

CERAS FOSILES EN TURBA Y LIGNITO. COMPOSICION QUIMICA Y SIGNIFICANCIA GEOQUIMICA

POR

J. C. DEL RIO, F. J. GONZALEZ-VILA y F. MARTIN

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, C.S.I.C. Apartado 1052 EP. 41080 Sevilla

Recibido el 2 de abril de 1990

En versión definitiva el 3 de septiembre de 1990

RESUMEN.—Se ha estudiado por cromatografía de gases-espectrometría de masas la composición química de ceras fósiles aisladas de la turba de Padul y del lignito de Arenas del Rey, depósitos carbonosos situados próximamente en la cuenca miocénica de Granada. En todas las muestras se han aislado e identificado series homólogas de ácidos grasos lineales, saturados e insaturados, ácidos α -w dicarboxílicos, w-hidroxiácidos, alcoholes grasos, alcanos y alcanonas, que han permitido inferir el probable origen de la materia orgánica deposicional. Las diferencias encontradas en las distribuciones cualitativas y cuantitativas de componentes individuales de las series, permiten diferenciar a nivel molecular el grado de madurez de las diferentes muestras.

SUMMARY.—The wax fraction from peat and lignite deposits located very near in the miocenic Granada basin (Padul and Arenas del Rey) is composed by series of n-alkanes, n-fatty acids, branched and unsaturated fatty acids, α -w dicarboxylic acids, w-hydroxyacids, alkanols and methylketones. From the nature and distribution of such compounds it is inferred the nature of the depositional organic matter. Differences in distribution patterns and relative amounts of homologous series allow to differentiate between the maturity degree of the samples.

INTRODUCCION

Se admite genéricamente que durante y tras su deposición en cuencas sedimentarias, las acumulaciones de biomasa vegetal experimentan una secuencia de alteraciones físicas, químicas y bioquímicas (diagenesis, catagenesis), y dan lugar a la conocida serie de carbones de rango (rank) o grado de madurez creciente, desde la turba a la antracita (1).

Las ceras epicuticulares e internas presentes en esa biomasa original, químicamente complejas y heterogéneas, resisten los ataques microbianos de las primeras etapas diagenéticas y, junto al material lipídico de las paredes celulares de microorganismos que intervienen en dicho proceso, son responsables de la presencia de fracciones ceras en la materia orgánica sedimentaria (2, 3).

Se ha sugerido (4) que el estudio de la composición de estos lípidos, realizado generalmente con el fin de detectar marcadores biológicos de la materia orgánica original y el paleoambiente deposicional, también puede ayudar a precisar el concepto de rango en la gradación de carbones, si permite diferenciar entre carbones muy próximos en la escala metamórfica. Un caso ejemplar serían los diferentes litotipos que se distinguen a simple vista, por su color y textura, en depósitos de carbón de gran envergadura, como los de Victoria en Australia, correspondientes a deposiciones estratigráficas de diferentes materiales en diferentes condiciones ambienta-

les (5). En depósitos más pequeños, formados durante períodos de tiempo mucho menores, no son perceptibles diferentes litotipos y suele considerarse que son uniformes en profundidad.

En el presente trabajo se analizan comparativamente las características físico-químicas y estructurales de ceras aisladas de la turba de Padul (P) y del lignito de Arenas del Rey a 1,5 m (AR-A) y 3 m (AR-B) de profundidad, depósitos localizados en la cuenca miocénica de Granada muy próximos entre sí, con el fin de comprobar la potencial utilidad de este tipo de estudios para diferenciar entre carbones de bajo rango por su grado de madurez.

MATERIAL Y METODOS

Las características generales de los depósitos de turba y lignito, incluyendo su historia geológica, han sido anteriormente descritas (6, 7, 8). En la tabla I se recogen los principales datos químicos y geológicos de las muestras estudiadas.

Las muestras, molidas y tamizadas por 0,1 mm de luz de malla, se extrajeron con tolueno en un equipo Soxhlet de 500 cc de capacidad durante 48 horas, procediéndose a la renovación del disolvente cada 12 horas. Los sucesivos extractos se evaporaron conjuntamente a sequedad a presión reducida obteniéndose los respectivos extractos totales, con los siguientes rendimientos: P = 2,4 %, AR-A = 3,8 % y AR-B = 3,5 %.

