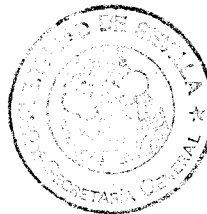


R. 4079

$\frac{+}{364}$



CARACTERIZACION GEOQUIMICO-ORGANICA DE CARBONES DE BAJO RANGO
DE LA CUENCA MIOCENICA DE GRANADA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

Quese registra esta Tesis Doctoral
al folio 192 número 59 del libro
correspondiente de 9 OCT. 1989
Sevilla,

El Jefe del Negociado de Tesis,

Olivia Daffite

Memoria presentada para optar al
Grado de Doctor en Ciencias Químicas
por José Carlos del Río Andrade

CARACTERIZACION GEOQUIMICO-ORGANICA DE CARBONES DE BAJO RANGO
DE LA CUENCA MIOCENICA DE GRANADA

por

José Carlos del Río Andrade

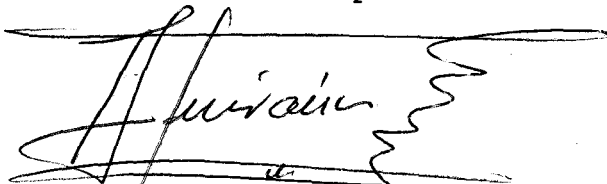
Memoria presentada para optar al Grado
de Doctor en Ciencias Químicas



Fdo. José Carlos del Río Andrade
Licenciado en Ciencias Químicas

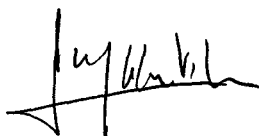
Visado en Sevilla, Octubre de 1989

El Catedrático ponente

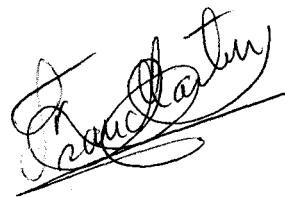


Fdo. A. Giraúm Pérez
Catedrático de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Sevilla

Directores,



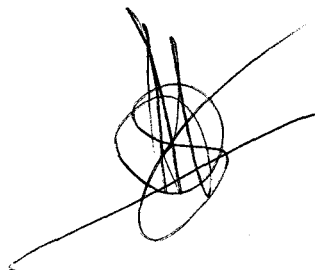
Fdo. F. J. González Vila
Investigador científico
del C.S.I.C.



Fdo. F. Martín Martínez
Profesor de Investigación
del C.S.I.C.

PROFESOR DOCTOR D. ANTONIO TRONCOSO DE ARCE, DIRECTOR DEL
INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGIA DE SEVILLA,
DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

C E R T I F I C A : Que la presente Memoria de Investigación
titulada "Caracterización geoquímico-orgánica de carbones de
bajo rango de la cuenca miocénica de Granada", presentada por
D. José Carlos del Río Andrade para optar al Grado de Doctor
en Ciencias Químicas, ha sido realizada en la U.E.I. de
Física y Química Ambiental de este Instituto, bajo la
dirección de los Dres. F.J. González Vila y F. Martín
Martínez, reuniendo todas las condiciones exigidas a los
trabajos de Tesis Doctorales.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and lines, positioned in the lower right quadrant of the page.

en Sevilla, a 4 de Octubre de 1989

Deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas:

Al Prof. Dr. D. Alfonso Guiraúm Pérez, Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Sevilla, por su gentileza en actuar de ponente de esta Tesis.

Al Prof. Dr. D. Antonio Troncoso de Arce, Director del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, C.S.I.C., por las facilidades dadas para la realización del presente trabajo.

Al Prof. Dr. D. Francisco Martín Martínez y al Dr. D. Francisco J. González Vila, directores de la línea de investigación en la que se encuentra este trabajo y sin cuyas continuas orientaciones y enseñanzas no se hubiera realizado el mismo. A ambos les agradezco tanto su inestimable ayuda en la elaboración y discusión de los resultados como su constante estímulo y sincera amistad.

Al Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla por la realización de las medidas FT-IR y al Prof. Dr. D. H.-D. Lüdemann de la Universidad de Regensburg (Alemania) por la ayuda prestada en la realización de los espectros de ESR y CP/MAS RMN de ¹³C.

Al Dr. D. José V. Ibarra del Instituto de Carboquímica de Zaragoza (C.S.I.C.) por la realización de las medidas de pirólisis lenta.

A todos los compañeros del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, que de una manera u otra contribuyeron a la realización de este trabajo, y en especial a Dña. Trinidad Verdejo por su valiosa ayuda técnica durante el desarrollo del mismo.

INDICE

I.- JUSTIFICACION, INTERES Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	1
II.- INTRODUCCION	7
II.1.- ORIGEN, FORMACION Y ESTRUCTURA DEL CARBON	8
II.2.- CONCEPTOS BASICOS Y ANTECEDENTES DE LA GEOQUIMICA-ORGANICA DE CARBONES	15
II.2.1.- El concepto de marcador biológico	16
II.2.2.- Relaciones precursor/marcador biológico	16
II.2.3.- Orígenes de los marcadores biológicos	19
II.2.4.- Marcadores biológicos en carbones de bajo rango	32
II.3.- METODOLOGIAS Y TECNICAS PARA EL ESTUDIO GEOQUIMICO-ORGANICO DE CARBONES	34
III.- MATERIAL Y METODOS	43
III.1.- LOCALIZACION Y DESCRIPCION GEOLOGICA DE LOS DEPOSITOS DE TURBA Y LIGNITO	44
III.1.1.- Lignito de Arenas del Rey	44
III.1.2.- Turba de Padul	48
III.2.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA EL ANALISIS	50
III.3.- FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGANICA	52
III.3.1.- ESTUDIO DE LOS BITUMENES DE LA TURBA Y EL LIGNITO	54
* Fraccionamiento de las resinas	54
* Fraccionamiento de las ceras	55
III.3.2.- ESTUDIO DE LOS LIPIDOS RETENIDOS EN OTRAS FRACCIONES	56
III.4.- DESCRIPCION DE LOS METODOS Y TECNICAS DE ANALISIS DE LAS MUESTRAS TOTALES Y SUS FRACCIONES ORGANICAS	56
III.4.1.- CROMATOGRAFIA DE GASES (GC/MS)	56

III.4.1.1.- Métodos de derivatización.	57
* metilación con diazometano	57
* silanización con N,O-bis(trimetilsilil)- trifluoroacetamida (BSTFA)	58
III.4.1.2.- Métodos de cuantificación	58
III.4.2.- CROMATOGRAFIA DE GASES-ESPECTROMETRIA DE MASAS (GC/MS)	59
III.4.3.- METODOS ESPECTROSCOPICOS	60
III.4.3.1.- Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR)	60
III.4.3.2.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de C-13 en estado sólido (CP/MAS RMN de 13-C)	61
III.4.3.3.- Espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR)	61
III.4.4.- ANALISIS DEGRADATIVOS TERMICOS	62
III.4.4.1.- Pirólisis lenta en combinación con FT- IR y GC	62
III.4.4.2.- Pirólisis flash-cromatografía de gases- espectrometría de masas (Py-GC/MS)	65
IV.- RESULTADOS Y DISCUSION	67
IV.1.- CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS DE LAS MUESTRAS TOTALES DE TURBA Y LIGNITO	67
IV.1.1.- ESTUDIO DE LOS CARBONES POR METODOS ESPECTROSCOPICOS	72
IV.1.1.1.- Espectroscopía FT-IR	72
IV.1.1.2.- Espectroscopía de ESR	79
IV.1.1.3.- Espectroscopía de CP/MAS RMN de C13	85
IV.1.2.- ESTUDIO DE LOS CARBONES POR DEGRADACIONES TERMICAS	93
IV.1.2.1.- Estudio por pirólisis lenta en combinación con espectroscopía infrarrojos y cromatografía de gases	93

IV.1.2.2.- Estudio por pirólisis flash- cromatografía de gases-espectrometría de masas	103
IV.1.3.- DISTRIBUCIONES CUANTITATIVAS DE LAS DIVERSAS FORMAS DE MATERIA ORGANICA PRESENTES EN LAS MUESTRAS	119
IV.2.- ESTUDIO DE LAS FRACCIONES BITUMINOSAS	121
IV.2.1.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS BITUMENES	121
IV.2.1.1.- Análisis elementales	121
IV.2.1.2.- Espectroscopía de FT-IR	123
IV.2.1.3.- Espectroscopía de RMN de C-13	126
IV.2.2.- ESTUDIO DE LAS FRACCIONES RESINICAS	129
IV.2.2.1.- Hidrocarburos alifáticos	131
IV.2.2.2.- Acidos grasos	135
IV.2.2.3.- Cetonas y aldehidos alifáticos	141
IV.2.2.4.- Alcoholes alifáticos	151
IV.2.2.5.- Hidroxiácidos	160
IV.2.2.6.- Esteroles y estanonas	168
IV.2.2.7.- Compuestos diterpénicos	182
IV.2.2.8.- Compuestos triterpénicos	200
IV.2.2.9.- Compuestos aromáticos	217
IV.2.3.- ESTUDIO DE LAS FRACCIONES CEREAS	226
IV.2.3.1.- Fracción ácida	226
a) ácidos grasos lineales, saturados e insaturados	226
b) ácidos -,w-dicarboxílicos	231
c) hidroxiaácidos	234
IV.2.3.2.- Fracción neutra	236
a) alcoholes grasos	237
b) otros compuestos	238

IV.3.- ESTUDIO DE LAS SUSTANCIAS HUMICAS	242
IV.3.1.- ANALISIS ELEMENTAL	243
IV.3.2.- ESTUDIO POR METODOS ESPECTROSCOPICOS	247
IV.3.2.1.- Análisis por espectroscopía FT-IR	247
IV.3.2.2.- Estudio por espectroscopía de ESR	254
IV.3.2.3.- Estudio por RMN de C-13 en estado sólido	257
IV.3.3.-ESTUDIO DE LOS ACIDOS HUMICOS POR PIROLISIS FLASH	263
IV.3.4.- ESTUDIO DE LOS LIPIDOS RETENIDOS EN LOS ACIDOS HUMICOS.	269
IV.4.- ESTUDIO DE LOS RESIDUOS INSOLUBLES	279
IV.4.1.- CARACTERISTICAS ESPECTRALES	281
IV.4.2.- PIROLISIS FLASH-GC/MS DE LOS RESIDUOS INSOLUBLES	285
IV.4.3.- ESTUDIO DE LOS LIPIDOS RETENIDOS EN LOS RESIDUOS INSOLUBLES	290
V.- CONCLUSIONES	299
VI.- BIBLIOGRAFIA	307

I.- JUSTIFICACION, INTERES Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

I.- JUSTIFICACION, INTERES Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

La primera interrelación importante de la Química Orgánica con la Geología tuvo lugar en los años treinta, cuando el químico alemán Alfred Treibs aisló e identificó una serie de metaloporfirinas correlacionables con tetrapirroles de clorofilas, en pizarras bituminosas y petróleos. Esta fué la primera evidencia de que el origen del petróleo era, en parte, biológico y de que entre sus condiciones de formación no intervinieron necesariamente elevadas temperaturas (Treibs, 1935).

Prácticamente desde entonces nace la "GEOQUIMICA ORGANICA" (G.O.) como disciplina científica independiente, dentro de las Ciencias de la Tierra, que se ocupa, genéricamente, de estudiar la distribución, origen y evolución de compuestos bioquímicos en la geosfera,

incluyendo medios contemporaneos, sedimentos recientes y antiguos, carbones, petroleos, etc., extendiéndose así la química orgánica de los productos naturales a todo el complejo ciclo del carbono en la Naturaleza. La G.O. es la disciplina matriz de todas aquellas, como la Biogeoquímica o la Geomicrobiología, que estudian la vida como fuerza geológica y está íntimamente emparentada con la Paleontología y la Estratigrafía, en cuanto que todas ellas pretenden el mejor conocimiento del "registro fósil" tanto en extensión como en profundidad, para conocer su significado en sus aspectos biológicos y geológicos.

Los estudios geoquímico-orgánicos básicos, como son los que se ocupan de la diagénesis de la materia orgánica y de establecer los orígenes de compuestos específicos aislados del sedimento, tienen como principal objetivo el análisis y reconstrucción de ambientes sedimentarios antiguos y actuales y, en definitiva, el establecimiento de modelos deposicionales. Sin embargo, existe cada vez un mayor interés por la utilización de la G.O. como soporte de la prospección de recursos geológicos, de hidrocarburos principalmente, hasta el punto de que está contribuyendo a la definición de nuevas estrategias en la exploración de depósitos de combustibles fósiles.

Por todo ello, por el variado y atractivo espectro de intereses que abarca la G.O., entre los que no pueden

olvidarse el problema del origen de la vida y los análisis de muestras extraterrestres, su desarrollo en las últimas décadas ha sido espectacular. A dicho desarrollo han contribuido decisivamente, en un proceso prácticamente paralelo, los enormes avances experimentados por las técnicas instrumentales de análisis, tanto para la observación de las muestras como un todo (técnicas espectroscópicas, y especialmente la Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido), como para su estudio por métodos extractivos o degradativos, ya que el actual perfeccionamiento de los métodos de separación (cromatografías de gases y líquidos) e identificación (espectrometría de masas) han hecho posible el procesamiento de las complejas mezclas de compuestos orgánicos presentes en muestras geológicas.

La situación de la G.O. en España, en su doble vertiente de disciplina fundamental y "servicio científico", es aún bastante precaria. Por su falta de tradición, debido principalmente al retraso en la implantación de las técnicas analíticas que se precisan, es considerada como una disciplina residual más, insuficientemente ejercida tanto por geólogos como por químicos, tal como pone de manifiesto su escasa implantación en programas de Universidades y Escuelas Técnicas, si se exceptúa el caso de la Escuela Superior de Ingeniería de Minas de Madrid, que incluye en sus programas de doctorado diversos aspectos de la G.O.

Fuera del ámbito docente, la G.O. sólo es o ha sido objeto de investigación en algunos proyectos concretos llevados a cabo por diversos grupos de investigación del CSIC (Institutos de Ciencias Ambientales de Barcelona y de Recursos Naturales de Sevilla). Su escaso eco se refleja claramente en una reciente monografía sobre la situación de las Ciencias de la Tierra en España (CSIC, 1987), en la que se menciona la G.O. como una disciplina a desarrollar, abogándose por incrementar sus enseñanzas y la infraestructura de medios humanos y materiales necesarios para que se investigue en este campo.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, uno de los principales objetivos del presente trabajo es contribuir a paliar la insuficiencia de los estudios sobre G.O. en España, abordando en concreto la caracterización geoquímico-orgánica de carbones de bajo rango, con objetivos específicos bien definidos.

El primero de ellos se planteó como continuación de estudios anteriores sobre la G.O. del lignito de Puentes de García Rodríguez, La Coruña, (Cubero, 1985), aplicando a otros lignitos más próximos geográficamente un conjunto de avances metodológicos e instrumentales, con el ánimo tanto de complementar la caracterización geoquímico-orgánica de carbones de bajo rango españoles como en avanzar en el conocimiento estructural de sus diversas fracciones

orgánicas.

El otro objetivo fundamental de este trabajo es comprobar si es viable establecer relaciones diagenéticas entre las materias orgánicas de depósitos de una misma cuenca con diferente grado de madurez aparente, a través de las características fisico-químicas y estructurales de las diversas fracciones orgánicas de las muestras. Con este fin, se planteó inicialmente la evaluación de diferentes horizontes del lignito de Arenas del Rey (Granada), ampliándose posteriormente el estudio a un relativamente cercano depósito de turba localizado en Padul (Granada), con objeto de disponer también de muestras necesariamente próximas cronológicamente dentro de la serie metamórfica de carbones.

