

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

7. NOUS BIOMARCADORS IDENTIFICATS

7. NOUS BIOMARCADORS IDENTIFICATS

7.1 Biomarcadors nitrogenats

✿ A la sisena fracció de les mostres de **carbonat de Mequinensa i Rib-10** s'han trobat les **alcanamides insaturades** de 18 àtoms de carboni amb el doble enllaç situat a les posicions 9 i 11, respectivament i les amides saturades de C₁₀ a C₂₂ (**Mequinensa**) i C₁₄ a C₂₆ (**Rib-10**). Segons la bibliografia consultada, Ribesalbes i Mequinensa serien les primeres conques geològiques on es descriu la presència d'aquests compostos.

La semblança entre la distribució de les amides i els esters metílics dels àcids carboxílics suggereix un origen comú, potser afavorit per la probable presència d'amoníac que es formà en les condicions alcalines de deposició en el paleoambient sedimentari original.

Els precursors biològics de les alcanamides són desconeguts. No obstant això, alguns homòlegs han estat identificats en plantes, com és el cas de l'hexadecanamida que ha estat identificada en els olis essencials de les algues marines de l'espècie *Enteromorpha* (Kajiwara *et al.*, 1992) i les alquilamides insaturades de C₁₂ i C₁₄ han estat aïllades en els pericarps del *Zanthoxylum bungeanum* (Xiong *et al.*, 1997).

7.2 Biomarcadors oxigenats

✿ En la mostra **Rib-2** s'ha identificat per primera vegada el **2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromè**.

Aquest compost podria tractar-se d'un producte intermedi de la diagènesi dels cromans.

✿ A les mostres de **carbonat** de la conca de **Mequinensa i Rib-6** es descriuen per primera vegada les distribucions d'**alcanols secundaris** amb el grup hidroxil situat entre les posicions 2- i 13- (**Mequinensa**) i 2- i 12- (**Rib-6**) fins a C₂₈.

Els alcanols trobats es podrien haver format per l'oxidació bacteriana d'alcans en la columna òxica o bé en el mateix paleosòl (Allen *et al.*, 1971).

✿ A la mostra **Benamaurel-1** s'ha trobat per primera vegada una altra sèrie d'**alcanols secundaris** amb el grup hidroxil situat en posicions centrades a la cadena hidrocarbonada. Els homòlegs més abundants de la sèrie són: 7-C₂₄, 8-C₂₅, 9-C₂₆, 10-C₂₇, 11-C₂₈, 12-C₂₉, 13-C₃₀, 14-C₃₁, 15-C₃₂ i 16-C₃₃. El predomini de la distribució és senar a partir de l'alcohol de C₂₉ i els més abundants són els alcohols de C₂₉ i C₃₁.

Aquests tipus de distribucions han estat identificades en els extractes d'algunes plantes superiors (Netting i Macey, 1971) i la seva presència en ambients deposicionals lacustres és indicativa d'aports terrestres (Grimalt *et al.*, 1991b).

✿ A les mostres **Orce-7** i **Benamaurel-1** es presenta una sèrie de **cetoalcohols** fins ara mai descrita. Es caracteritza per un grup carbonil situat a (ω -1) i el grup hidroxil a l'extrem de la cadena hidrocarbonada. La distribució d'**Orce-7** és unimodal i comprèn els homòlegs de C₂₀ a C₃₂. El predomini és parell a partir de l'homòleg C₂₈ i el cetoalcohol més abundant és de vint-i-sis àtoms de carboni. En canvi, a **Benamaurel-1** només s'han trobat els homòlegs de C₂₈ a C₃₂, la distribució presenta predomini parell i el cetoalcohol més abundant és C₃₀.

La presència dels homòlegs de massa molecular gran apunta a un possible origen algal, però sense excloure altres orígens.

✿ A la mostra **Benamaurel-1** s'ha identificat per primera vegada una nova sèrie de **cetoalcohols**, caracteritzada per presentar el grup carbonil a la posició dos i el grup hidroxil a les posicions: (ω -18)-C₂₅; (ω -18) i (ω -17)-C₂₆; (ω -18), (ω -17) i (ω -16)-C₂₇; (ω -18), (ω -17) i (ω -16)-C₂₈; (ω -18), (ω -17) i (ω -16)-C₂₉; (ω -18), (ω -17), (ω -16)-C₃₀; (ω -18) i (ω -17)-C₃₁; (ω -18)-C₃₂; (ω -18)-C₃₃; (ω -18)-C₃₄ i (ω -18)-C₃₅, essent més abundants els homòlegs amb el grup alcohol localitzat en la posició (ω -18). La distribució comprèn els homòlegs de C₂₅ a C₃₅, sense predomini parell/senar i amb un màxim al cetoalcohol de 31 àtoms de carboni.