Los extractos totales se fraccionaron en ceras y resinas en base a diferencias de solubilidad en isopropanol caliente, según el método anteriormente descrito (9). Los porcentajes de ceras respecto a los extractos totales fueron los siguientes: P = 61 %, AR-A = 34 %, AR-B = 33 %.

TABLE I
Características geoquímicas de las muestras

	P	AR-A	AR-B
ANÁLISIS INMEDIATO %			
humedad	32.1	12.1	11.1
cenizas	19.2	61.5	55.5
mat. volátil	36.9	17.9	25.3
carbono fijo	11.8	8.4	8.1
ANÁLISIS ELEMENTAL %(*)			
C	50.3	55.9	58.9
H	5.1	4.0	3.8
S	2.1	1.7	1.3
N	2.3	2.4	4.1
O (**)	40.2	36.0	32.3
H/C	1.21	0.85	0.77
O/C	0.59	0.48	0.41
MACERALES			
vitrinita	—	79.9	80.2
exinita	—	0.0	0.1
inertinita	—	20.1	19.7
PODER CALORIFICO (kcal/kg)	850	1155	1351

(*) Libre de humedad y cenizas.

(**) Por diferencia

El análisis elemental de los extractos totales y las fracciones ceras se realizó en un microanalizador Hewlett Packard 185 CHN y se presenta en la tabla II.

El análisis por espectroscopia de infrarrojos se realizó mediante la técnica de pastilla de BrK (1 mg de muestra por 200 mg de BrK), en un espectrofotómetro de FT-IR marca Nicolet mol. 5DX E. Cada espectro se registró en el intervalo de 400 a 4.000 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} .

Las ceras se saponificaron calentando a reflujo (100 mg) con 25 ml de KOH al 10 % en metanol y 25 ml de tolueno, durante 4-5 horas. La fracción hidroalcohólica (ácida) se lavó varias veces con tolueno para eliminar contaminaciones de la otra fase, se acidificó con ácido clorhídrico 1N y se extrajo con acetato de etilo. La fracción soluble en tolueno (neutra) se evaporó a sequedad en un rotavapor y se redisolvió en éter etílico para su análisis.

Las subfracciones ácidas, metiladas con diazometano y silanizadas con N,O-bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA), y neutras, se estudiaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) en un equipo Hewlett Packard 5988A. La separación de las distintas mezclas de componentes se realizó en una columna capilar de sílice fundida de 25 m de longitud y 0.2 mm de

TABLE II

Composición elemental de los extractos totales y de las respectivas fracciones de ceras

	C	H	O(*)	H/C	O/C
extracto P	76,46	12,22	11,32	1,92	0,11
cera P	76,04	11,86	12,10	1,87	0,12
extracto AR-A	81,32	9,36	9,32	1,38	0,08
cera AR-A	79,22	9,16	11,61	1,38	0,11
extracto AR-B	82,76	9,34	7,90	1,35	0,07
cera AR-B	80,34	9,02	10,64	1,35	0,10

(*) Por diferencia

diámetro interno, impregnada de OV-101. La temperatura del horno se programó de 100 a 300 °C a una velocidad de 6 °C/min, dejándose al final isoterma durante 15 minutos. Como gas portador se utilizó helio a un flujo de 1 ml/min. Las condiciones del espectrómetro de masas fueron: voltaje del multiplicador de electrones 1800 eV, voltaje de ionización 70 eV e intervalo de masas 40-800.

La identidad de cada componente se determinó por comparación de sus espectros de masa con los de compuestos patrones inyectados en las mismas condiciones, con los de compuestos almacenados en las librerías del ordenador (NBS y Wiley) o tabulados (EPA/NIH Mass Spectral Data Base), o con espectros publicados anteriormente en la bibliografía, y en algunas series homólogas mediante la técnica de monitorización del ion simple (SIM). La cuantificación de los diferentes grupos de compuestos se realizó mediante medidas de áreas cromatográficas referidas por el computador del equipo. Los índices de preferencia de carbono (IPC) de las diferentes series se calcularon según criterios anteriormente señalados (9).