Los datos bibliográficos que se disponen sobre los materiales elegidos en este trabajo son muy escasos y apenas relacionados con la caracterización geoquímico-orgánica de los mismos. En los estudios realizados con el lignito de Arenas del Rey se ha tenido particularmente en cuenta su contenido en elementos radiactivos tales como Th, Re y U (Martín y García-Rossell, 1970), mientras que en los trabajos anteriores sobre la turba del Padul se ha abordado el estudio de su materia orgánica exclusivamente desde el punto de vista de su valor potencial como fertilizante orgánico (Polo et al., 1978; Almendros et al., 1981).

II.- INTRODUCCION

II.- INTRODUCCION

II.1.- ORIGEN, FORMACION Y ESTRUCTURA DEL CARBON

El carbón es un agregado heterogéneo compuesto básicamente de materiales orgánicos e inorgánicos. La composición de la fracción inorgánica es muy variable (Renton, 1982), destacando generalmente la presencia de diversos minerales de arcilla, cuarzo, carbonatos, sulfuros y sulfatos. El material inorgánico sólo se considera prácticamente a la hora de evaluar los usos comerciales del carbón. Por contra, la fracción orgánica es la que confiere al carbón su valor económico como combustible fósil y su estudio proporciona una información fundamental sobre su origen, proceso de formación y estructura.

Los materiales orgánicos reciben el nombre de

"macerales" (del latín macerare, separar) y derivan directamente de tejidos de plantas superiores, paredes celulares, exudados, etc., que tras un proceso de bio-descomposición se incorporan al estrato sedimentario donde posteriormente experimentan alteraciones físicas y químicas por la interacción de factores geológicos tales como el enterramiento, la compactación y el calentamiento. Aunque la naturaleza heterogénea de la materia orgánica del carbón se comprobó hace mucho tiempo por estudios microscópicos (White y Thiessen, 1913, 1920), el término maceral fué introducido por primera vez por Stopes en 1935, siendo revisado posteriormente por Spackman en 1958. Según este autor, los macerales son agregados ópticamente homogéneos de sustancias orgánicas, que poseen propiedades físicas y químicas distintivas, y se presentan de forma natural en materiales sedimentarios metamórficos e igneos de la Tierra.

Los diferentes tipos de macerales se reconocen por microscopía, y de acuerdo con la nomenclatura más aceptada se clasifican en tres grandes grupos: vitrinitas, exinitas (o liptinitas) e inertinitas (Ting, 1982; Winans y Crelling, 1984). Las vitrinitas son los macerales más abundantes y más importantes del carbón, proceden de las paredes celulares de las plantas y suelen representar entre el 70 y el 90 % de los carbones. Las exinitas derivan de los componentes céreos y resínicos de las plantas como son las resinas, esporas y

pólenes, representan un 5-15 % de los carbones y es el más alifático de los macerales. Las inertinitas derivan de tejidos celulares de plantas degradados por diversos mecanismos, y pueden oscilar entre el 5 y el 40 % de la materia orgánica de los carbones. Algunos autores consideran que el maceral inertinita es un producto de pirólisis de la madera, y por tanto muy rico en hidrocarburos policíclicos aromáticos (Wilson, 1987). En el esquema de la Tabla II.1 se muestran los tres grandes grupos de macerales así como los probables materiales precursores y los procesos de alteración que experimentan (Neavel, 1981).

La caracterización de los macerales del carbón presenta serios problemas derivados de la dificultad de su aislamiento de la matriz, y de su propia indefinición, ya que cada carbón forma parte de una serie metamórfica, que va desde turba hasta antracita, y en cada caso particular varían las propiedades físicas y químicas y la composición de los macerales.

Por simplificar pues, se suele considerar que la materia orgánica del carbón, como un todo, tiene su origen principal en las plantas superiores. En una primera fase se formarían depósitos de turba en zonas pantanosas en un proceso que comienza con la acumulación de restos vegetales. Estos restos contienen estructuras químicas orgánicas reconocibles, tales como celulosa y lignina, que van

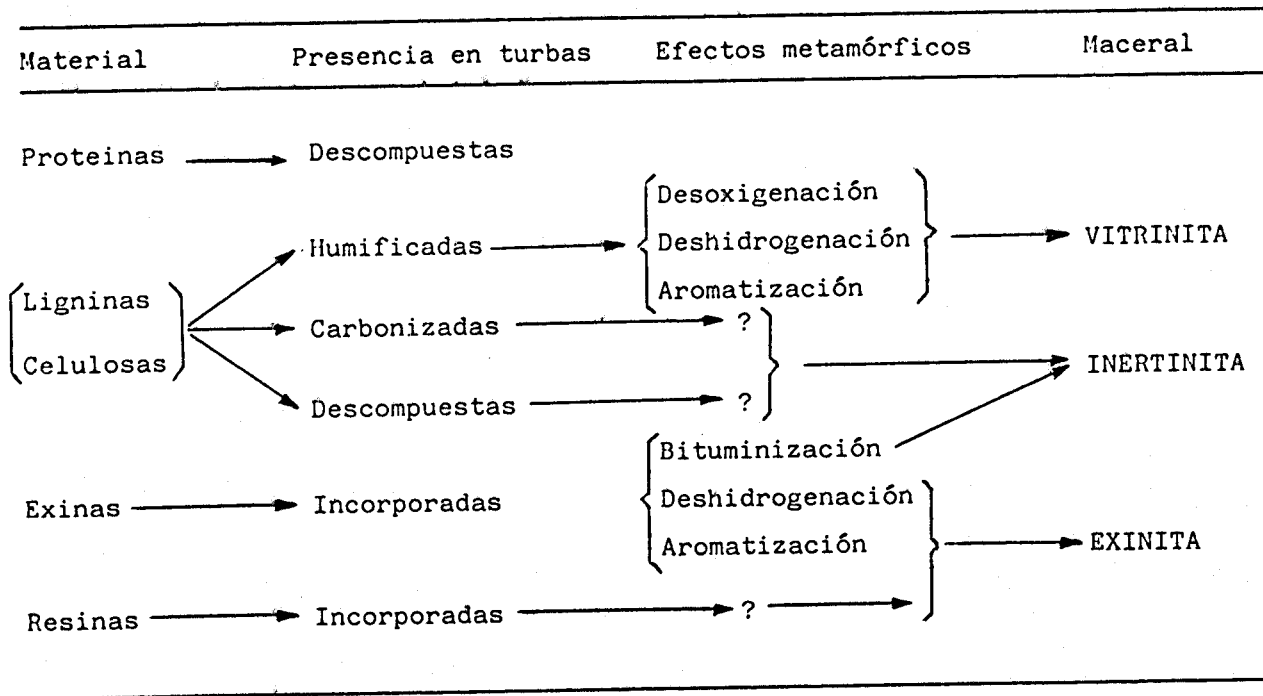


Tabla II.1.- Origen y clasificación de los principales grupos de macerales, según Neavel (1981).

alterándose paulatinamente a medida que progresa el proceso de carbonización. Durante estas transformaciones, aumenta el contenido en carbono y disminuye el contenido en oxígeno del sustrato, que aumenta así su poder calorífico. Al aumentar el rigor de las condiciones de formación del carbón aumenta el grado de carbonización o de madurez de éste, que se suele conocer por el nombre de "rango" del carbón. Para la mayoría de los fines, los diversos carbones pueden ser agrupados según el siguiente orden de rango: turba, carbón pardo/lignito, carbón subbituminoso, carbón bituminoso y antracita.

Aunque muchas propiedades físicas y químicas varían con el rango, no lo hacen de forma lineal. De hecho, el rango no puede representarse satisfactoriamente por ningún parámetro aislado como el contenido en carbono, el contenido en oxígeno, la reflectancia de vitrinita, la materia orgánica volátil, la densidad, el área superficial o el contenido en humedad. Neavel (1981) ha sugerido que el concepto de rango debe revisarse y aboga por el desarrollo de una clasificación más rigurosa de los carbones teniendo en cuenta las propiedades fundamentales de las vitrinitas y datos de la composición elemental y estructura molecular.

El proceso de carbonización suele dividirse en tres etapas. En la primera, de naturaleza bioquímica, la actividad microbiana influye decisivamente en los cambios

experimentados por los restos acumulados de plantas. Mientras los hidratos de carbono y otras sustancias accesibles a los microorganismos se biodegradan rápidamente, otras más estables como lignina, ceras y resinas se acumulan para dar lugar a la formación de bitúmenes y sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos). En la etapa de turba abunda la fracción de sustancias húmicas, que se forman en los suelos en el llamado proceso de humificación sin intervención de factores geológicos. Las sustancias húmicas también son identificables en cantidades significativas en carbones de bajo rango, disminuyendo su proporción con la madurez del carbón (Huc y Durand 1977).

En la segunda etapa, fase geoquímica, de más larga duración, los cambios químicos y físicos están gobernados principalmente por la temperatura, presión y tiempo (Teichmüller y Teichmüller, 1966). En la tercera etapa, fase metamórfica, por efecto de elevadas presiones y temperaturas, los carbones se convierten en grafito en breves periodos de tiempo.

Materiales de origen diferente, condiciones deposicionales y condiciones de tiempo-temperatura-presión durante el metamorfismo, dan lugar a una multitud de caminos potenciales del proceso de carbonización hasta concluir en los carbones actuales (Given, 1984).

De la propia complejidad en la composición química de los macerales individuales cabe inferir la imposibilidad de asignar una estructura molecular a la fracción orgánica del carbón. Se han sugerido diversos modelos representativos de la estructura del carbón que fueran consistentes con su comportamiento químico. Muchos de ellos han sido revisados recientemente por Meyers (1982). Uno de los primeros modelos fue el de Given (1960), que no intentaba representar la estructura química del carbón sino simplemente mostrar qué tipos de estructuras podían constituir el carbón. La estructura propuesta estaría de acuerdo con la presencia de compuestos aromáticos altamente sustituidos, y no muy condensados, con las funcionalidades que se presentan en el carbón y con su composición elemental.

Los modelos aceptados actualmente presentan la estructura del carbón como una red macromolecular entrecruzada por enlaces covalentes relativamente débiles que explicaría la rápida rotura del carbón en fragmentos más pequeños y solubles (Vahrman, 1970; Larsen 1978; Evans y Hooper, 1981; Green et al., 1982; Mallya y Zingaro, 1984; Grigoriew, 1987). La materia orgánica estaría formada por una mezcla compleja y heterogénea de macromoléculas insolubles, con cantidades menores de compuestos extraíbles en disolventes orgánicos o volátiles, atrapados en los poros de las macromoléculas (Green et al., 1982). El material orgánico macromolecular consistiría en una mezcla

compleja de varios tipos de estructuras simples tales como bencenos, fenoles, naftalenos, cicloalcanos, tetralinas, furanos, tiofenos, piridinas, etc., unidos entre sí por enlaces puente del tipo de metilenos, éteres, sulfuros, disulfuros, etc. (Hayatsu et al., 1982).

II.2.- CONCEPTOS BASICOS Y ANTECEDENTES DE LA GEOQUIMICA-ORGANICA DE CARBONES

Antes de exponer los precedentes y el estado actual de las investigaciones sobre G.O. de carbones, revisaremos una serie de conceptos básicos que presiden todos los estudios sobre G.O. de sedimentos.

II.2.1.- El concepto de marcador biológico:

Como señalábamos anteriormente, durante la deposición de los restos vegetales, la celulosa y proteína iniciales sufren una rápida biodegradación y desaparecen casi totalmente, mientras que otras sustancias resisten el ataque químico y microbiológico y pueden encontrarse en la materia orgánica sedimentaria sin apenas cambios estructurales. La presencia y origen de estos compuestos orgánicos en sedimentos recientes y antiguos es altamente dependiente del medio ambiente de sedimentación y de la historia térmica del sedimento (Didyk et al., 1978; Mackenzie et al., 1982;

Garrigues et al., 1988). Un número limitado de estas sustancias orgánicas presentan estructuras que pueden correlacionarse sin ambigüedad con productos biosintéticos propios de grupos específicos de organismos y reciben el nombre de 'fósiles moleculares' o 'marcadores biológicos'. Cambios pequeños en estas estructuras se deben a transformaciones microbianas en sedimentos recientes o a reacciones químicas durante la diagénesis en sedimentos antiguos, y su estudio permite reconstruir paleoambientes y procesos diagenéticos primarios (Eglinton y Murphy, 1969; Philp, 1985a, 1985b; Johns, 1986; Dobson et al., 1988; Eganhouse y Kaplan, 1988).

II.2.2.- Relaciones precursor/marcador biológico:

Para muchas clases de marcadores biológicos se han establecido relaciones definitivas precursor/marcador. Los precursores son productos naturales (biolípidos) bien conocidos mientras que los marcadores no son biosintetizados directamente pero se encuentran en la materia orgánica sedimentaria. En la Fig. II.1 se muestran algunos ejemplos de estas relaciones que explicaremos sucintamente a continuación.

(a) Se han comprobado las reacciones de conversión de los esteroides en los correspondientes esteranos (McKenzie et al., 1982). Así, los esteranos identificados en muchos

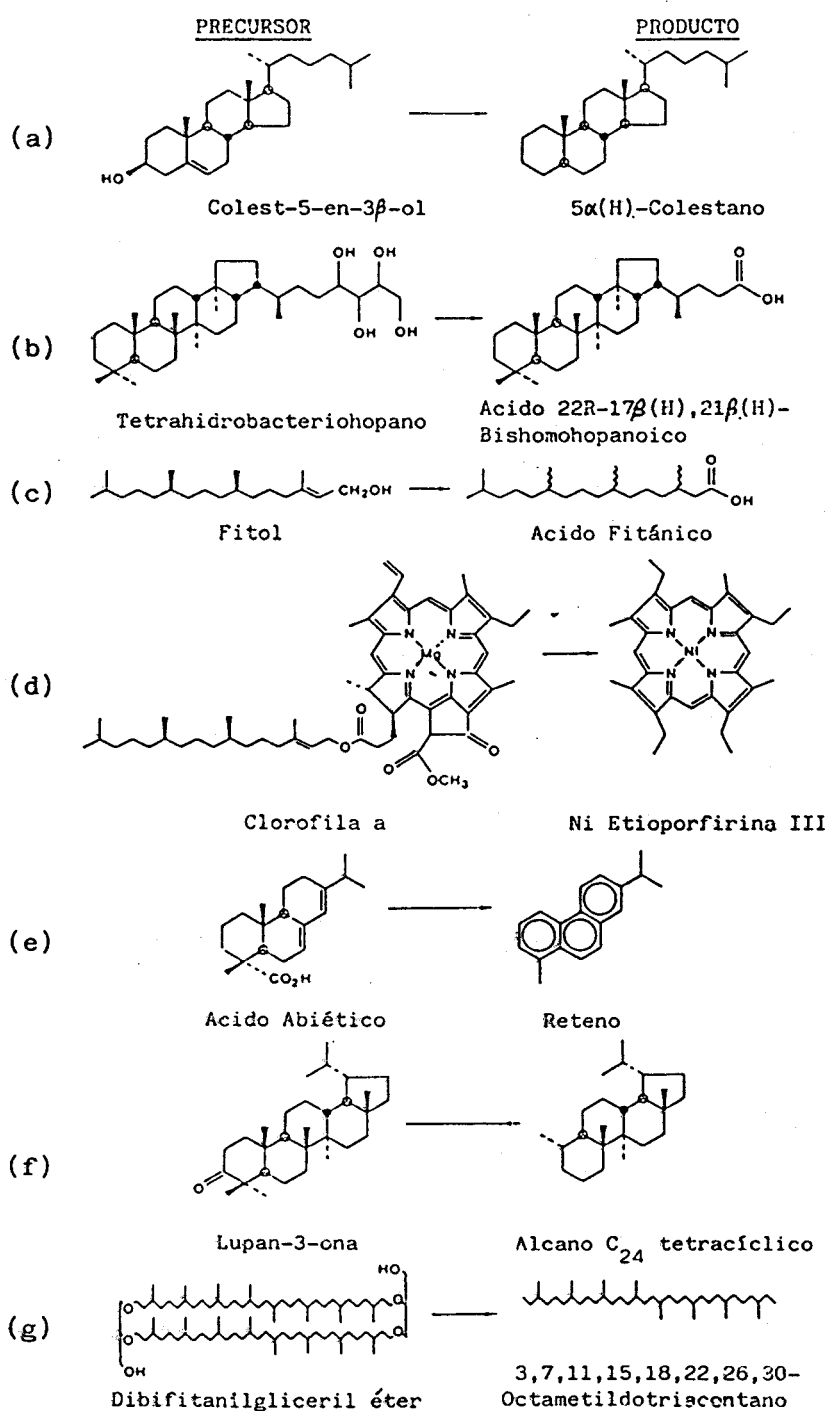


Fig. II.1.- Ejemplos concretos de relación entre precursor bioquímico y marcador biológico (MacKenzie et al., 1982).

sedimentos y petroleos derivan de esteroides biológicos.

