics: norsimonelita, deshidroabietina, retè i simonelita.

Els diterpenoides aromàtics són productes de degradació de l'àcid abiètic i l'àcid pimàric (Simoneit, 1986; Alexander *et al.*, 1987). El tetrahidroretè i la simonelita són intermedis de transformació de l'àcid abiètic en retè. La identificació del retè en el **carbonat carbonós** podria ser un indicatiu de la diagènesi dels abietans, encara que no s'ha d'excloure que també puguin provenir d'altres diterpenoides com els kaurans o els fitocladans (Noble *et al.*, 1985a,b). La presència d'aquests compostos en les mostres estudiades constitueix una prova de la contribució de les plantes superiors, principalment de coníferes. Els diterpenoides aromàtics, especialment el retè, són més abundants en mostres geològiques que es va dipositar en condicions anòxiques, mentre que els homòlegs saturats són més abundants en ambients més oxidants (Loureiro i Cardoso, 1990).

Els precursors coneguts de l'àcid abiètic són les plantes superiors, ja que només s'han identificat en petites quantitats en les ceres epicuticulars d'algunes coníferes (Tulloch, 1987), resines (Anderson i Winans, 1991; Anderson *et al.*, 1992; Anderson i Botto, 1993), en la fusta de coníferes (Mahood i Rogers, 1975) i també en altres resines i teixits estructurals de plantes superiors (Simoneit, 1977).

Els diterpenoides constitueixen un important grup de compostos de molts teixits, resines de plantes superiors i mostres geològiques. Tradicionalment han estat considerats biomarcadors d'origen terrestre i s'ha descrit en sediments (Simoneit, 1977; Livsey *et al.*, 1984), en carbons (Noble *et al.*, 1985; Stefanova *et al.*, 1995), petrolis (M. Li *et al.*, 1999) i en resines (Grimalt *et al.*, 1988). Un dels grups de diterpenoides més abundants en mostres geològiques són els *abietanoides*, localitzats en molts diversos tipus de mostres: fustes fòssils (Simoneit, 1977; Simoneit *et al.*, 1986), aerosols (Simoneit i Mazurek, 1982), carbons (White i Lee, 1980; Simoneit *et al.*, 1986; Grimalt *et al.*, 1988; Dehmer, 1989; Li *et al.*, 1990; Heppenheimer *et al.*, 1992; Stefanova *et al.*, 1995), sòls (Laflamme i Hites, 1978; Simoneit *et al.*, 1986), sediments recents (Wakeham *et al.*,

1980; Barnes i Barnes, 1983; Albaigés *et al.*, 1984a,b; Pu i Jinggui, 1991; Otto *et al.*, 1997) fins i tot cendres volcàniques (Pereira i Rostad, 1983). En menor ordre d'abundància es troben els kaurans, filocladans, podocarpans, pimarans i labdans (Philp, 1985).

6.4.5 ESTEROIDES

Les distribucions d'esteroides comprenen els homòlegs de C₂₇ a C₂₉. Es presenten en forma d'esterans, 3 β -alquilesterans, estanols, esterols, estanones i 3 β -carboxiesterans. El predomini dels esteroides C₂₉ suggereix que els apots predominants siguin d'origen terrestre (Volkman, 1986), no obstant això, no es pot excloure un origen algal (Volkman *et al.*, 1993, 1998, 1999).

6.4.5.1 ESTERANS

Els hidrocarburs d'estructura esterànica trobats tant en la mostra de **carbonat** com en la de **carbonat carbonós** són predominantment saturats i presenten distribucions entre C₂₇ i C₂₉, com es pot veure en el fragmentograma m/z 217 corresponent a la mostra de **carbonat carbonós** (figura 25, taula 2). El perfil dels esterans del **carbonat** es caracteritza per l'abundància de l'esterà $\alpha\alpha\alpha$ C₂₉ i l'absència pràcticament total de diasterans. En canvi, en el cas del **carbonat carbonós** s'observa que els tres homòlegs són pràcticament iguals, amb un lleuger predomini de l'homòleg $\alpha\alpha\alpha$ C₂₉ i els diasterans són molt abundants. El predomini dels esterans de 29 àtoms de carboni suggereix un possible origen terrestre (Volkman, 1986), sense excloure la contribució algal (Volkman *et al.*, 1993, 1998, 1999). L'abundància dels apots algal es reflecteix en la gran intensitat dels pics 11 i 16 del fragmentograma de masses de la figura 25.

El predomini de la configuració biològica 5 α (H),14 α (H),17 α (H) en ambdues mostres es correlaciona amb l'escassa maduresa de la matèria orgànica i la manca de biodegradació (Philp, 1985). Així mateix, la importància dels diasterans en la mostra de carbonat carbonós es podria associar amb litologies clàstiques (Sieskind *et al.*, 1979; Connan *et al.*, 1986; Philp i Lewis, 1987; Mello *et al.*, 1988) o a l'oxicitat del medi deposicional (Pu *et al.*, 1991; Soylyu i Philp, 1991). No obstant això, la bona correlació trobada entre la relació de diasterans i el quocient (argila/carboni orgànic total) en mostres geològiques demostra que la formació de diasterans és molt sensible a la presència de minerals argilosos i justifica el fet que alguns carbonats presentin valors grans de la relació de diasterans (van Kaam-Peters *et al.*, 1999).

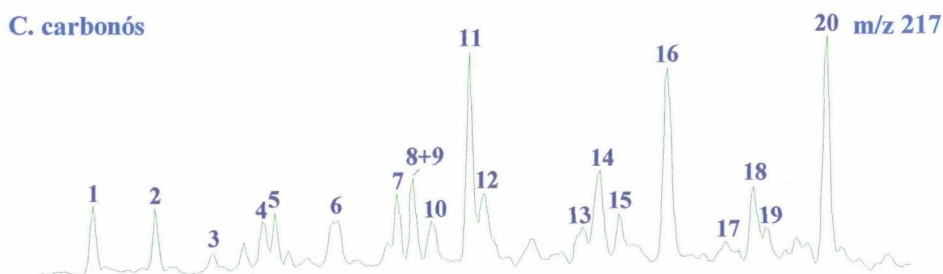


Figura 25: Fragmentograma de masses dels hidrocarburs d'estructura esteroidal (m/z 217) de la mostra de **carbonat carbonós** (taula 2).