Fins ara no han estat descrits els precursors d'aquests cetoalcohols, però, probablement es puguin formar per oxidació dels corresponents alcandiols.

✿ A les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente (Botardo)** s'ha identificat una distribució modal d'**hemiacetals insaturats** a la posició 1, que comprèn els homòlegs C₂₁ a C₃₂, amb predomini parell i màxim a C₃₀.

Aquests compostos, fins a l'actualitat no han estat descrits en mostres geològiques, caldria associar-los a un artefacte que es formaria a partir de la reacció de l'aldehid amb el metanol. Primer es formaria l'hemiacetal insaturat i després aquest evolucionaria al corresponent acetal.

✿ Les cetones **2,6,10,14-tetrametilpentadecan-7-ona** i **2,6,10,14-tetrametilpentadecan-3-ona** es descriuen en la mostra de **carbonat de Mequinensa**. Aquests compostos no han estat descrits mai en mostres geològiques.

Els precursors d'aquestes cetones d'estructura isoprenoide podrien provenir del fitenol dels arqueobacteris d'ambients hipersalins.

✿ A les mostres de la conca d'**Orce** i de **Mequinensa** apareixen els **esters etílics** de cadena curta, de C₁₂ a C₁₈. Pel que nosaltres sabem, aquests compostos mai han estat descrits en mostres d'origen geològic, per tant, seria la primera vegada que aquests esters es descriuen en sediments antics.

Els precursors d'aquests compostos no han estat identificats, però no s'hauria d'excloure un possible origen bacterià, donat que als homòlegs de C₄ i C₅ identificats per Jüttner (1992) en sistemes fluvials se'ls ha atribuït aquest origen.

✿ En la quarta fracció de les mostres de la conca d'**Orce** i de **Mequinensa** també es descriuen els **esters isopropílics** de C₁₄ i C₁₆.

Els esters isopropílics no han estat descrits en organismes biològics ni en mostres d'origen geològic. 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).

✿ En la fracció àcida de les mostres **Orce-7**, **Canal de San Clemente (Botardo)** i **Rib-3** s'han identificat els **esters metílics dels 4-cetoàcids**. La mostra **Orce-7** presenta una distribució sense predomini parell/senar que comprèn els homòlegs de C₁₇ a C₂₈ amb màxim a C₂₃. En canvi, a la mostra **Canal de San Clemente** es pot observar una distribució bimodal, de predomini senar, formada pels derivats C₁₇ a C₃₁, i màxims a C₁₇ i entre C₂₃-C₂₇, essent més abundants els homòlegs de longitud de cadena gran. La mostra **Rib-3** es caracteritza per una distribució formada pels homòlegs de C₁₄ a C₃₀, amb predomini senar i màxim a C₂₇.

És la primera vegada que es descriuen els 4-oxoàcids en un rang entre C₁₇-C₃₁ en mostres sedimentàries.

L'origen biològic d'aquests cetoàcids encara no s'ha descrit, però probablement provinguin de l'acció bacteriana sobre àcids carboxílics, en aquest cas, provinents d'aports majoritàriament terrestres i, potser també, algals.

✿ Els **esters metílics dels 5-cetoàcids** també s'han trobat en les mostres **Orce-7**, **Canal de San Clemente (Botardo)** i **Rib-3**. En les dues primeres mostres hi predominen els homòlegs de longitud de cadena parell de C₂₀ a C₂₈ i màxim entre C₂₆-C₂₈. Mentre que la distribució de la mostra **Rib-3** comprèn els homòlegs de C₁₂ a C₃₀, amb predomini senar i màxim a C₂₅. Pel que nosaltres sabem, és la primera vegada que es troben aquests cetoàcids en mostres geològiques antigues.

L'origen biològic d'aquests compostos és desconegut, però la presència dels homòlegs de cadena llarga podria indicar un possible origen terrestre o, fins i tot, lacustre (àcids carboxílics lineals o 5-hidroxiàcids que han estat sotmesos a l'acció oxidant dels bacteris). Per tant, la presència d'aquests compostos podria indicar unes condicions suaus d'oxidació almenys en un cert estadi de la diagènesi (Barakat i Rullkötter, 1998).

✿ Per primera vegada s'han identificat els **esters metílics dels hidroxiàcids** amb el grup alcohol localitzat des de l'extrem de la cadena hidrocarbonada fins a la posició (ω-14) en la mostra de **carbonat de Mequinensa**.