(b) Los polihidroxihoanos se consideran los precursores de los hopanoides extendidos identificados en sedimentos recientes y antiguos y petroleos (Ourisson et al., 1979; Rohmer y Ourisson, 1976). La oxidación suave del tetrahidroxihoano mostrado generaría el ácido $17\beta(H), 21\beta(H) C_{32}$, que es el principal ácido hopanoico encontrado en los sedimentos (Brassell, 1980; Wardroper, 1979; van Dorsselaer et al., 1974; Brooks et al., 1977; Boon et al., 1978; Simoneit, 1986).

(c) Los mecanismos por los cuales se degrada la cadena de fitol de la clorofila produciendo diversos compuestos isoprenicos se han estudiado con gran detalle y muchas de sus reacciones de conversión están bien documentadas, siendo uno de los principales productos formados el ácido fitánico (Ikan et al., 1975; deLeeuw et al., 1977; Brooks et al., 1978; Volkman y Maxwell, 1986).

(d) La ramificación alquílica de la C_{32} etioporfirina III (Quirke y Maxwell, 1980) es consistente con su origen en la clorofila a por pérdida de la cadena lateral de fitol, reducción de los grupos vinílicos y carbonilos, pérdida de la función éster con rotura del anillo isocíclico y posterior aromatización del macrociclo.

(e) Las reacciones de degradación de los diterpenos se pueden resumir en la formación de reteno a partir del ácido abiético, apoyada por la identificación en los sedimentos de todos los intermedios de reacción intervinientes (Laflamme y Hites, 1978; Simoneit, 1986).

(f) El alcano tetracíclico C₂₄ es posible que se forme por degradación fotomimética o fotoquímica del anillo A del triterpenoide lupan-3-ona, habiéndose identificado en diversos sedimentos alquenos y ácidos carboxílicos intermedios en esta reacción (Corbet et al., 1980).

(g) Los alcanos isoprénicos con enlaces cabeza-cabeza identificados en petroleos (Moldowan y Seifert, 1979), derivan probablemente de los éteres glicéridos de las arcaebacterias (DeRosa et al., 1977; Kates et al., 1966; Holzer et al., 1979), los únicos organismos que poseen estos tipos de enlaces.

II.2.3.- Orígenes de los marcadores biológicos:

Los compuestos orgánicos identificados en los sedimentos pueden ser tanto los productos biogénicos inalterados como derivados de éstos formados por procesos diagenéticos/catagenéticos pero que retienen elementos estructurales que demuestran claramente su origen biológico. Por otra parte, estos compuestos pueden ser específicos de

un origen biológico único o múltiple, tales como algas, plantas terrestres superiores o bacterias, o pueden tener un origen inespecífico o desconocido. Precisando más, la mayoría de los marcadores biológicos presentes en los sedimentos pueden adscribirse a uno de los siguientes grupos:

- a) marcadores de origen genérico o universal
- b) marcadores de algas
- c) marcadores de plantas terrestres superiores
- d) marcadores de bacterias
- e) marcadores de origen desconocido

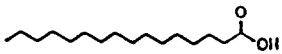
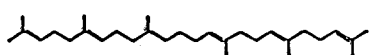
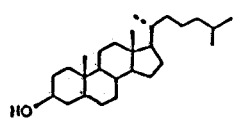
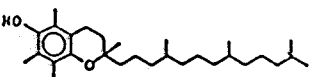
Ejemplos de componentes individuales identificados en diversos tipos de sedimentos y representativos de estos grupos se muestran en la Fig. II.2. La mayoría son constituyentes lipídicos conocidos de organismos vivos, mientras otros son productos diagenéticos o de un origen hasta ahora no identificado.

Dentro de las categorías (b), (c) y (d), los compuestos identificados pueden ser específicos de una especie, género o clase de organismos, o bien estar ampliamente distribuidos en diferentes familias y no ser por tanto específicos.

(a) Marcadores de origen genérico: juegan un papel fundamental en los procesos biosintéticos y están

Fig. II.2.- Ejemplos de marcadores biológicos de diferentes orígenes, (Brassell y Eglinton, 1986).

A) MARCADORES DE NO DIAGNOSTICO

	<u>COMPUESTO</u>	<u>NOMBRE</u>	<u>ORIGEN</u>
a.1		Acido hexadecanoico	Plantas y animales
a.2		Escualeno	Muy distribuido
a.3		Colesterol	Muy distribuido, excepto para bacterias
a.4		α- Tocoferol	Organismos fotosintéticos

B) MARCADORES DE ALGAS

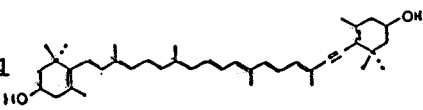
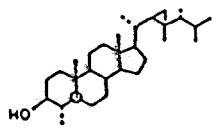
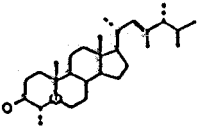
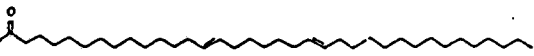
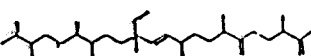
	<u>COMPUESTO</u>	<u>NOMBRE</u>	<u>ORIGEN</u>
b.1		Diatoxantina	Diatomeas
b.2		4-metilgorgostanol	Dinoflagelados
b.3		Dinosterona	Dinoflagelados
b.4		Heptatriaconta-15, 22-dien-2-ona	Cocolitopóridos
b.5		Botriococeno	Algas verdes

Figura II.2. Continuación

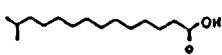
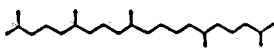
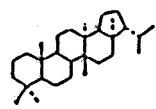
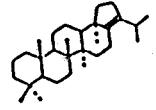
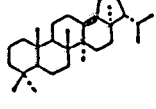
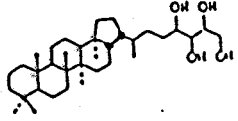
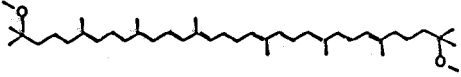
b.6		2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil) dodecano	¿Algas verdes?
b.7		24-metilcolesta-5,22-dienol	No específico

C) MARCADORES DE PLANTAS TERRESTRES SUPERIORES

	<u>COMPUESTO</u>	<u>NOMBRE</u>	<u>ORIGEN</u>
c.1		Hentriacontano	No específico
c.2		Olean-12-en-3-ona	No específico
c.3		Urs-12-en-3-ol	No específico
c.4		Sawamiletina	No específico
c.5		De-A-lupano	No específico
c.6		Ferruginol	Coníferas
c.7		Acido dehidro-abiético	Coníferas

Figura II.2. Continuación

D) MARCADORES DE BACTERIAS

	<u>COMPUESTO</u>	<u>NOMBRE</u>	<u>ORIGEN</u>
d.1		Acido iso-penta-decanoico	No específico
d.2		2,6,10,15,19-penta-metileicosano	Metanogénicas
d.3		Fern-9(11)-eno	¿Anaerobias?
d.4		Hop-17(21)-eno	¿Anaerobias?
d.5		Neohop-13(18)-eno	No específico
d.6		Bacteriohopano-tetraol	Bacterias aeróbicas
d.7		Espiriloxantina	Bacterias foto-sintéticas púrpuras

E) MARCADORES DE ORIGEN DESCONOCIDO

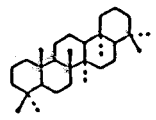
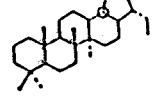
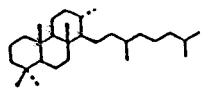
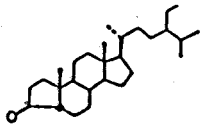
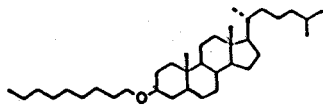
	<u>COMPUESTO</u>	<u>NOMBRE</u>
e.1		Gammacerano
e.2		28,30-bisnorhopano
e.3		Triciclohexaprano

Figura II.2. Continuación

<u>COMPUESTO</u>	<u>NOMBRE</u>	
e.4		A-nor estanoona
e.5		Esterol éter (3-noniloxicolest-5-eno)

distribuidos prácticamente en todos los organismos vivos. Así, los constituyentes esenciales de las estructuras celulares o unidades fisiológicas son comunes a muchos tipos diferentes de organismos y son omnipresentes en sedimentos de diverso origen.

Ejemplos característicos de estos marcadores son el ácido hexadecanoico (a.1), constituyente típico de las membranas de numerosas plantas terrestres y acuáticas, animales y bacterias, el escualeno (a.2), precursor biosintético de la mayoría de los triterpenoides, el colesterol (a.3), constituyente de las membranas celulares de muchas familias de organismos, a excepción de bacterias, y los tocoferoles (a.4), que juegan un papel importante en los procesos fotosintéticos y por tanto son abundantes en muchos organismos fotosintéticos, incluyendo plantas superiores, algas y cianobacterias (Kolattukudy, 1981; Goossens et al., 1984).

(b) **Marcadores de algas:** marcadores individuales de la contribución de algas a los sedimentos han sido encontrados tanto en medios lacustres como marinos, aunque difieren en las especies originarias (Cranwell et al., 1987; Parrish, 1988). El botriococeno (b.5) es el único componente de los mostrados en la Fig. II.2 que ha sido identificado en ambos tipos de sedimentos.

Los carotenoides son quizás los principales marcadores específicos de estos organismos. Así por ejemplo, la diatoxantina (b.1) se encuentra sólo en diatomeas y puede ser tomada por tanto como un marcador altamente específico de la contribución de éstas al sedimento. Sin embargo, su ausencia no puede tomarse como una evidencia de la no contribución de diatomeas. Su labilidad hace que los carotenos tengan un uso limitado para inferir el origen de la materia orgánica en el sedimento, con escasas excepciones (Zülling y Schweiz, 1982). Los 4-metilesteroides encontrados en sedimentos lacustres y marinos, como por ejemplo el 4-metilgorgostanol (b.2) o la dinosterona (b.3) derivan de las algas dinoflageladas (Robinson et al., 1984, 1987) que son además los únicos organismos que producen estos compuestos (Withers, 1983). Cetonas insaturadas de cadena larga, como la heptatrioconta-15,22-dien-2-ona (b.4), se encuentran ampliamente distribuidas en sedimentos oceánicos recientes y antiguos (Marlowe et al., 1984; Volkman et al., 1986; Prahl et al., 1988) y se toma generalmente como marcadores de la influencia de algas prymnesiophyte, principalmente cocolitofóridos (Cranwell, 1985). El botriococeno (b.5), no ha sido identificado en materia orgánica fósil, aunque su análogo saturado, el botriococano, y varios homólogos se han identificado en pizarras bituminosas y petroleos (Moldowan y Seifert, 1980) donde su especificidad estructural proporciona una clara indicación de la contribución del alga verde Botryococcus braunii. El

alcano ramificado 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecano (b.6), también ha sido identificado en un alga verde Enteromorpha prolifera (Rowland et al., 1985) y se presenta en sedimentos recientes y antiguos y en petróleos (Yon et al., 1982). El 24-metilcolesta-5,22-dienol (b.7), es un esteroide constituyente de varias especies de diatomeas, coccolitofóridos y otras algas (Gagosian et al., 1983), siendo un indicador general de la influencia de algas planktónicas a los sedimentos.

(c) Marcadores de plantas superiores terrestres: componentes predominantes de este grupo son los n-alcenos desde C₁₅ a C₃₃, derivados de las ceras de plantas superiores (Eglinton y Hamilton, 1967). Su persistencia en los sedimentos de origen terrestre se debe probablemente a su resistencia a la degradación microbiana. Muchos triterpenoides pentacíclicos son característicos de la contribución de plantas superiores al sedimento. Se presentan generalmente como compuestos funcionalizados y no son específicos de clases individuales de organismos vivos. Los componentes encontrados más frecuentemente son los de esqueleto α - y β -amirina (ursano y oleanano respectivamente) principalmente con una función alcohol o cetona en C-12 (p.e. olean-12-en-3-ona (c.2) y urs-12-en-3-ol, (c.3)). La sawamiletina (3 β -metoxitaraxen-14-eno), (c.4), parece ser uno de los triterpenos terrestres más refractarios ya que se ha observado en sedimentos donde no se identifican otros

triterpenos de similares orígenes. Una característica general de estos compuestos es que la presencia de un grupo funcional a C-3 parece hacerlos susceptibles a degradaciones fotoquímicas o microbiológicas, dando lugar a ácidos carboxílicos con el anillo A abierto, como por ejemplo el De-A-lupano (c.5) (Corbet et al., 1980). Tanto estos compuestos como sus precursores intactos tienden a ser especialmente abundantes en sedimentos deltaicos de regiones tropicales (Corbet et al., 1980; Hoffman et al., 1984). Los diterpenoides, como el ferruginol (c.6) y el ácido dehidroabiético (c.7), también son marcadores de muchas especies de plantas terrestres superiores, especialmente de coníferas.

Los marcadores de origen terrestre también tienden a ser los más predominantes en sedimentos lacustres, costeros y continentales. Se ha comprobado que el transporte eólico influye significativamente en la presencia de estos materiales en el océano abierto (Simoneit y Eglinton, 1977; Simoneit y Mazurek, 1982; Schneider et al., 1983).

(d) **Marcadores bacterianos:** las bacterias ejercen una gran influencia en la composición de la materia orgánica sedimentaria, bien por que degradan componentes derivados de otros organismos o bien por sus propios productos biosintéticos característicos, que son los que consideraremos aquí.

Los ácidos carboxílicos iso-ramificados, como por ejemplo el ácido iso-pentadecanoico (d.1), se han considerado como marcadores de la contribución bacteriana a los sedimentos (Cranwell, 1973), aunque son de poco uso para distinguir entre diferentes tipos de bacterias. Quizás, los principales componentes lipídicos específicos de bacterias son los isoprenoides acíclicos unidos por enlaces etéreos a moléculas de glicerol, característicos de las membranas celulares de las llamadas arcaebacterias (Holzer, 1979; Chappe et al., 1982). Los lípidos neutros de las arcaebacterias también contienen estructuras isoprenoides acíclicas como el 2,6,10,15,19-pentametileicosano (d.2) (Holzer et al., 1979). Se admite que la presencia de este compuesto y otros alcanos isoprenoides parecidos en sedimentos marinos refleja la contribución de bacterias metanogénicas (Brassell et al., 1981). Un cierto número de triterpenos y triterpanos pentacíclicos de C_{30} con el anillo E de ciclopentano, incluyendo fern-9(11)-eno (d.3), hop-17(21)-eno (d.4) y neohop-13(18)-eno (d.5), se han identificado en bacterias fotosintéticas anaerobias. Su presencia junto con otros triterpenos en sedimentos marinos se ha tomado como reflejo de la contribución bacteriana, aunque también se han identificado en helechos (Brassell et al., 1981). Además de los C_{30} triterpenoides, existe una familia de hopanoides extendidos ($>C_{31}$) que son característicos de bacterias, como el bacteriohopanotetraol (d.6), y que juegan un papel importante en las membranas de

estos organismos (Ourisson et al., 1979). Los carotenos bacterianos, al igual que los de algas, son altamente específicos, como, por ejemplo, la espiriloxantina (d.7) que es típica de las bacterias fotosintéticas púrpuras.