RESULTADOS Y DISCUSION

Como es típico de carbones húmicos, se observa en la tabla I que el maceral más abundante en las muestras de lignito es vitrinita, procedente de restos de componentes vegetales humificados y de madera. Este dato está de acuerdo con la elevada concentración de ácidos húmicos en las muestras y con la importante contribución de lignina a la materia orgánica de las muestras, revelada por métodos espectrocópicos y degradativos (10). Es interesante destacar la práctica ausencia de exinita, maceral procedente de los restos vegetales más ricos en material lipídico, en desacuerdo con los relativamente altos rendimientos de extracción obtenidos. En cuando a inertinita, maceral proveniente de tejidos celulares degradados, que refleja la existencia de procesos degradativos térmicos de la materia orgánica original (11), las muestras estudiadas contienen porcentajes elevados en comparación con los valores dados para otros lignitos (5).

De acuerdo con observaciones anteriores (12), los rendimientos de extracción aumentan al pasar de la turba al lignito. Estos rendimientos mejoraban notablemente utilizando mezclas tolueno/metanol, pero se han evitado porque se comprobó que coextraían material húmico de bajo peso molecular que dificultaba grandemente el posterior análisis cromatográfico. Es de señalar el notable mayor contenido relativo en ceras del extracto de turba, que parece poner de manifiesto que el material vegetal preservado en este depósito es más rico en este tipo de componentes o ha experimentado una menor alteración.

Al igual que los datos de análisis elemental, los espectros de IR de las diferentes ceras (no mostrados aquí) fueron similares entre sí y en comparación con otras ceras de carbones de bajo rango (13), destacando las diferentes vibraciones de C-H en grupos CH_2 y CH_3 a 2945, 2857, 1450 y 1370 cm^{-1} , la banda a 725 cm^{-1} que corresponde a vibraciones del esqueleto $(\text{CH}_2)_n$ con n mayor de 4, y una banda bien definida a 1730 cm^{-1} asignada a vibraciones C = O de ésteres. Estas absorciones confirman que las ceras son fundamentalmente alifáticas y contienen ésteres de cadena larga en su composición.

En las figuras 1 y 2 se muestran los cromatogramas de las subfracciones ácidas y neutras de las ceras de P y AR-A, estos últimos muy similares a los de la muestra AR-B. Los porcentajes relativos de las diferentes series homólogas de compuestos identifica-