Aquestes distribucions estan formades pels homòlegs de C₁₈-C₃₂, amb predomini parell i on el derivat més abundant és C₂₈.

L'origen d'aquests hidroxiàcids probablement sigui bacterià, donada la semblança amb la distribució dels (ω -1)-hidroxiàcids.

✿ Es descriu per primera vegada en un material geològic (**Rib-3**) una distribució d'**esters metílics dels (ω -2)-cetoàcids**. El perfil de la sèrie es caracteritza pel predomini dels homòlegs parells de C_{20} a C_{28} i el màxim es troba entre C_{24} i C_{26} .

El domini dels homòlegs de longitud de cadena gran suggereix que els aports predominants foren d'origen terrestre, encara que no s'hauria d'excloure una possible contribució algal.

✿ En la mostra de **carbonat de Mequinensa** s'han identificat per primera vegada els **esters metílics dels àcids hopànics** C_{32} de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ amb un metil addicional situat en la posició 13 de l'esquelet hopanoide.

L'origen d'aquests compostos es pot atribuir als bacteris metanòtrofs (Köster *et al.*, 1998).

7.3 Biomarcadors sofrats

✿ En ambdues mostres de **Mequinensa** s'han trobat els derivats sililats dels **alcantiols** de C_{14} a C_{20} , amb predomini parell i màxim a C_{14} . És la primera vegada que els alcantiols lineals es troben en una mostra geològica.

Els alcantiols es podrien formar per incorporació del sofre, provinent de la sulfato-reducció, a compostos orgànics funcionalitzats durant els primers estadis de la diagènesi.

✿ En les mostres geològiques **Rib-3** i **Rib-6** s'han identificat per primer cop els **estantiols** de 27 i 29 àtoms de carboni. El predomini de l'estantiol C_{27} es pot associar a una contribució d'origen algal.

Schmid (1986) va identificar aquests compostos en petrolis després d'aplicar un tractament de reducció. També s'han identificat en petrolis rics en sofre i mostres d'origen marí després de sotmetre-les a processos de reducció (Adam *et al.*, 1991; Kohnen *et al.*, 1991b, 1993; Schaeffer *et al.*, 1995), però mai s'havien descrit en la mostra original sense cap tractament reductiu.

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

✿ El **4-metilestantiol** de 30 àtoms de carboni ha estat identificat per primera vegada en la mostra **Rib-3**. Schmid (1986) va identificar l'homòleg de trenta àtoms de carboni en petrolis rics en sofre, després de sotmetre'ls a processos de reducció.

La presència d'aquest compost s'associa a aportats provinents de microalgues dinoflagel·lades d'aigua dolça (Robinson *et al.*, 1984b, 1987; Cranwell, 1988) o de les plantes aquàtiques d'origen lacustre, com la *Utricularia neglecta* (Klink *et al.*, 1992) o, fins i tot, de les algues diatomees (Volkman *et al.*, 1993; Barrett *et al.*, 1995), que també han estat sotmesos a l'acció dels bacteris sulfato-reductors.

✿ En les mostres **Rib-3** i **Rib-6** s'han trobat els derivats insaturats $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ del **30-(2-metilanol)-17(21)-hopè**. És la primera vegada que s'han descrit els tiolanilhopans insaturats en mostres d'origen geològic.

✿ En la mostra **Rib-3** també apareixen les sèries $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ del **30-[2'-(5'-metilanol)]-17(21)-hopè**. També és la primera vegada que es troben aquests compostos en mostres geològiques.

Aquestes dues famílies d'hopans podrien tractar-se de productes de diagènesi dels hopans.

✿ Els **13-metil-30-[2'-(5'-metilanol)]hopans** de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ han estat identificats per primera vegada també en la mostra **Rib-3**.

Aquests compostos probablement també es formen durant les primeres etapes de diagènesi, per incorporació del sofre al 13-metilhopantetrol, en presència de l'àcid sulfhídric generat pels bacteris sulfato-reductors (Valisolalao *et al.*, 1984).

La presència dels compostos hopanoides amb un metil addicional en el C-13 s'atribueix als bacteris metanòtrofs (Köster *et al.*, 1997a, 1998).

✿ És la primera vegada que es descriuen en mostres geològiques (**Rib-3**) els homòlegs **benzotiofens insaturats**: 4-metil-2-tricosanil benzotiofè i el 4-metil-2-pentacosanil benzotiofè amb una insaturació a la cadena lineal.

Aquests compostos probablement es formen per la incorporació del sofre procedent de l'acció dels bacteris sulfato-reductors en la matèria orgànica.