(e) **Marcadores de origen desconocido:** hay ciertos compuestos identificados en la materia orgánica sedimentaria cuyo origen no es del todo conocido, y que, obviamente, retienen las características estructurales de componentes biosintéticos no identificados aún en organismos vivos. En algunos casos está poco claro si el compuesto encontrado es un producto biosintético directo o se ha generado por transformación diagenética de precursores desconocidos.

Algunos de estos marcadores de origen desconocido están ampliamente distribuido en materiales geológicos, como el gammacerano (e.1), que se ha identificado en numerosos sedimentos y petroleos. El único triterpeno biológico con estructura parecida que pudiera ser su precursor es el tetrahimanol (gammaceran-3 β -ol), un componente del protozoo Tetrahymena (Tsuda et al., 1965), pero todavía no se ha identificado en sedimentos recientes o antiguos por lo que no puede sostenerse la evidencia de una relación precursor/marcador. Un caso similar se produce con el 28,30-bisnorhopano (e.2) (Seifert et al., 1978; Katz y Elrod, 1983) que puede ser un producto diagenético de algún hopano o bien proviene de otro origen biológico desconocido,

aunque su origen bacteriano parece el más probable dada su estructura hopanoide (Katz y Elrod, 1983). En base a su amplia presencia en sedimentos y petroleos, se ha propuesto que los triterpenoides tricíclicos (Ourisson et al., 1982), parecidos al triciclohexaprano (e.3), derivan probablemente de un lípido de membranas bacterianas, el triciclohexaprenol, que aún no se ha identificado en otros organismos. Las A-nor-estanonas (e.4) encontradas en muchos sedimentos marinos tampoco han sido aún identificadas en organismos vivos, aunque A-nor-esteranos (los correspondientes saturados) se han identificado en diversos sedimentos (van Grass et al., 1982). Las esponjas contienen esqueletos esteroides alterados similares (Minale y Sodano, 1974), pero suponer su origen en estos organismos parece un poco aventurado y no puede ser verificado unicamente por la evidencia de su presencia en los sedimentos. El origen de los éteres de esteroides, como por ejemplo el 3-noniloxicolest-5-eno (e.5), es igualmente incierto. Estos compuestos se presentan en metabolitos de diatomeas diversas (Boon y deLeeuw, 1979), pero el predominio del componente C₂₇ hace poco probable este origen, ya que no coincide con la distribución típica en estas algas. También es evidente que los éteres de esteroides no son productos diagenéticos de otros esteroides ya que la distribución de éstos no concuerda con la de sus derivados en los mismos sedimentos.

En resumen, cabe afirmar que la presencia de marcadores

específicos proporciona una indicación del origen biológico de la materia orgánica sedimentaria. Esta aproximación, sin embargo, no permite valorar directamente las proporciones relativas de la contribución de diferentes orígenes biológicos por diversas razones (Brassell y Eglinton, 1986). En primer lugar, los marcadores biológicos representan a menudo una fracción muy pequeña, y quizás no representativa, de la materia orgánica total. Por otro lado, los componentes individuales difieren indudablemente en su resistencia a la degradación microbiana en los sedimentos, y por tanto sus abundancias comparativas están influenciadas por la extensión y naturaleza de estas alteraciones. Por último, las concentraciones de los marcadores de diferentes clases de organismos pueden diferir en varios órdenes de magnitud. En definitiva, pues, aunque el uso de los marcadores biológicos para la valoración cuantitativa absoluta de los diversos orígenes biológicos de la materia orgánica sedimentaria es limitado, es indudable su importancia desde el punto de vista cualitativo, y más cuando se trata de datos comparativos (Brassell y Eglinton, 1986).

II.2.4.- Marcadores biológicos en carbones de bajo rango:

Uno de los primeros estudios de la presencia de marcadores biológicos en carbones fue la identificación por Jarolim et al. (1958) de un cierto número de triterpenos cristalinos en la cera montana de un carbón pardo, en base a

sus puntos de fusión y comparación con patrones. Estos autores comprobaron la notable presencia de los triterpenos en el carbón pardo y sugirieron que investigaciones posteriores podrían ser de interés tanto desde el punto de vista paleobotánico como para una clasificación más exacta de los diferentes tipos de carbones.

Durante los últimos años y debido al desarrollo de las técnicas analíticas para la separación de diversas clases de compuestos y para su identificación, la presencia de 'marcadores biológicos' en carbones de diverso tipo y rango se ha estudiado ampliamente, tal como se recoge en numerosos artículos y monografías (Allan et al., 1977; Chaffee et al., 1981; Radke et al., 1982; Noble et al., 1985; Simoneit et al., 1986; Venkatesan et al., 1986; Chaffee et al., 1986; Ketola et al., 1986, 1987; Alexander et al., 1987; Chang et al., 1987; Neuburg et al., 1987).

En turbas y lignitos se ha comprobado que, en general, las distribuciones moleculares de diversas serie homólogas como hidrocarburos, alcoholes y ácidos alifáticos son similares a aquellas presentes en las plantas superiores, siendo posible correlacionar estas distribuciones con cambios en la madurez del carbón. Para otros tipos de compuestos, durante la primera etapa de carbonización se producen transformaciones diagenéticas más profundas, pero aún así los productos resultantes (p.e. hidrocarburos

aromáticos específicos) pueden relacionarse con moléculas precursoras específicas (p.e. terpenos) por diversas secuencias de reacción.

Al aumentar el nivel de carbonización, el parecido entre la distribución de los geolípidos del carbón y los biolípidos de los supuestos precursores botánicos, va eliminándose progresivamente. Es evidente que al proporcionar suficiente energía pueden tener lugar isomerizaciones químicas y degradaciones pirolíticas, tanto de los compuestos extractables como de la matriz macromolecular del carbón. Sin embargo, las reacciones que tienen lugar deben de ser de una naturaleza químicamente específica ya que ha sido posible correlacionar las distribuciones de una gran variedad de compuestos químicos con el rango del carbón.

II.3.- METODOLOGIAS Y TECNICAS PARA EL ESTUDIO GEOQUIMICO-ORGANICO DE CARBONES

Como hemos señalado anteriormente, la materia orgánica de los carbones está formada, en su conjunto, por una mezcla compleja y heterogénea de compuestos simples y macromoléculas de elevado peso molecular. Su estudio global es por tanto muy complicado, por lo que habitualmente ha sido necesario un fraccionamiento en grupos estructuralmente afines donde las aplicaciones de las diversas técnicas

analíticas puedan ofrecer resultados más satisfactorios, para posteriormente ensamblar las diferentes informaciones obtenidas y definir así la organización molecular de la materia orgánica global.

Se admite hoy día generalmente que la materia orgánica de los carbones puede fraccionarse atendiendo a criterios de solubilidad, en tres grandes fracciones: bitumen (materia orgánica soluble en disolventes orgánicos apolares), sustancias húmicas (materia orgánica soluble en álcalis) y residuo insoluble en disolventes orgánicos y ácidos y bases diluidos que recibe a veces el nombre de querógeno por similitud con el material presente en rocas energéticas o querogénicas.

La fracción bituminosa a su vez suele subdividirse generalmente en ceras y resinas. El estudio detallado de ambas subfracciones es de especial interés, debido a la posibilidad de detectar en ellas los marcadores biológicos. Ahora bien, dicho estudio suele complicarse por el hecho de que los compuestos más significativos representan solo una parte pequeña de una mezcla extremadamente compleja de compuestos presentes normalmente en muy bajas concentraciones. Esto obliga al uso de técnicas instrumentales que permitan en primer lugar la separación de tales mezclas y posteriormente la identificación de los constituyentes a niveles de trazas. En este sentido, ha sido

decisivo el desarrollo experimentado en la última década por las técnicas cromatográficas, concretamente la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), unido a los avances en la tecnología de columnas y detectores. Entre estos últimos, tiene un lugar destacado la espectrometría de masas (MS) ya que puede acoplarse con las anteriores técnicas analíticas de separación, siendo al mismo tiempo uno de los métodos instrumentales más sensibles para el análisis de compuestos orgánicos (Simoneit, 1982; Levsen, 1988). Ultimamente se empiezan a usar técnicas nuevas como MS/MS o FAB/MS, en un intento de reducir la cantidad de fraccionamientos requeridos antes de los análisis (McLafferty, 1983; Philp, 1985a; Summons, 1987; Levsen, 1988).

El material orgánico soluble en álcalis constituye la fracción orgánica mayoritaria en turbas y lignitos pardos. La mera presencia de Sustancias Húmicas (SH) en un material sedimentario es indicativa de su bajo grado de madurez (Huc y Durand, 1977). El término SH es meramente operativo y se aplica indistintamente al material soluble en álcalis presente en aguas, suelos, turbas y sedimentos diversos, sin que esta generalización implique que las funciones y características de los materiales extraídos de cada sustrato sean idénticas. Existen numerosos precedentes de estudios específicos sobre SH sedimentarias, en general (Ishiwatari, 1971, 1978; Povoledo et al., 1973; Aiken et al., 1985; Huc,

1988), y sobre SH en turbas y carbones de bajo rango, en particular (revisados en Fuchsman, 1980; Cubero, 1985; Mathur y Farnham, 1985).

El interés de su estudio deriva no solo de la influencia de estos compuestos en importantes procesos geológicos como complejación, transporte y deposición de metales y minerales (Kerndorff y Schnitzer, 1980; Christman y Gjessing, 1983), sino también de su capacidad para retener compuestos hidrofóbicos en su estructura (Schnitzer, 1978; Martín et al, 1987). El estudio de estos geopolímeros se plantea consecuentemente considerando su potencial valor como marcador biológico (Huc y Durand, 1977) y la naturaleza del material atrapado en el mismo, en previsión de la información que pueda suministrar a la hora de establecer el historial diagenético del sedimento.

La complejidad estructural de las SH ha sido estudiada frecuentemente por una gran diversidad de técnicas, entre las que destacan los métodos espectroscópicos, métodos degradativos oxidativos y térmicos, y que han sido revisados recientemente en diversas monografías (Schnitzer y Khan, 1978; Stuermer, 1982; Aiken et al., 1985; Saiz-Jiménez y deLeeuw, 1987). Este tipo de metodologías son las que se aplican también al estudio de querógenos y por extensión al Residuo Insoluble (RI).

La materia orgánica presente en este residuo representa quizás una de las formas más fidedignas de la materia orgánica original en los sedimentos por ser la más fuertemente ligada a la matriz mineral, y por tanto su conocimiento químico puede dar información útil de la materia originaria responsable de la formación del sedimento, así como de su diagénesis.

El RI ha sido ampliamente estudiado en sedimentos recientes y antiguos por su gran importancia en la génesis de petróleos (Tissot, 1984; Arnosti y Müller, 1987). Sin embargo, la química de los RI no es tan clara debido a su estructura altamente polimerizada y compleja. Los RI presentes en sedimentos recientes se consideran de naturaleza para-querogénica según la terminología de algunos autores (Stuermer et al., 1978; Verheyen y Johns, 1981; Mashihara e Ishiwatari, 1981) y se emplea para su estudio una metodología similar a la empleada para el estudio de querógenos (Durand, 1980). Verheyen y Johns, (1981), denominan "pseudoquerógeno" al residuo de lignito insoluble en disolventes orgánicos.

Este material orgánico insoluble consiste en una estructura polimérica compleja de compuestos orgánicos y con un alto peso molecular, por lo que para su estudio es necesario recurrir a técnicas degradativas, siendo la más usual la pirólisis flash-cromatografía de

gases-espectrometría de masas (Kotra y Hatcher, 1988). También se ha estudiado su estructura por métodos espectroscópicos, siendo el más usado la resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

Con los avances aparecidos en las diversas técnicas analíticas, ha sido posible realizar análisis de la materia orgánica total del carbón sin tener que fraccionarla, y por tanto sin interferir en ella. Entre estas técnicas destacan por su rapidez, poca cantidad de muestra necesaria y por no ser degradativas, los métodos espectroscópicos tales como la espectroscopía de infrarrojos (IR) (Verheyen et al., 1983; Holmgren y Norden, 1988) y la de resonancia magnética nuclear (RMN) (Wilson, 1987; Cookson y Smith, 1987; Hatcher et al., 1988), y también, aunque en menor medida, la resonancia de espín electrónico (Retcofsky et al., 1981). Los métodos espectroscópicos ofrecen una gran parte de información cualitativa y cuantitativa en un sencillo experimento, y por tanto parecen ser métodos de caracterización adecuados para estudiar la estructura del carbón.

La aplicación de las diversas técnicas espectroscópicas al estudio del carbón, ha permitido obtener información sobre la naturaleza, reactividad, y agrupamiento estructural de los diversos grupos funcionales, presencia de radicales libres estables, alifaticidad o aromaticidad de la muestra,

etc (Retcofsky et al., 1981; Fredericks et al., 1984; Axelson, 1985). La mayoría de estas técnicas vienen limitadas, principalmente, por la fuerte absorción que presentan dichos materiales, así como la extremada complejidad química de las muestras, su polidispersidad y elevado peso molecular. Estos hechos originan una superposición de bandas, traduciéndose en espectros pobres con bandas complejas. Sin embargo, la introducción de tratamientos matemáticos, como la transformada de Fourier, han permitido mejorar en la resolución de estos espectros y reducir a la vez el tiempo de análisis (Griffiths et al., 1987).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) y especialmente la de ^{13}C , se ha convertido en los últimos años en el método más adecuado para la elucidación de la estructura química de carbones (Weshaw y Mikita, 1987; Axelson, 1985; Cookson y Smith, 1987; Wison, 1987). Entre las diversas razones para ello figuran la posibilidad que ofrece de obtener una descripción detallada de las posiciones estructurales de todos los átomos de carbono en una muestra químicamente homogénea, de obtener información sobre el movimiento de las moléculas en la muestra, y por su carácter no destructivo (Wershaw y Mikita, 1987). La espectroscopía de RMN se ha empleado en la caracterización de carbones y materiales húmicos tanto con muestras en estado sólido como en estado líquido (Axelson, 1985; Cookson

y Smith, 1987).

La aplicación de la RMN en estado sólido a permitido comparar directamente entre las muestras totales. El análisis por RMN de ^{13}C en estado sólido ha sido posible por el uso de la técnica de polarización cruzada y el ángulo mágico de rotación (CP/MAS, 'cross polarization and magic angle spinning') que combinadas con un desacoplamiento de gran poder y análisis matemático por transformadas de Fourier, ha dado lugar a espectros de alta resolución que pueden proporcionar estimaciones fiables de los diversos tipos de carbono (Preston y Ripmeester, 1982; Schnitzer y Preston, 1986; Frye et al., 1987; Vasallo, 1987; Wilson, 1987).

Otro tipo de técnicas usadas habitualmente en el análisis global del carbón son las degradativas, entre las que hay que señalar especialmente a la pirólisis-flash, acoplada con la cromatografía de gases y la espectrometría de masas (Py-GC-MS) (Maters et al., 1977; Chon et al., 1988; Hatcher et al., 1988; Kotra y Hatcher, 1988; Nip et al., 1988). Esta técnica se ha aplicado extensamente al análisis de bio- y geopolímeros tales como ligninas, polisacáridos, ácidos húmicos y querógenos (Martín et al., 1977; Saiz-Jimenez y deLeeuw, 1984, 1986; Arnosti y Müller, 1987; Baker y Wang, 1988). Aunque los mecanismos implicados en la pirólisis de materiales poliméricos complejos no son

completamente conocidos, es posible obtener información estructural de los mismos examinando los productos de su rotura térmica (Maters et al., 1979). La mayor parte de la materia orgánica presente en los carbones es de alto peso molecular, compleja e insoluble, y por tanto difícil de caracterizar en detalle. La técnica de pirólisis ofrece una posible vía para obtener información a nivel molecular sobre su naturaleza.

La técnica de pirólisis-flash presenta diversas ventajas sobre otros métodos degradativos, ha demostrado ser muy reproducible y los resultados pueden interpretarse tanto cualitativamente como cuantitativamente, se obtiene información de la muestra total, no son necesarios pretratamientos químicos y se obtienen predominantemente productos de pirólisis primarios esenciales para aplicar el principio de reconstrucción (Maters et al., 1977).