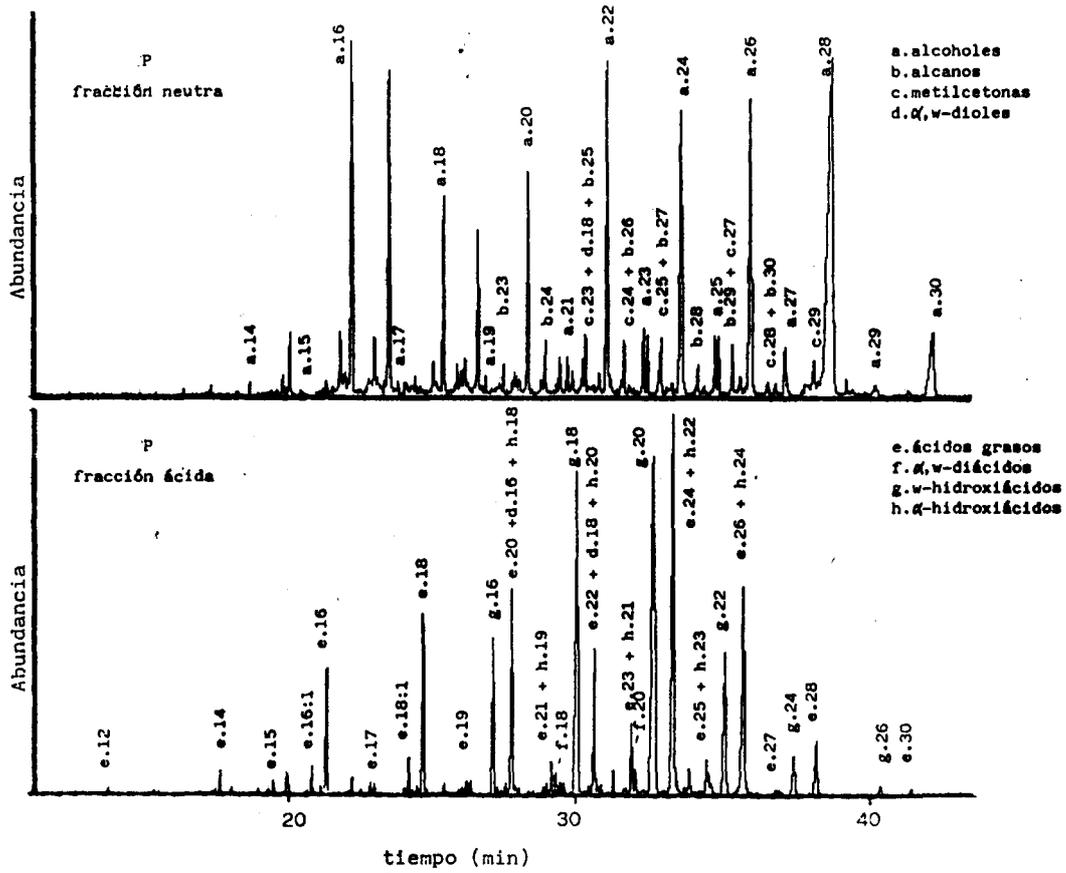


Figura 1
Cromatogramas de ion total de las subfracciones ácida y neutra de la cera aislada de la turba.

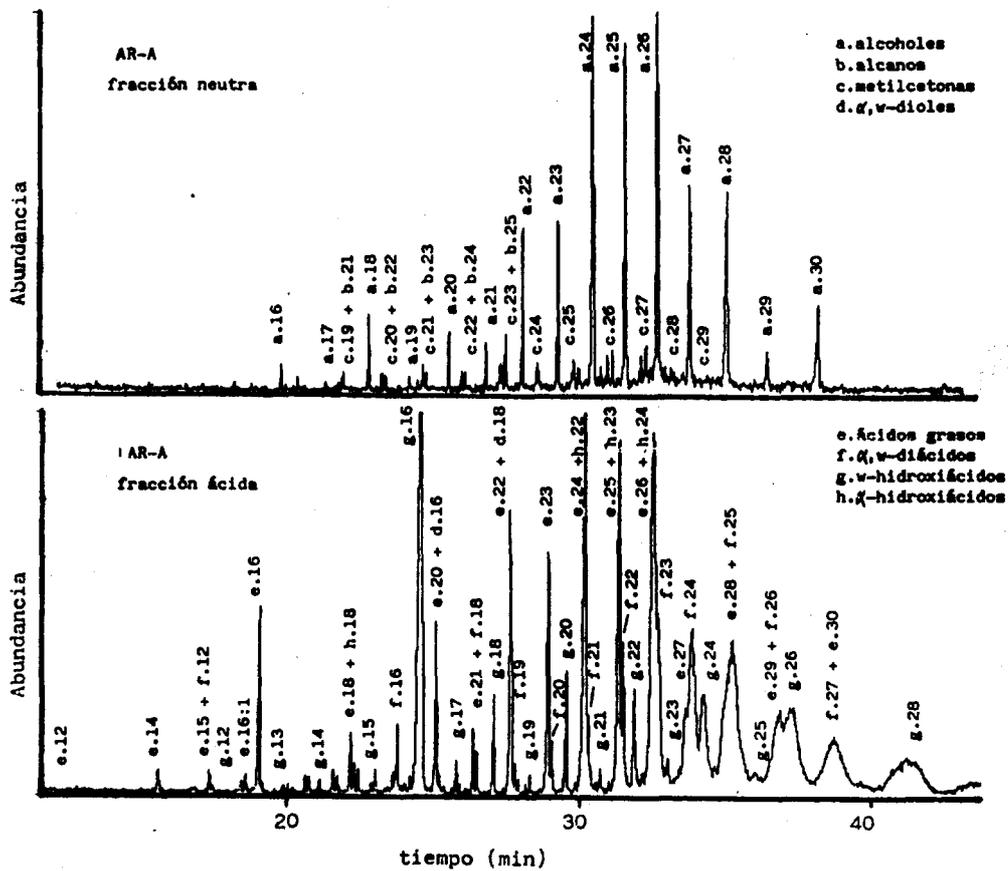


Figura 2
Cromatogramas de ion total de las subfracciones ácida y neutra de la cera aislada de una muestra de lignito.

dos en cada una de las ceras se aproximan en los tres casos al 90 %, y se presentan en la tabla III.