Otro tipo de técnicas degradativas usadas en estudios de carbones son las oxidativas, entre las que destacan por amplia utilización la de permanganato en medio alcalino, hidrogenación, hipoclorito sódico, peroxitrifluoroacético y óxido de cobre (Hayatsu et al., 1982; Verheyen y Johns, 1983; Choudhury et al., 1988). Sin embargo estas técnicas tienen la desventaja de no ser muy reproducibles debido a la diversidad de factores que afectan a la reacción.

III.- MATERIAL Y METODOS

III.- MATERIAL Y METODOS

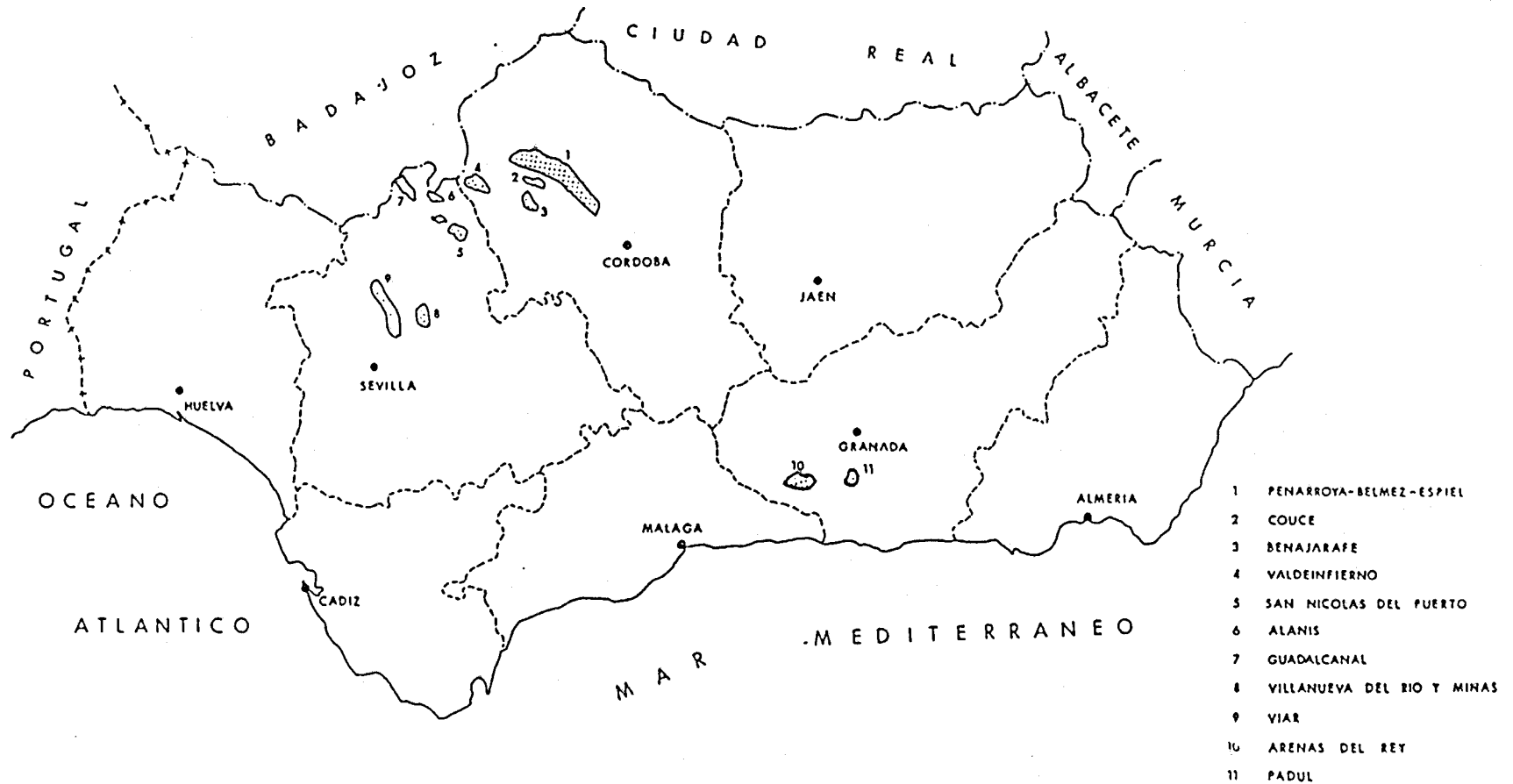
III.1- LOCALIZACION Y DESCRIPCION GEOLOGICA DE LOS DEPOSITOS DE TURBA Y LIGNITO

Entre todos los yacimientos de carbón existentes en Andalucía (Fig. III.1), cada uno de ellos con características propias tanto en lo que se refiere a su génesis y edad como en lo concerniente a sus dimensiones y a la cantidad, calidad y disposición estructural de sus recursos y reservas, destacan por su importancia, los yacimientos de lignito de Arenas del Rey y de turba de Padul (Granada), que describimos a continuación en base a las informaciones aportadas por diversas fuentes (Martín y García-Rossell, 1970; Junta de Andalucía, 1986).

III.1.1.- Lignito de Arenas del Rey

La zona de Arenas del Rey forma parte de la cuenca sedimentaria de Granada, en la que dominan los depósitos

Fig. III.1. SITUACION GEOGRAFICA DE LOS YACIMIENTOS ANDALUCES DE CARBON



lacustres formados durante el Mioceno-Plioceno, entre los cuales se ubican una serie de capas lenticulares de lignito pardo, que constituyen el yacimiento de carbón que hemos muestreado para este trabajo.

El yacimiento de lignito pardo está situado en la sierra de Albañuelas, en la provincia de Granada, a unos 50 Km de su capital. Está próximo al pantano de los Bermejales, en una zona de relieve accidentado, con cotas entre 900 y 1000 m sobre el nivel del mar, cruzada por los rios Grande, Cacín y sus afluentes Cebollón, Añales y Játar que desembocan al pantano antes mencionado. De forma irregular, la cuenca tiene una longitud de 4 Km y una anchura máxima de 2 Km.

El número y potencia de las capas lignitíferas es variable de un punto a otro de la cuenca. En la zona de Arenas del Rey existe una capa de tres metros de lignito sin intercalación de ningún tipo. Su origen es netamente alóctono, por acumulación de materiales vegetales procedentes del SE, tratándose realmente de una formación de estuario o delta. Los paquetes de lignito que se insertan en el tramo de edad Pontiense son tres, integrados todos ellos por varias capas variables lateralmente, que incluyen lignito más o menos puro y arcillas.

El paquete inferior es el que contiene un carbón de

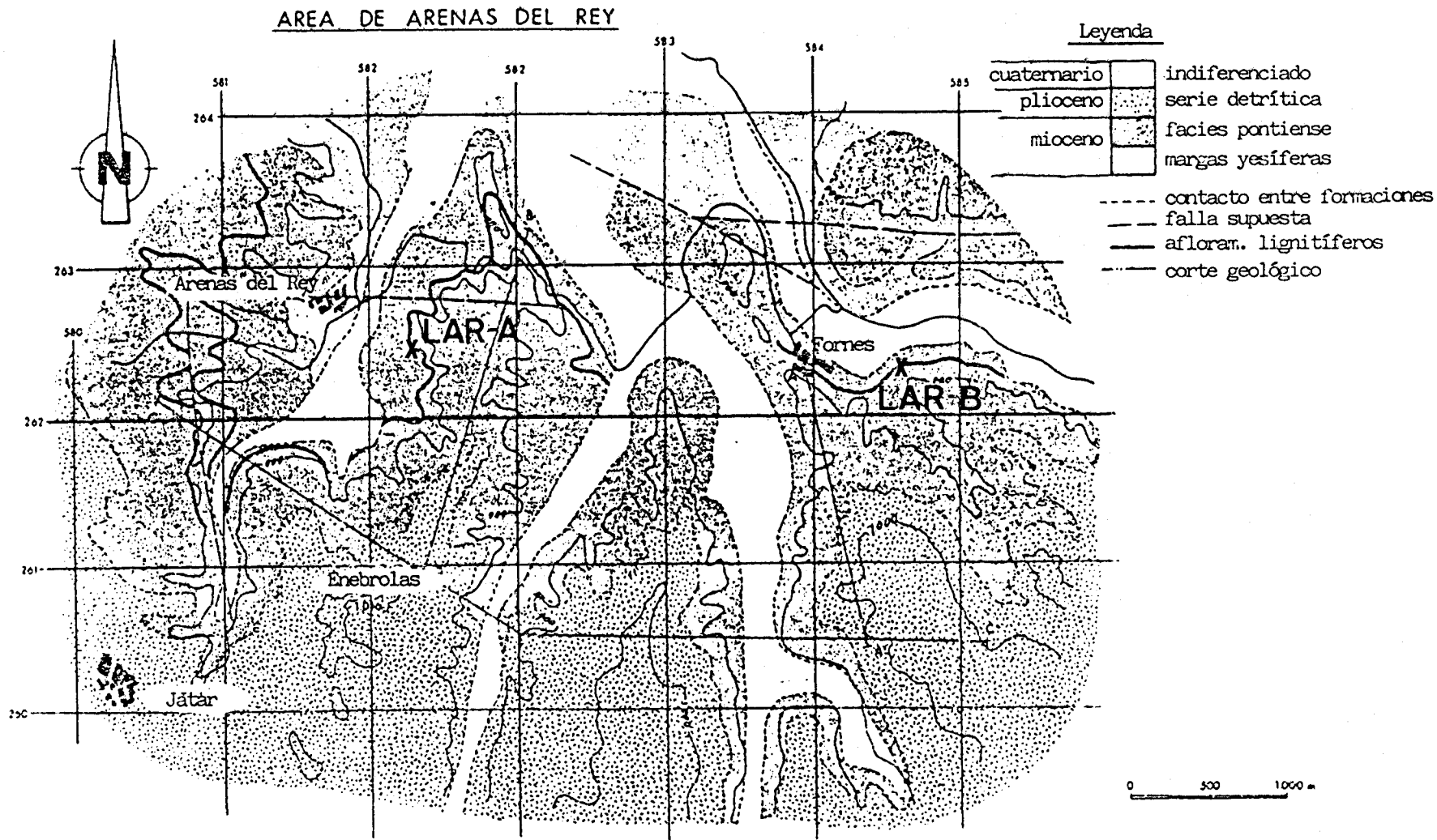


Fig. III.2.- Mapa de la Cuenca de Arenas del Rey. Localización de las zonas de muestreo.

mejor calidad, siendo explotable en dos sectores de potencias 2.40 y 5.20 metros. Puede llegar a unirse con el paquete intermedio, del que a veces está separado 20 metros. Este segundo paquete es el más importante de los tres, con una potencia explotable de 15.50 metros, conteniendo el 90 % de las reservas de la cuenca. Por último, el paquete superior tiene tres capas, siendo de interés económico únicamente la intermedia, de espesor muy variable.

Los recursos estimados como explotables a cielo abierto se cifran en 46.2 Tm, considerando niveles de lignito con más de 40 cm de espesor y poder calorífico superior mínimo por tramo explotable de 1350 kcal/kg.

Las muestras objetos de estudio en este trabajo se tomaron en los puntos indicados en el mapa de la Fig. III.2. La muestra LAR-A se tomó en el punto A, a 1 m de profundidad y la LAR-B se tomó en la base de la capa de lignito en el punto B, a una profundidad de 3 m.

III.1.2.- Turba de Padúl

Este yacimiento se encuentra ubicado entre las localidades de Padúl y Dúrcal, dentro del denominado valle del Lecrín, también en la provincia de Granada y 24 km al sur de su capital. Es una zona llana de 700 m de altitud, con una forma rectangular en superficie y una extensión de 4

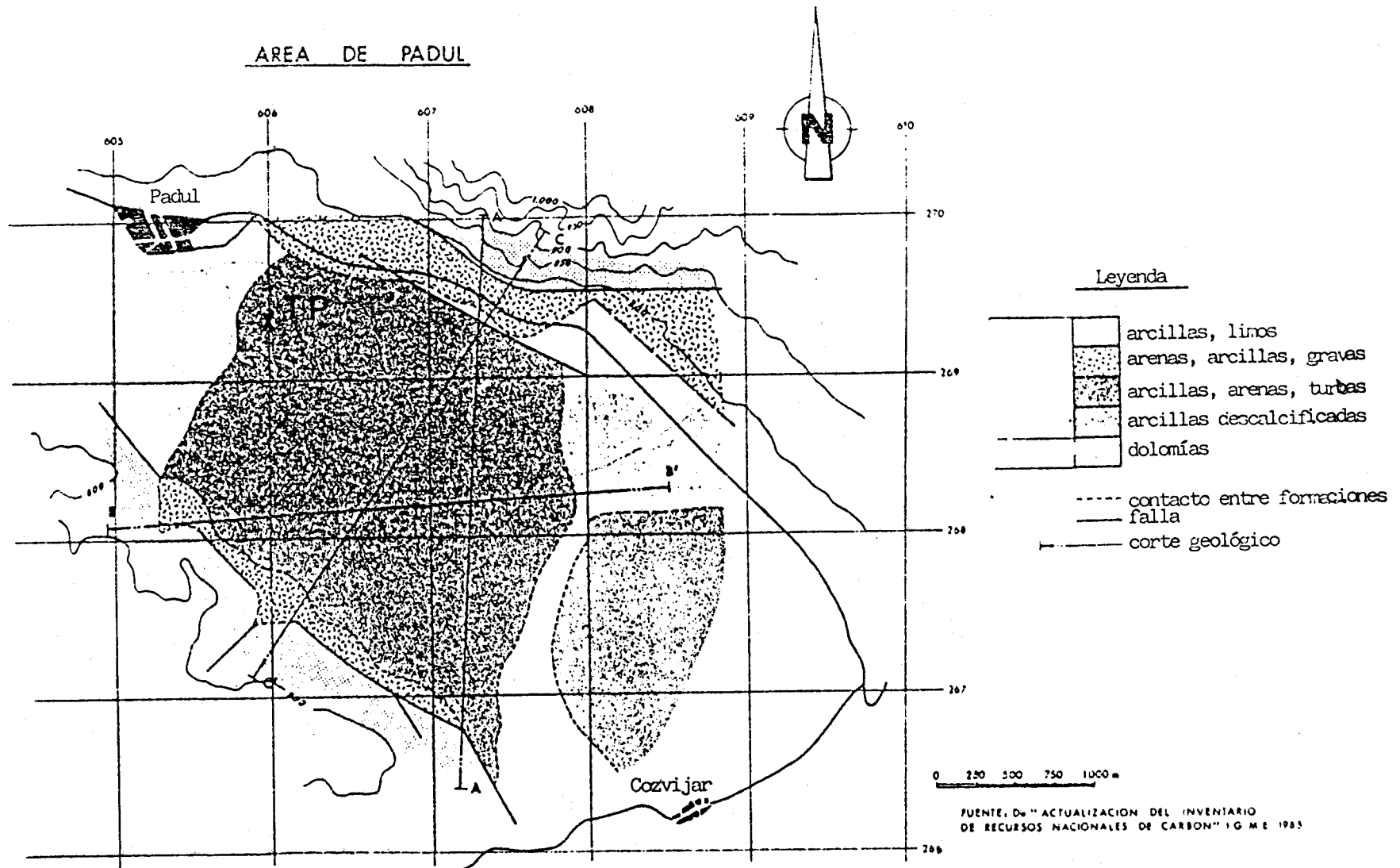


Fig. III.3.- Mapa de la cuenca de Padul. Localización de la zona de muestreo.

km², cruzada por una red de canales y acequias de riego, siendo accesible por la carretera de Granada a Motril, que lo bordea por el norte. Forma una cuenca rellena de sedimentos terciarios y cuaternarios dentro del complejo Alpujárride de las Béticas, siendo su estructura la de dos fosas tectónicas profundas separadas por una dorsal. El yacimiento de turba se dispone en los depósitos cuaternarios, que solamente se encuentran en la fosa septentrional.

Los paquetes de carbón presentan secuencias más o menos irregulares de turba e intercalaciones estériles. El espesor mínimo de turba explotable que se ha considerado en los estudios de explotabilidad ha sido de 1 m; con una separación de esteril intercapa mayor de 1 m, y poder calorífico superior mínimo por capa de turba de 600 kcal/kg. Con ello los recursos explotables a cielo abierto considerados como muy probables, ascienden a un total de 47.5 Mt.

En la Fig. III.3 se muestra el mapa detallado de la formación de Padul y el lugar donde se realizó el muestreo. La muestra TP se tomó a 1 m de profundidad.

III.2.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA EL ANALISIS

En primer lugar se eliminaron las capas más

superficiales para minimizar al máximo las contaminaciones derivadas del proceso de muestreo. Seguidamente, las muestras de turba y lignito se molieron en un molino de anillos y se pasaron a través de un tamiz de 0.05 mm de luz de malla, suficiente para garantizar la homogeneización de las muestras, aumentar la superficie de contacto y el rendimiento de las extracciones.

La Tabla III.1 presenta las principales características geoquímicas de las muestras objeto de estudio.

Tabla III.1.- Características geoquímicas de las muestras.

	TP	LAR-A	LAR-B
ANALISIS 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
ANALISIS 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			
vitrinta	-	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

III.3.- FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGANICA

El protocolo seguido para la extracción y fraccionamiento de la materia orgánica de las muestras de turba y lignito se resume en el esquema de la Fig. III.4.

Las muestras 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 bitúmenes.

Las sustancias húmicas se aislaron posteriormente según el procedimiento siguiente: una vez eliminado el tolueno mediante secado a vacío, los residuos se agitaron en un frasco de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno con una solución de NaOH al 0.1% durante 24 horas. La fracción soluble en el álcali se separó por centrifugación, repitiéndose el proceso varias veces hasta que los extractos presentaron poca o nula coloración. Los extractos unificados, se acidificaron con ácido sulfúrico 2N hasta pH 1, precipitando los ácidos húmicos (AH) y quedando en disolución los ácidos fúlvicos (AF). Ambos se separaron por centrifugación, se dializaron los AH para eliminar especies iónicas y se liofilizaron.

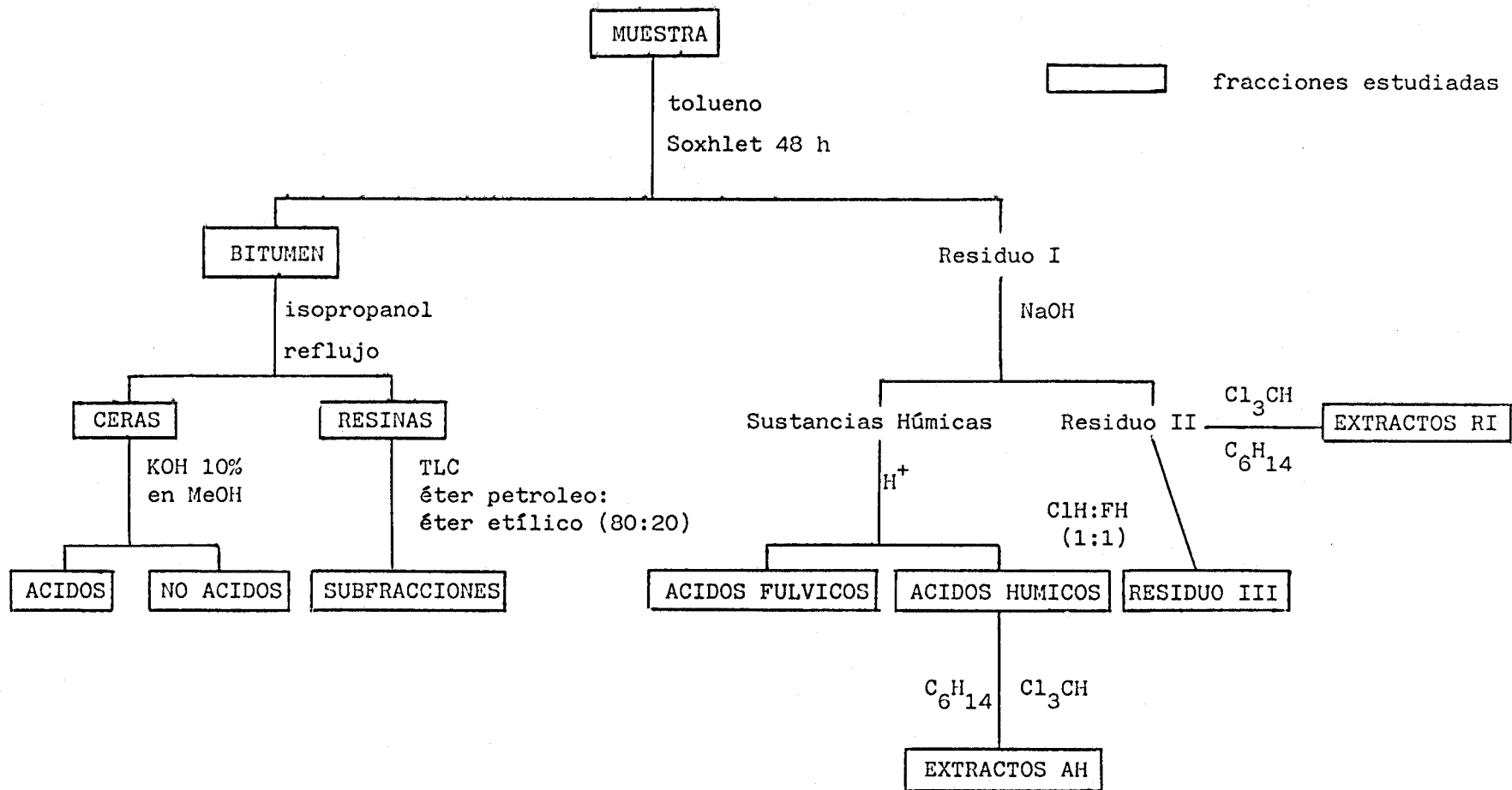


Fig. III.4.- Protocolo de fraccionamiento de la materia orgánica en las muestras estudiadas.

Finalmente, despues de extraer los bitúmenes y las sustancias húmicas, quedó un residuo que presentaba todavía material orgánico y que denominaremos residuo insoluble (RI). Este residuo se desmineralizó tratándolo con una mezcla ClH:FH (1:1) en una cápsula de teflón, y calentando la mezcla a 65 °C hasta evaporación del líquido. Seguidamente se lavó repetidamente el residuo y se dializó con agua destilada.

Todos los disolventes orgánicos empleados para las extracciones fueron bidestilados sobre material de vidrio y su pureza se comprobó por cromatografía de gases.

III.3.1.- ESTUDIO DE LOS BITUMENES DE LA TURBA Y EL LIGNITO

Dada la previsible complejidad de los extractos totales de bitúmenes, se procedió a su fraccionamiento en ceras y resinas según el método de Wollrab y Streibl (1969). Cada bitumen (200-300 mg) se hirvió a reflujo con 200 ml de isopropanol durante 1 hora y a la temperatura de 82 °C. El material soluble en isopropanol se dejó enfriar precipitando las ceras y quedando en disolución las resinas. Tras la separación de ambas fracciones por centrifugación, se purificaron las ceras redisolviendo varias veces en isopropanol caliente.

* Fraccionamiento de las resinas: las resinas se

subdividieron en diversas series homólogas de diferente polaridad mediante cromatografía en capa fina sobre sílica gel, usando como fase móvil la mezcla éter de petróleo:éter etílico (80:20). Las distintas subfracciones detectadas a la luz UV se separaron de la placa y se extrajeron con cloroformo. Posteriormente se evaporaron a sequedad y se derivatizaron previamente a su estudio por GC y GC/MS.

* Fraccionamiento de las ceras: esta fracción, constituida fundamentalmente por ésteres de ácidos y alcoholes de elevado peso molecular, necesitó de una saponificación previa para su estudio. La cera (100 mg) se calentó a reflujo con 25 ml de KOH al 10% en metanol y 25 ml de tolueno, durante 4-5 horas. Una vez enfriada la mezcla, se separaron las distintas fases en un embudo de decantación. La fracción metanólica se lavó varias veces con tolueno para eliminar contaminaciones de la otra fase y se juntaron los extractos.

Los extractos en tolueno se evaporaron a sequedad en un rotavapor y se extrajeron repetidas veces con éter etílico. La fracción metanólica se acidificó con ácido clorhídrico 1N y se extrajo con acetato de etilo varias veces. Los extractos combinados se concentraron y se evaporaron a sequedad en un rotavapor. Ambas fracciones se derivatizaron previamente a su análisis por GC/MS.

III.3.2.- FRACCIONAMIENTO DE LOS LIPIDOS RETENIDOS EN OTRAS FRACCIONES

Los ácidos húmicos y el residuo II se extrajeron exhaustiva y sucesivamente con hexano y cloroformo en un baño de ultrasonido durante 8 horas. Los extractos se evaporaron a sequedad por separado y se derivatizaron antes de su estudio por GC y GC/MS.

III.4.- DESCRIPCION DE LOS METODOS Y TECNICAS DE ANALISIS DE LAS MUESTRAS TOTALES Y SUS FRACCIONES ORGANICAS

III.4.1.- CROMATOGRAFIA DE GASES (GC)

Con ligeras modificaciones según el tipo de muestra analizada, el procedimiento estandar seguido fue la separación en columnas capilares de sílice fundida de 12, 20 y 25 m de longitud y con 0.2 mm de diametro interno, impregnada de OV-101. Las columnas se instalaron en los cromatógrafos de gases Hewlett-Packard mod. 5730A y Konik mod. KNK 2000 C, ambos con detector de ionización de llama (FID, flame ionization detector). El conjunto de parámetros seleccionados para la separación de las mezclas de componentes se recoge en la siguiente tabla:

Tabla III.2.- Parámetros del cromatógrafo de gases

Flujo de gas portador (N ₂)	1ml/min
Modalidad de inyección	splitless
Temp. detector FID	300 °C
Temp. portal de inyección	250 °C
Purga del septum	2 ml/min
Temp. inyección	50 °C
Temp. inicial T(1)	100 °C
Velocidad hasta T(1)	32 °C/min
Tiempo a T(1)	0 min
Temp. final T(2)	300 °C
Tiempo a T(2)	15 min
Velocidad hasta T(2)	6 °C/min

III.4.1.1.- Métodos de derivatización

Muchos compuestos orgánicos, tales como ácidos grasos, alcoholes, esteroides, etc, no pueden analizarse normalmente por cromatografía gaseosa debido a su baja volatilidad y separación en columnas de poca polaridad. En estos casos es necesario recurrir a métodos de derivatización para hacerlos más volátiles. Las técnicas empleadas en este trabajo fueron las siguientes:

* Metilación con diazometano: se usó para metilar los grupos carboxilos de ácidos grasos. Para ello se hizo pasar diazometano etereo producido 'in situ', por una suspensión de la muestra a metilar en metanol hasta que ésta tomó color amarillento. El diazometano se preparó haciendo reaccionar N-metil-N-nitroso-p-toluenosulfonamida (diazald) con dietilenglicol-monometil-éter (carbitol) en un tubo de ensayo en medio alcalino. El proceso se repitió varias veces para asegurar una metilación completa de la muestra.

* Silanización con N,O-bis-(Trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA): se usó para silanizar los grupos -OH de alcoholes, esteroides, etc. A la muestra a derivatizar se le añadieron 0.5 ml de BSTFA y se agitó hasta disolución. Luego se calentó a 75 °C durante 20 minutos. Se evaporó la mezcla y se redisolvió en cloroformo para inyectarla en el cromatógrafo.

III.4.1.2.- Métodos de cuantificación

Los métodos de cuantificación están sujetos a grandes limitaciones. Para cada pico cromatográfico se supone que su porcentaje de area total es proporcional al porcentaje del componente en la muestra problema, la mezcla de calibrado debe ser muy próxima a la prevista en la muestra de análisis, las condiciones cromatográficas deben mantenerse inamovibles y la cantidad de muestra inyectada debe ser reproducible en un alto grado de precisión.

En nuestro caso hemos usado el método del patrón interno que consiste en añadir una cantidad exactamente conocida del compuesto patrón a la muestra problema.

Las condiciones ideales que debe reunir un patrón interno son: a) debe tener un tiempo de retención distinto al de los compuestos de la mezcla, b) su tiempo de retención debe ser próximo al de los compuestos a cuantificar, c) debe

ser químicamente semejante y tener una respuesta al detector similar a la de los componentes de la muestra problema, d) debe emplearse en concentraciones del mismo orden de magnitud que la de los componentes de la mezcla.

En todos los casos se comprobó la relación lineal de la cantidad de muestra inyectada frente a la respuesta del detector.

III.4.2.- CROMATOGRAFIA DE GASES/ESPECTROMETRIA DE MASAS (GC/MS)

Para la separación e identificación de los componentes individuales se usó un sistema cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas/computador Hewlett-Packard mod. 5988A, manteniendo las mismas condiciones cromatográficas citadas anteriormente. Como gas portador se usó helio a un flujo de 1 ml/min. Las condiciones de trabajo del espectrómetro de masas se recogen en la Tabla III.3.

Tabla III.3.- Condiciones de trabajo del espectrométero de masas

modo de ionización	impacto electrónico
voltaje de ionización	70 eV
voltaje del multiplicador	2000 v
rango de masas	40-600 uma
velocidad de barrido	850 uma/s
umbral de detección de masas	200 cuentas

La identidad de cada componente se determinó por comparación de sus espectros de masas con la de sustancias patrones inyectadas en las mismas condiciones, con los existentes en tablas (EPA/NIH Mass Spectral Data Base) y en las librerías del ordenador (NBS Spectra) o con espectros publicados anteriormente en la bibliografía, y en algunas series homólogas mediante la técnica de monitorización del ion simple (SIM, single ion monitoring). La técnica SIM consiste en monitorizar en el espectrómetro de masas sólo ciertos fragmentos característicos de determinadas clases de compuestos, aumentando considerablemente la sensibilidad del análisis.

En aquellas ocasiones donde los espectros de masas no presentaban los iones moleculares o eran muy débiles, se recurrió a la ionización por métodos químicos, usando metano como gas reactante a la presión de 1 Torr.

III.4.3.- METODOS ESPECTROSCOPICOS

III.4.3.1.- Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis por infrarrojos se realizó mediante la técnica de pastilla de bromuro potásico en la proporción de 1 mg de muestra por 200 mg de BrK, en un espectrofotómetro de FT-IR marca Nicolet mod. 5DX E. Cada espectro se registró

en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , como acumulación de 100 interferogramas procesados en el ordenador del equipo.

III.4.3.2.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C en estado sólido (CP/MAS-RMN de ^{13}C)

Los espectros de RMN de ^{13}C se obtuvieron a partir de muestras sólidas liofilizadas, en un espectrómetro Bruker CXP 300 a 75.4 MHz, bajo condiciones de polarización cruzada y rotación al ángulo mágico (CP/MAS, cross polarization and magic angle spinning). El intervalo entre pulsos fue de 5 s, y el tiempo de contacto de 1 ms. Para cada espectro se acumularon 1.000 ciclos. La anchura del barrido fue de 31.25 Khz y la del filtro de 37.5 KHz. El tiempo de adquisición fue de 0.016 s. La frecuencia de rotación del rotor al MAS se varió entre 4.3 y 5.08 KHz, y se empleó un portador de muestras estandar de doble cavidad. En los rotores (cilindros de óxido de circonio) se dispusieron cantidades variables entre 200 y 500 mg de muestra. Las escalas de desplazamiento químico se calibraron con glicina.