De acuerdo con otros autores (14), la elevada complejidad de los extractos brutos impide prácticamente que su fraccionamiento en ceras y resinas sea lo suficientemente neto como para que cada subfracción contenga exclusivamente componentes céreos o resínicos. Así, se ha comprobado que las diferentes fracciones resinas de estas muestras contienen componentes típicos de las ceras, terpenoides o esteroides en particular, y otros, como alcanos y ácidos grasos, que se detectan en intervalos de átomos de carbono y concentraciones globales muy diferentes (10).

TABLA III

Porcentajes relativos de las diferentes series de compuestos identificados en las subfracciones ácida y neutra de las ceras

	P	AR-A	AR-B
n-ác. grasos C12-C23 + insat.	38,2	43,1	40,0
α -w-hidroxiác. C12-C28	8,1	5,3	4,9
ac. α -w dicarbox. C12-C29	1,2	13,5	9,8
n-alcoholes C16-C30 + α w dioles	40,6	29,1	35,8
n-alcanos C19-C31	2,1	0,9	0,7
n-alcan-2-onas C17-C29	1,9	2,9	2,7

A continuación se discute por separado el significado geoquímico-orgánico de las distribuciones de compuestos encontrados en las diferentes ceras.

a) Ácidos grasos lineales saturados e insaturados:

En la cera de P se identificó la serie de C₁₄ a C₃₀, con un fuerte predominio de los homólogos con cadena par de átomos de carbono, que se refleja en el alto valor del IPC (9.7). Esta serie presenta un máximo para el ácido C₂₄ y otro más pequeño entre el C₁₈ y el C₂₀. También se identificaron en esta muestra los ácidos grasos insaturados C_{16:1}, C_{18:1} y en menor abundancia, el C_{18:2}.

En la cera de AR-A, los ácidos grasos se encontraron en el rango de C₁₂ a C₃₂, con un ligero predominio de los homólogos de cadena par (IPC = 2.0) y una distribución bimodal con máximos a C₁₆ y C₂₆. En cuanto a los ácidos grasos insaturados, sólo se identificó el C_{16:1}. En el caso de la cera de AR-B, se identificaron en el rango de C₁₄ a C₂₈, también con un predominio de los homólogos de cadena par, (IPC = 3.4) y distribución bimodal con máximos a C₁₆ y C₂₆. En este caso se identificaron los ácidos insaturados C_{16:1}, C_{18:1} y el C_{18:2} en menor proporción.

Las distribuciones observadas son similares a las encontradas en turbas (15) y en otros carbones de bajo rango (9, 16). La predominancia de los homólogos >C₂₂ es característica de la distribución de ácidos grasos en plantas superiores (1, 2), aunque algunos han podido ser sintetizados por microorganismos (17). La distribución bimodal en AR-A y AR-B, con relativa abundancia de homólogos de menor

peso molecular, parece sugerir también la posible contribución de microorganismos y/o algas (18, 19).

El valor del IPC en la cera de P es notablemente superior al que presentan las ceras de AR-A y AR-B, lo que sugiere que estas últimas se encuentran en un estado más evolucionado.

Los homólogos insaturados son frecuentes en un amplio espectro de organismos (2), pero muy inestables geoquímicamente, por lo que su presencia, también detectada en carbones de otros orígenes (9, 16), indica que los tres carbones son bastante inmaduros.

b) Ácidos α ,w-dicarboxílicos:

Los porcentajes y distribuciones de estos compuestos varían claramente de una muestra a otra (tabla III). Así, mientras las ceras de P contienen sólo cantidades muy pequeñas (1,2 %) de los diácidos C₁₆, C₁₈ y C₂₀, en las ceras de AR-A estos compuestos se encuentran en un porcentaje relativo mucho mayor (13,5 %) en el rango de C₁₂ a C₂₉, con un ligero predominio par, y un máximo para el homólogo a C₂₄ y otro más pequeño para el C₁₆. Similar distribución se detecta en la cera de AR-B, pero en menor abundancia (9,8 %). Otros autores (20, 21) también han identificado α -w diácidos como serie predominante en turbas, aunque con distribución diferente a la que presentan las ceras del lignito estudiado.