III.4.3.3.- Espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR)

Las muestras finamente molidas y cuidadosamente secadas se dispusieron en tubos standards para ESR (de 3 mm de diametro interior) hasta una altura de 4 cm y se cerraron al

fuego, determinándose el peso de muestra por diferencia de pesada. Los espectros de ESR se registraron a temperatura ambiente en un aparato Varian E-3 equipado con cavidad dual, empleando una frecuencia de modulación de 100 KHz y con una frecuencia nominal de operación (microondas) de 9.5 a 9.7 GHz. Las concentraciones de espín se estimaron por comparación de las intensidades espectrales con las originadas por una mezcla diluida de 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH) en cloruro potásico (3.9×10^{15} espines/cm). La separación entre picos en la derivada de la señal se tomó como ancho de línea. Los factores de división espectroscópicos (valores g) se calcularon a partir de los valores del campo magnético al cual ocurre la resonancia para la muestra (H_1) y para un estándar (H_2) de valor g conocido ($g_{\text{DPPH}} = 2.0037 \pm 0.0002$; Wutz y Bolton, 1972) mediante la relación:

$$\frac{H_2}{H_1} = \frac{g_{\text{muestra}}}{g_{\text{estándar}}}$$

III.4.4.- ANALISIS DEGRADATIVOS TERMICOS

III.4.4.1.- Pirólisis lenta en combinación con FT-IR y GC

Se realizó en el dispositivo descrito en la Fig. III.5. En esencia, consiste en una pirólisis con reactor de lecho fijo horizontal, barrido con N_2 (50 ml/min) y con un

espectrofotómetro FT-IR en línea para el seguimiento continuo de los gases de pirólisis.

Se partió de 10 g de muestra y la temperatura de pirólisis, 600°C, se alcanzó mediante un gradiente de 6°C/min. Los gases de pirólisis fueron recogidos y analizados posteriormente por cromatografía de gases. Los espectros FT-IR se registraron con una resolución de 2 cm⁻¹ y un número de barridos de 10 para los gases y 64 para los líquidos.

Para el estudio cuantitativo de la evolución de los gases en función de la temperatura se utilizó la integración de las áreas de las siguientes bandas específicas para cada compuesto:

3180-2810 cm-1	metano e hidrocarburos ligeros
2400-2230 cm-1	CO ₂
2220-2085 cm-1	CO ²
2085-2020 cm-1	compuestos de azufre

El cálculo de la temperatura de descomposición máxima, T_d, se realizó a partir de la integración de las áreas de los diferentes compuestos (T_d= temperatura a la cual la suma de las áreas de los diferentes compuestos es máxima).

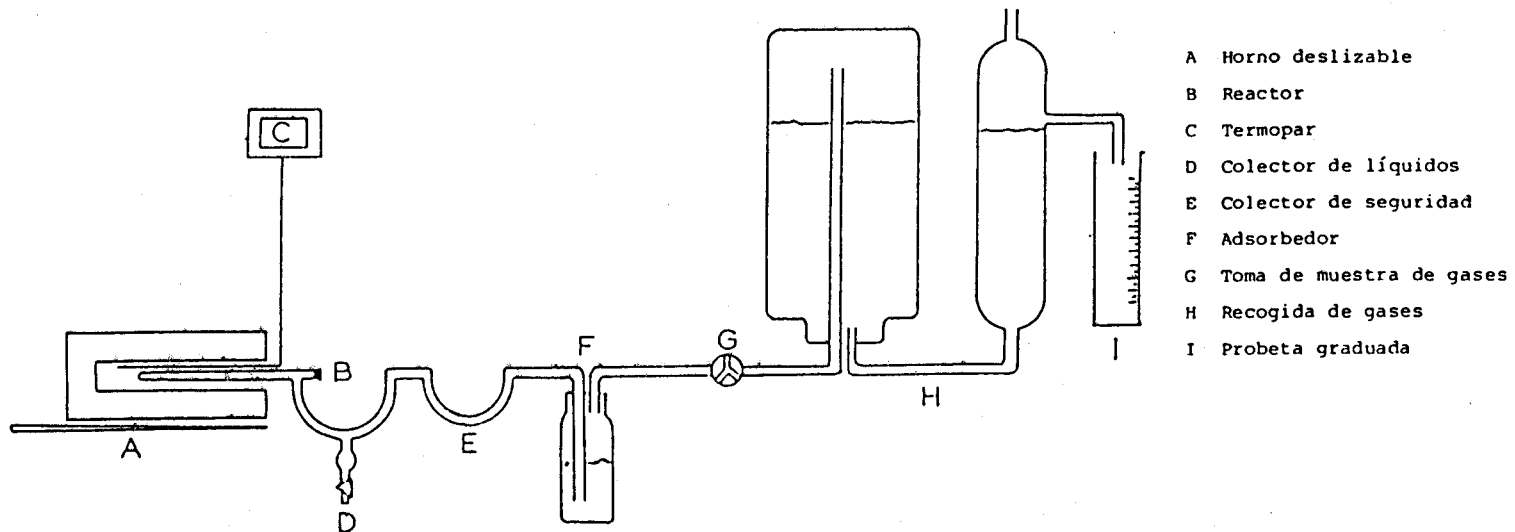


Fig. III.5.- Dispositivo utilizado para el estudio de las muestra totales por pirólisis lenta.

III.4.4.2.- Pirólisis flash / cromatografía de gases / espectrometría de masas (Py-GC-MS)

La pirólisis se llevó a cabo a 700 °C en un sistema Pyroprobe CDS 190, que consiste en un hilo de platino calentado por una corriente eléctrica a una velocidad de 20.000 °C/s. Las muestras (1-3 mg) se colocaron en un tubo de cuarzo (2 x 20 mm). La unidad de pirólisis se montó sobre el bloque de inyección del cromatógrafo de gases HP 5730 A o en el sistema HP 5988 A para el caso de Py-GC-MS, a través de un dispositivo especial, calentado mediante una resistencia, que se muestra en la Fig. III.6 (Martín y González-Vila, 1989), y que permite la inserción horizontal de la muestra en el pirolizador. Los compuestos producidos en la pirólisis se separaron en una columna capilar de sílice fundida impregnada de OV-101 de 25 m de longitud y 0.32 mm (d.i.). Los productos de pirólisis se recogieron en un lazo de la columna sumergida en N₂ líquido y posteriormente se calentó el horno del cromatógrafo desde 40 °C hasta 300 °C a una velocidad de 6 °C/min.

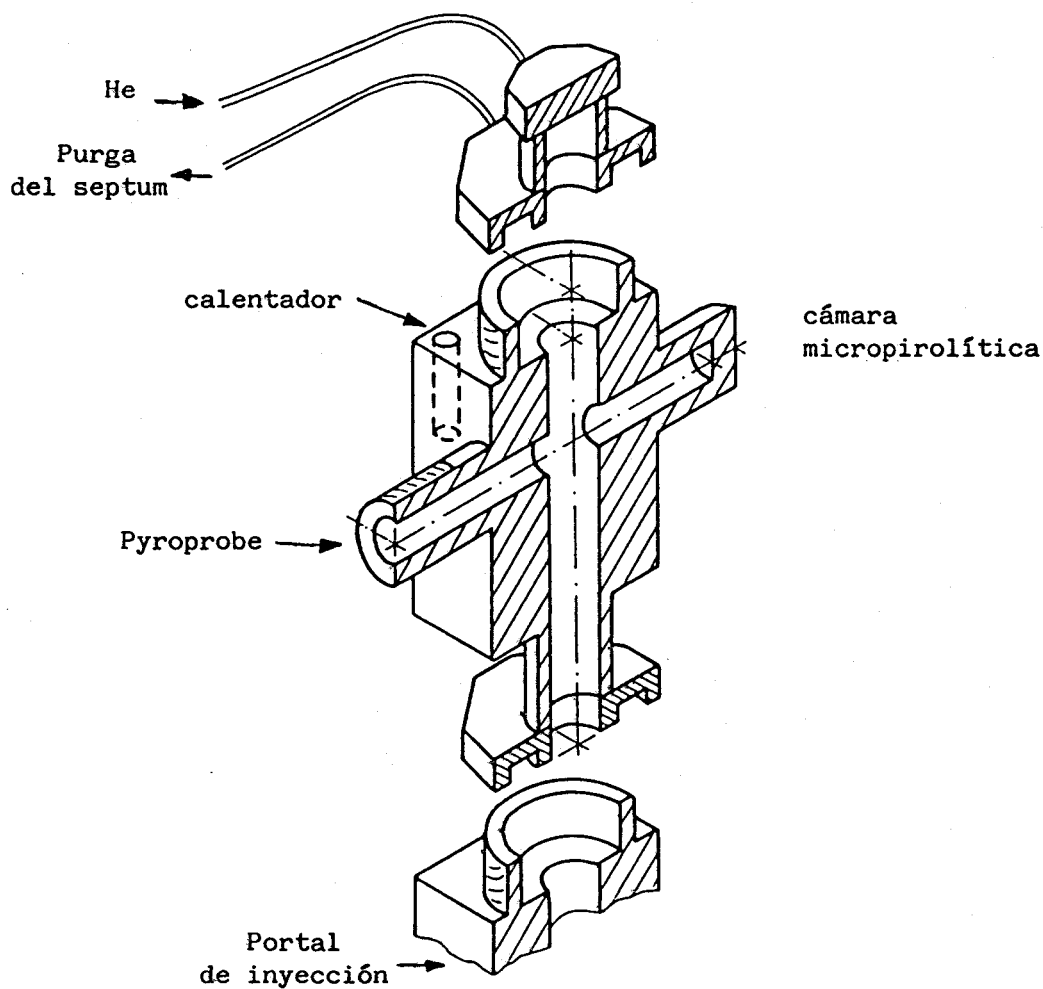


Fig. III.6.- Dispositivo utilizado en la pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1.- CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS DE LAS MUESTRAS DE TURBA Y LIGNITO

Los parámetros habituales de caracterización geoquímica, recogidos para las muestras en estudio en la Tabla III.1, suministran principalmente una primera aproximación al potencial valor económico de las muestras, pero tienen un valor muy limitado desde el punto de vista geoquímico-orgánico, si se exceptúan los datos sobre los tipos y porcentajes de macerales en las muestras de lignitos. Las dos muestras de lignito, a pesar de estar tomadas en puntos diferentes de la cuenca, presentan un contenido en cenizas parecido y muy alto, lo que, a priori, no lo hace muy rentable económicamente.

En cuanto al contenido en macerales, no sorprende que

la vitrinita sea el maceral más abundante, ya que proviene de la lignina y la celulosa de las plantas, donde son componentes mayoritarios, pero es interesante destacar la práctica ausencia de exinita que deriva de los componentes resínicos y cereos de las plantas y el elevado porcentaje de inertinita, proveniente de los tejidos celulares degradados.

La composición elemental de las muestras presenta un aumento del contenido en carbono y una disminución del contenido en oxígeno e hidrógeno, al pasar de TP a LAR-A y LAR-B. Estas variaciones se traducen en valores menores de las razones H/C y O/C. En 1950, van Krevelen desarrolló un método gráfico para describir los principales procesos que ocurren durante la evolución de los carbones. En este método se emplea un gráfico en el que se representa la razón atómica H/C frente a la razón O/C, y en el que las principales reacciones, tales como descarboxilación, demetanación, deshidratación, deshidrogenación-hidrogenación y oxidación pueden explicarse y representarse fácilmente (Fig. IV.1).

Interpolando las relaciones H/C y O/C de nuestras muestras en el diagrama de van Krevelen (Fig. IV.2), se observa que las dos muestras de lignito, LAR-A y LAR-B, se encuentran próximas entre sí y en la zona donde se encuentran otros lignitos. Sus análisis elementales están de acuerdo con un predominio del maceral vitrinita. La turba TP

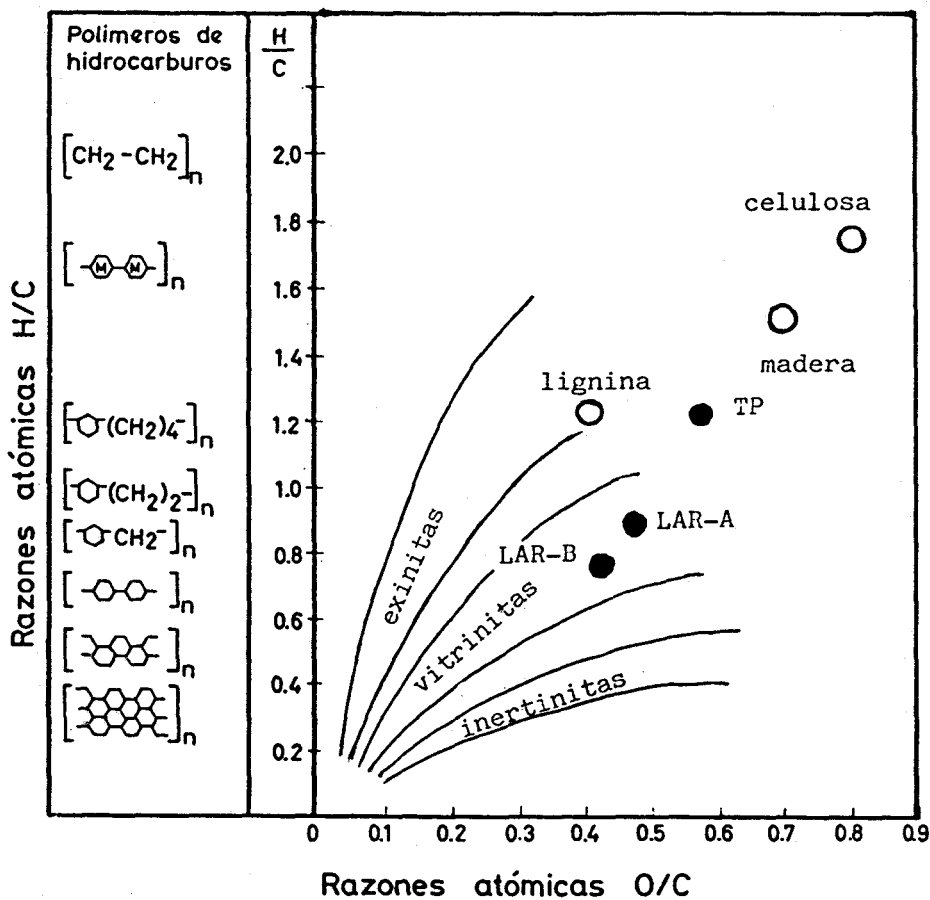


Fig. IV.2.- Interpolación de los análisis elementales de las muestras totales en el diagrama de van Krevelen.

por su parte, se sitúa algo más alejada, con unas relaciones H/C y O/C superiores a las de los lignitos. Se encuentra en una zona de transición entre la celulosa, lignina, madera y los lignitos, lo cual indica que la turba conserva aún parte de las características de la materia orgánica original, mientras que los lignitos han experimentado procesos de deshidratación, deshidrogenación y desfuncionalización en comparación con TP.

IV.1.1.- ESTUDIO DE LOS CARBONES POR METODOS ESPECTROSCOPICOS

Se puede estudiar la materia orgánica del carbón como un todo sin tener que fraccionarla, mediante el empleo de métodos espectroscópicos no destructivos, que presentan además la ventaja de no alterar las muestras y necesitar muy poca cantidad para realizar el análisis.

Los resultados del análisis de las muestras TP, LAR-A y LAR-B por espectroscopías FT-IR, RMN de ^{13}C en estado sólido y ESR, se describen a continuación.

IV.1.1.1.- Espectroscopía FT-IR

El uso de la espectroscopía infrarroja (IR) en la elucidación estructural de turbas y carbones se ha incrementado en los últimos años como consecuencia de la

introducción de la técnica de transformada de Fourier que permite aumentar la resolución de los espectros, y así lo prueban numerosas publicaciones recientes (Verheyen et al., 1983; Riesser et al., 1984; Friedrichs et al., 1984; Gerasimowicz et al., 1986; Holmgren y Norden, 1988).

En la Fig. IV.3 se muestran los espectros de FT-IR de las muestras globales TP, LAR-A y LAR-B. En la Tabla IV.1 se recogen las asignaciones propuestas por diversos autores para las distintas bandas de absorción observadas en estos espectros (Stevenson y Goh, 1971; Vinkler et al., 1976; Verheyen y Johns, 1981; Gerasimowicz et al., 1986).