Los α -w diácidos no se han detectado en la fracción resina (10), por lo que se encuentran en los extractos totales en forma esterificada. Su origen pueden ser muy variado. Son constituyentes notables de la suberina de plantas superiores (22), por lo que su presencia en extractos bituminosos de sedimentos suele considerarse evidencia de una contribución directa de plantas superiores. No obstante, otros autores sugieren que su presencia en muestras geológicas podría ser debida a oxidaciones microbianas de hidrocarburos (23), ácidos monocarboxílicos (24) o w-hidroxiácidos (25). Como en nuestro caso la distribución de los ácidos α ,w-dicarboxílicos en AR-A es similar a la que presentan los ácidos grasos, no es descartable que la oxidación microbiana de éstos sea el principal origen de los α ,w-diácidos en esta cera, tendencia que no se observa en las otras muestras debido a su baja abundancia.

c) Hidroxiácidos:

Estos compuestos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y son constituyentes característicos de los polímeros cutina y suberina (22), por lo que su presencia en materia orgánica sedimentaria, tanto en forma libre como esterificada no es infrecuente.

En las muestras P y AR-B se identificaron en el rango C₁₆-C₂₆, con un fuerte predominio de los homólogos de cadena par y máximos para el C₁₈ y C₂₀ en P y C₁₆ y C₂₆ en AR-B, mientras que en la cera de AR-A se han identificado en el rango C₁₂-C₂₈ también con un fuerte predominio par y máximos a C₁₆ y C₁₈-C₂₀. Las distribuciones encontradas por Ekman y Ketola (20) y Ketola et al. (26) en turbas son más similares a la muestra AR-A que a las otras dos. Se sugiere que la menor abundancia de C₁₆ y la no detec-

ción de homólogos de cadena más corta, los más representativos de los polímeros lipídicos, en la muestra P, podría deberse a su degradación preferencial por microorganismos en las primeras etapas diagenéticas.

Los *w*-hidroxiácidos en el rango C_{20} - C_{26} son raros en la cutina y componentes minoritarios en la suberina. Sin embargo, grandes proporciones de *w*-hidroxiácidos de cadena larga con máximos a C_{22} , C_{24} , C_{26} o C_{28} se han encontrado en lípidos ligados de los musgos formadores de turbas (27). Las bacterias no contienen *w*-hidroxiácidos pero algunos microorganismos aerobios son capaces de hidroxilar los ácidos monocarboxílicos en la posición *w* (28, 29). En nuestro caso, la similitud entre las distribuciones de éstas dos series en las ceras de las tres muestras parece estar de acuerdo con esta hipótesis.

En la cera de P se han identificado también trazas de α -hidroxiácidos, en el rango C_{18} - C_{24} , con ligero predominio de los homólogos de cadena par. En AR-A sólo pudieron identificarse los homólogos C_{22} y C_{23} . Estos compuestos pueden provenir de la degradación de los ácidos grasos (30), aunque los homólogos C_{10} a C_{20} pueden ser sintetizados también por bacterias gram-negativas (27).

d) Alcoholes grasos:

Como era de esperar, este es el grupo de compuestos predominante en las fracciones neutras de las diferentes ceras. En los tres casos se han encontrado en el intervalo desde C_{16} a C_{30} , con distribuciones bimodales y máximos a C_{16} - C_{28} (P), C_{18} - C_{26} (AR-A) y C_{18} - C_{24} (AR-B). El predominio de los homólogos de cadena par se refleja en los valores de IPC, mucho mayor en la cera de P (12.8) que en las de AR-A (2,0) y AR-B (2,6), siguiendo una tendencia manifestada en otras series, en consonancia con una clara distinción entre los grados de madurez de las muestras.

Ekman (15) encontró que los alcoholes en las ceras de las plantas predominan en el rango C_{24} - C_{30} , mientras que en turbas, la distribución se inclinaba hacia cadenas más cortas, con predominio de los homólogos entre C_{20} y C_{28} , y máximos alrededor de C_{22} .

En todas las ceras se identificaron también los α ,*w*-dioles C_{16} y C_{18} , aunque en menor abundancia en la cera de AR-B que en las demás. Los α ,*w*-dioles también pueden provenir de la cutina y la suberina de las plantas superiores (22).

e) Otros compuestos:

Junto a los alcoholes, se han identificado en la fracción neutra de las distintas ceras, series de alcanos y *n*-alcan-2-onas, así como el ácido ferúlico en la cera AR-B.

Las *n*-alcan-2-onas se han detectado también en las resinas de todas las muestras (10). En la cera de P se encuentran en el rango de C_{17} a C_{29} con un predominio de las cadenas de átomos de carbono impar y máximo para el C_{23} . En las ceras de AR-A y AR-B, se han identificado entre C_{19} y C_{29} , con máximos entre C_{23} y C_{25} y con un mayor predominio de los homólogos de cadena larga (mayores de C_{21}) que en la muestra P. Los valores de IPC son de 2.4 para

la cera de P y de 2.1 y 1.8 para las muestras de AR-A y AR-B respectivamente.

Los *n*-alcanos se han encontrado en el rango C_{19} - C_{31} , con predominio de los homólogos de cadena impar y máximo para el C_{25} . Los valores de los IPC de *n*-alcanos de las distintas ceras son similares y se encuentran entre 1.3 y 1.5. En todos los casos, esta serie es poco abundante con respecto a las demás. El predominio de los homólogos superiores (mayores de C_{20}) en todas las muestras sugiere una importante contribución en su origen de hidrocarburos de plantas superiores (1).

El ácido ferúlico forma parte de la estructura de la suberina (22) y ha sido también identificado en extractos de turba (15).

CONCLUSIONES

El análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas de las fracciones ceras de la turba de Padul y el lignito de Arenas del Rey permite la detección de las mismas series de compuestos en forma esterificada, probablemente según los mecanismos propuestos por Ketola et al. (26, 31), aunque se observan entre las muestras algunas diferencias significativas en distribuciones y contenidos relativos.

La composición de las ceras sugiere que en ambas depósitos el origen principal de la materia orgánica deposicional fueron las plantas superiores, sin descartarse la participación de algas y la existencia de actividad microbiana entre los procesos que siguieron a la deposición y enterramiento de dicha materia orgánica.

La detección de ácidos grasos insaturados indica que ambos sedimentos son inmaduros, aunque los valores del IPC de todas las series, mayores en la turba que en el lignito, distingue un mayor grado de evolución de este último. Es de destacar que la alta proporción de compuestos de cadena larga, >20 átomos de C, como *w*-hidroxiácidos, ácidos grasos, α ,*w*-diácidos y alcoholes, diferencia a las ceras de las muestras estudiadas de los biolípidos cutina y suberina de las plantas superiores, que poseen cadenas alquílicas más cortas.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. González Prado del Instituto Nacional del Carbón y sus Derivados de Oviedo, C.S.I.C. el análisis de macerales y a Dña. Trinidad Verdejo la asistencia técnica. La realización de este trabajo se llevó a cabo mediante un proyecto de investigación (PB87-0277) financiado por la DGICYT.

BIBLIOGRAFIA

1. TISSOT, B. P. y WELTE, D. H.; *Petroleum Formation and Occurrence*; Springer-Verlag, Berlin (1984).
2. KOLATTUKUDY, P. E.; *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*; Elsevier, Amsterdam (1976).
3. EGLINTON, G., HUNNEMAN, D. H. y DOURAGEY-ZADEH; *Tetrahedron*, **24**, 5929-5938 (1968).

4. NEAVEL, R. C.; *Coal structure*. M. L. Gorbaty y K. Ouchi. Eds. American Chemical Society, Washington D.C., 1-13 (1981).
5. SCHOBERT, H. H.; *The Chemistry of Low-Rank Coals*; Am. Chem. Soc. Symp. Series 264, Washington (1984).
6. JUNTA DE ANDALUCÍA. *La Minería Andaluza*. Consejería de Economía y Fomento. Dirección General de Industria, Energía y Minas (1986).
7. ALMENDROS, G., DORADO, E. y POLO, A.; *Anal. Edaf. Agrobiol.*, **40** (1-2), 163-178 (1981).
8. MARTÍN, A. y GARCÍA-ROSSELL, L.; *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Secc. Geol.)*, **68**, 57-64 (1970).
9. GONZÁLEZ-VILA, F. J., MARTÍN, F. y CUBERO, F.; *An. Quím.*, **83C**, 295-299 (1987).
10. DEL RIO, J. C.; *Caracterización Geoquímico-Orgánica de Carbones de Bajo Rango de la Cuenca Miocénica de Granada*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla (1989).
11. WINANS, R. E. y CRELLING, J. C.; *Chemistry and Characterization of Coal Macerals*. ACS Symp. Series 252. Am. Chem. Soc., Washington (1984).
12. HOLLERBACH, A. y HAGEMANN, H. W.; *Organic geochemical and petrological investigations into a series of coals with increasing rank*. Proc. Int. Conf. on Coal Science, Düsseldorf. Glückauf GmbH, 80-85 (1981).
13. CUBERO, F.; *Caracterización de las fracciones que constituyen la materia orgánica del lignito de Puente de García Rodríguez*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla (1986).
14. IVANOV, C. P., POPOV, A. D., DODOVA, D., ROUSCHEV, D. y ZLANTANOV, A.; *Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, **26**, 1205-1208 (1973).
15. EKMAN, R.; *A chromatographic analysis of the wax components of peat and peat forming plants*. Proc. Symp. on Properties of organic peat components and their effect on metabolism, Braunschweig, septiembre (1977).
16. CHAFFEE, A. L., PERRY, G. J., JOHNS, R. B. y GEORGE, A. M.; *Coal Structure*. Gorbaty, M. y Ouchi, K., Eds. Am. Chem. Soc., Washington, 113-131 (1981).
17. FUCHSMAN, C. H.; *Peat: industrial chemistry and technology*, Academic Press, New York (1980).
18. ORO, J., NOONER, D. W. y WIKSTROW, S. A.; *Science*, **147**, 870-874 (1965).
19. PARKER, P. L., VAN BAALEN, C. y MAURER, L.; *Science*, **155**, 707-708 (1967).
20. EKMAN, R. y KETOLA, M.; *Kemia-Kemi*, **7/8**, 488-493 (1981).
21. KETOLA, M., EKMAN, R. y LUOMALA, E.; *Compositional features of waxy materials in Finnish peat*. Proc. Int. Symp., Bemidji, Minnesota, octubre, 211-238 (1981).
22. KOLATTUKUDY, P. E.; *Science*, **208**, 990-1000 (1980).
23. KESTER, A. S. y FOSTER, J. W.; *J. Bacteriol.*, **85**, 859-869 (1963).
24. HAUGH, P., SCHNOES, H. K. y BURLINGAME, A. L.; *Science*, **158**, 772-773 (1967).
25. EGLINTON, G., HUNEMAN, D. H. y McCORMICK, A.; *Org. Mass Spectr.*, **1**, 593-611 (1968).
26. KETOLA, M., LEHTONEN, K. y HELENIUS, R.; *Finn. Chem. Lett.*, **13**, 155-164 (1986).
27. MENDOZA, Y. A., GULOCAR, F. O., HU, Z. L. y BUCHS, A.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **31**, 107-127 (1987).
28. HEINZ, E., TULLOCH, A. P. y SPENCER, J. F. T.; *J. Biol. Chem.*, **244**, 882-888 (1969).
29. CALDICOTT, A. B. y EGLINTON, G.; *Phytochem.*, **15**, 1139-1143 (1976).
30. CRANWELL, P. A.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 547-553 (1981).
31. KETOLA, M., LUOMALA, E., PHILAJA, P. y NYROREN, T.; *Fuel*, **66**, 600-606 (1987).