Para estudiar comparativamente los diferentes espectros, consideremos por separado diversas regiones:

región $3700-2300 \text{ cm}^{-1}$

Esta región espectral es característica de varios modos de vibraciones de tensión de grupos OH, CH y NH aunque las más fuertes se deben principalmente a las vibraciones de tensión de las dos primeras.

Es bien conocido que los alcoholes presentan una banda intensa cerca de 3600 cm^{-1} que en soluciones más concentradas se desplaza formando bandas anchas hasta frecuencias cerca de 3200 cm^{-1} , debido a la formación de

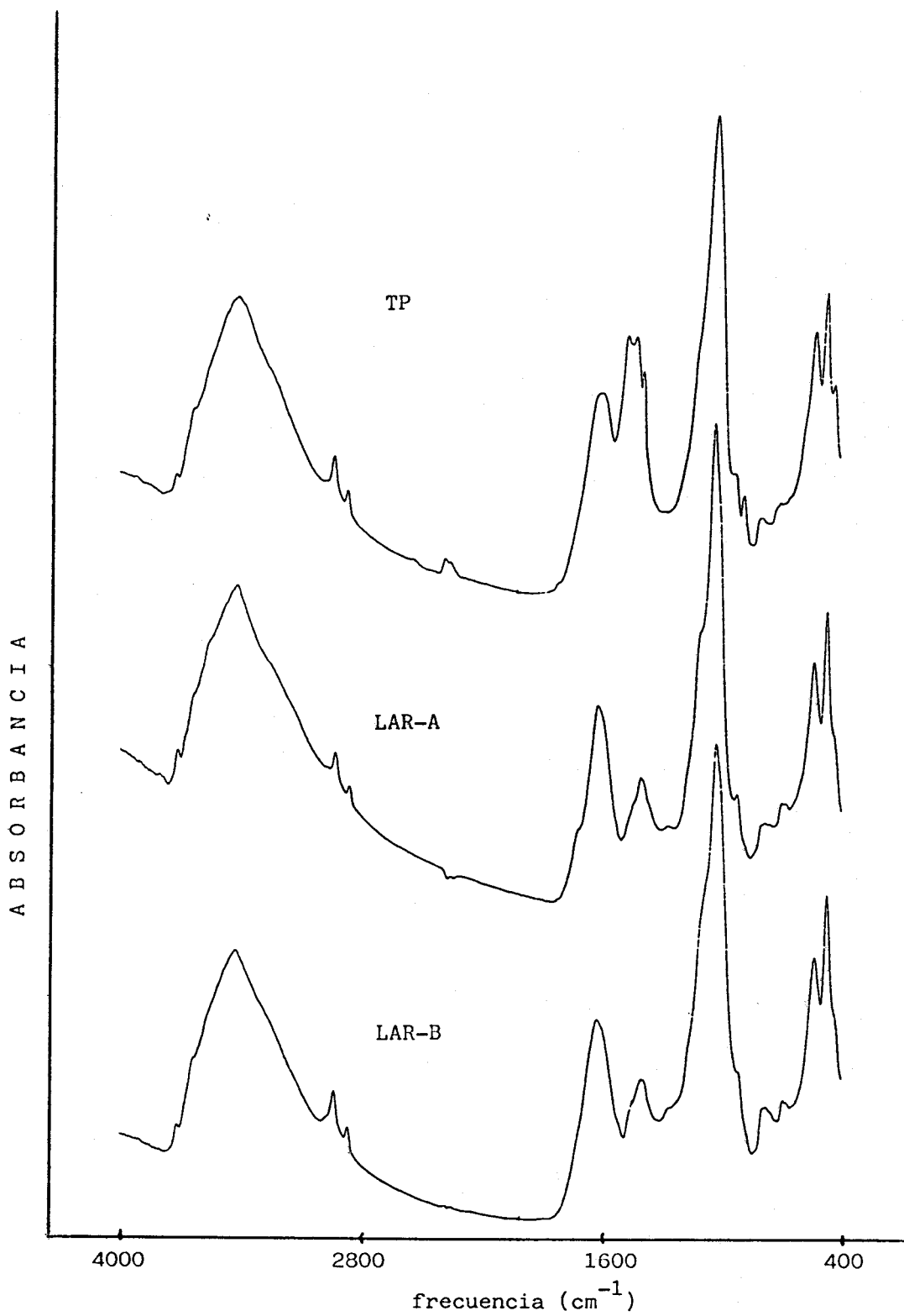


Fig. IV.3.- Espectros FT-IR de las muestras totales.

Tabla IV.1.- Asignaciones de las frecuencias de los espectros FT-IR
de las muestras TP, LAR-A y LAR-B.

banda (cm^{-1})	asignación
3640	tensión de grupos OH libres y alcoholes primarios, tanto alifáticos como aromáticos
3400	vibración de tensión de grupos OH unidos a H, con posible participación de N-H
3200-3100	grupos OH unidos intramolecularmente a asociaciones de tipo C=O...HO
2970	tensión antisimétrica de CH_3
2930	tensión antisimétrica de CH_2
2860	tensión simétrica de CH_2
1720	tensión de C=O de carboxilo y carbonilo
1620-1600	tensión C=C de anillos aromáticos, enlaces olefínicos insaturados y estructuras poliarmáticas, tensión de C=O quinónico unido a hidroxilos acíclicos
1517	vibración del esqueleto del anillo aromático
1450-1360	vibración de deformación del grupo CH_2 y CH_3
1260-1175	tensión de C-O de ésteres y ácidos, deformación de OH de C-OH, tensión de aril éteres
1080-1000	vibraciones de silicatos
850-750	modos de vibración de C-H aromáticos fuera del plano, olefínicos y H aromáticos en bencenos polisustituídos, tensión de uniones Si-C

puentes de hidrógeno. Igual fenómeno ocurre con los ácidos carboxílicos, observándose las absorciones de OH hasta cerca de 2600 cm^{-1} . Una de las ventajas de la técnica no dispersiva de FT-IR es la distinción entre las vibraciones de tensión de los diferentes grupos OH presentes en este tipo de muestras. En todos los casos, los espectros FT-IR presentan una banda ancha de absorción en esta región, con máximo alrededor de 3400 cm^{-1} , que engloba a los diversos modos de tensión de los grupos OH. En los espectros se observa un hombro cerca de 3640 cm^{-1} que se asigna a hidroxilos libres, una banda a 3400 cm^{-1} asignada a hidroxilos asociados intermolecularmente, incluidos los de COOH, y otra a 3200 cm^{-1} , asignada a hidroxilos asociados de tipo quelato C=O...OH. Teniendo en cuenta que estas muestras contienen minerales de arcillas, podría atribuirse a estos materiales parte de las absorciones a 3640 cm^{-1} .

Las bandas correspondientes a la tensión C-H aromático, entre 3100 y 3000 cm^{-1} , son débiles en las tres muestras estudiadas, como suele ocurrir en los carbones de bajo rango (Riesser et al., 1984). Las vibraciones de tensión de C-H alifático produce bandas de absorción a 2930 y 2850 cm^{-1} respectivamente, debidas a los modos de tensión antisimétricos y simétricos de grupos CH_2 . A 2960 cm^{-1} y 2870 cm^{-1} se observan hombros para los modos de vibración de los grupos CH_3 (tensiones antisimétricas y simétricas respectivamente). La intensidad de estas bandas es similar

en todos los espectros, deduciéndose un cierto carácter alifático en la estructura de las tres muestras aunque no podemos inferir una mayor o menor alifaticidad entre ellas.

región 1900-1300 cm^{-1}

Esta región espectral es característica de bandas anchas y superpuestas en la que se observan los modos de vibración de anillos aromáticos, varios modos de vibración de carbonilo y vibraciones I y II de amida de enlaces peptídicos (1650 y 1540 cm^{-1} respectivamente), así como las vibraciones de torsión de CH_3 .

En los espectros de las muestras en estudio no se observa una gran resolución en esta zona y, con ligeras variaciones, todas ellas presentan dos grandes bandas de absorción centradas a 1620 y 1400 cm^{-1} . En el lignito LAR-A se distingue una banda pequeña alrededor de 1720 cm^{-1} , debida a las vibraciones de $\text{C}=\text{O}$ en grupos carboxilos, mientras que en TP y LAR-B parece estar solapada con la banda más ancha entre 1620-1600 cm^{-1} . Esta última banda puede asignarse a la tensión de anillo aromático aunque otros autores la asignan a $\text{C}=\text{O}$ unido fuertemente a hidrógeno (Holmgren y Norden, 1988). Esta banda es menor en la turba que en los lignitos, que mostrarían así un mayor grado de aromatización. La vibración de torsión simétrica de metilo, alrededor de 1375 cm^{-1} , es imposible de reconocer. Sin

embargo, la banda de absorción cerca de 1465 cm^{-1} podría deberse a los varios modos de torsión antisimétricos de CH_3 .

región $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$

Todos los espectros presentan una banda bien definida alrededor de 1100 cm^{-1} debida a minerales arcillosos pudiendo enmascarar las bandas de tensión del enlace CO de éteres alifáticos, así como a las frecuencias de tensión de CO de ésteres y alcoholes primarios y secundarios entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. En esta región se debería observar una mayor diferencia entre las muestras con alto y bajo grado de descomposición ya que al aumentar la carbonización debe disminuir el contenido en carbohidratos.

Del mismo modo, estas bandas minerales se superponen a las vibraciones fuera del plano de los hidrógenos aromáticos entre $900\text{ y }700\text{ cm}^{-1}$. En la mayoría de los carbones se presentan tres bandas a $870, 815\text{ y }750\text{ cm}^{-1}$, que se asignan a las vibraciones fuera del plano del H aromático. Se suelen producir desplazamientos en estas frecuencias de absorción en función del rango (Riesser et al., 1984). Así, la banda a 870 cm^{-1} se desplaza a frecuencias menores en carbones con poco contenido en carbono.

IV.1.1.2.- Espectroscopía de Resonancia de spin electrónico (ESR)

Tras la comprobación de la presencia de radicales libres en constituyentes vegetales (Commoner et al., 1954), se encontró que también los carbones contienen radicales libres orgánicos estables y producen señales de resonancia de spin electrónico (ESR). Desde el descubrimiento de la absorción ESR en carbones naturales por Uebersfeld et al., (1954), y Ingram et al., (1954), una gran cantidad de investigadores han aportado datos ESR de cientos de carbones, sugiriendo que radicales libres estables u otras especies conteniendo electrones desapareados están presentes en todos los carbones. Aunque la naturaleza exacta de esas especies no ha sido establecida, las medidas ESR han aportado bastante luz sobre el entorno inmediato de los spines libres.

La ESR se ha usado ampliamente en el estudio de radicales libres en carbones y macerales (Retcofsky et al., 1981; Winans y Crelling, 1984; Dack et al., 1985). El principal interés se ha centrado en la señal de radicales libres orgánicos que aparece a valores g de aprox. 2, y en el ancho de línea, sensible al entorno que rodea a los electrones desapareados.

Las propiedades ESR de radicales libres en carbones son

difíciles de estudiar por la complejidad intrínseca de las muestras y la presencia de minerales. La concentración de radicales medida por ESR en carbones, probablemente distribuida desordenadamente, presenta una buena correlación con la historia geotérmica y la profundidad del sedimento (Morishima y Matsubayashi, 1978; Suzuki y Taguchi, 1983). Así, la concentración de radicales libres aumenta casi exponencialmente al aumentar el contenido en carbon hasta un 94 %, pasado el cual se observa un rápido decrecimiento en el número de spines libres.

Los espectros ESR de las tres muestras son similares y consisten en una resonancia simple y simétrica, con un valor de $g=2.0037$, por lo que solo se presenta en la Fig.IV.4 un espectro representativo de ellas. No se observa estructura espectral fina, resultante del acoplamiento de los electrones desapareados con núcleos magnéticos vecinos. La información que suministran los espectros ESR de las muestras estudiadas se limita a los parámetros que se indican en la Tabla IV.2, en la que se incluyen, a efectos comparativos, los datos de otras muestras de carbones encontradas en la bibliografía.

La intensidad de la señal de ESR da la medida del número de electrones desapareados en las muestras, calculado como concentración de spines por gramo. Las tres muestras presentan similar concentración de spines, pero ligeramente

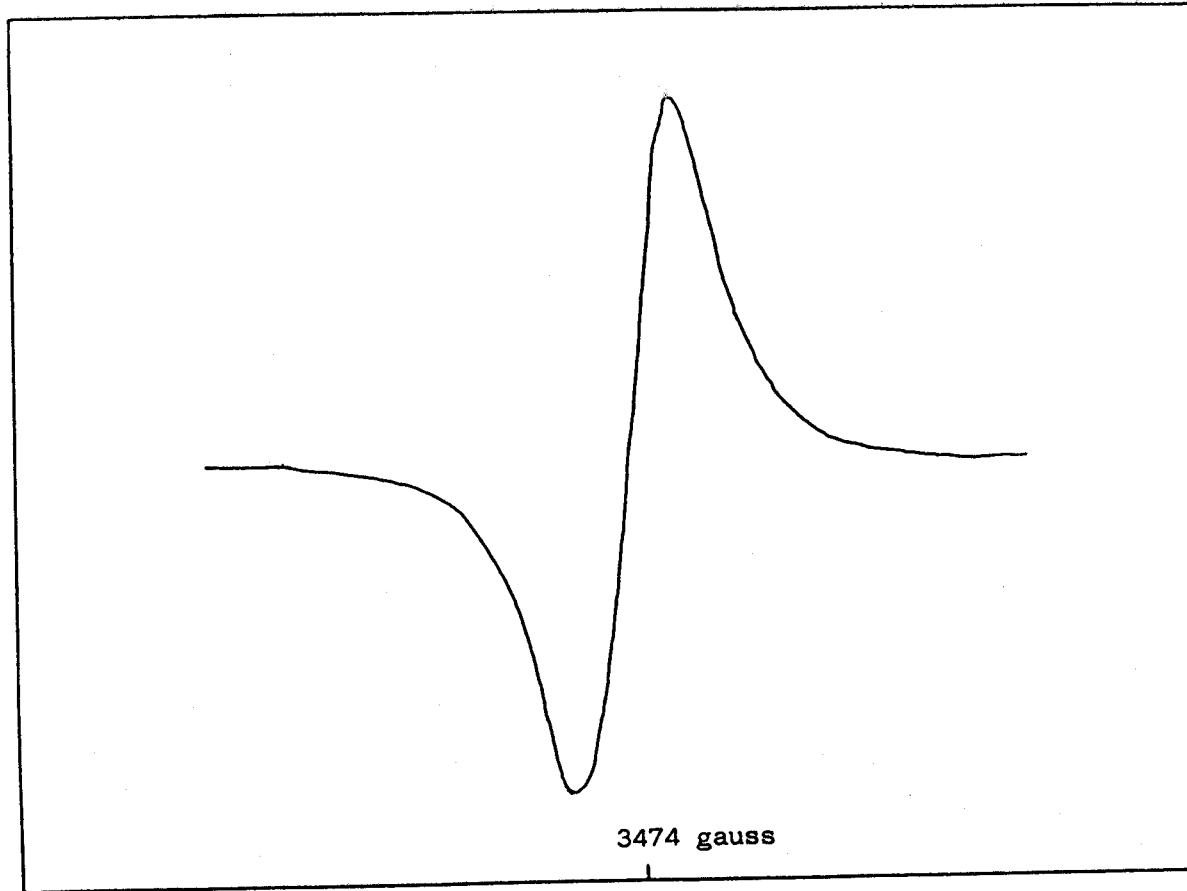


Fig. IV.4.- Espectro ESR de una muestra representativa.

Tabla IV.2.- Parámetros ESR de las muestras totales. Comparación con otros carbones.

Muestra	spines/g (x 10 ¹⁷)	anchos de línea (G)	valor g	Ref.
Turba TP	3.7	4.6	2.0037	
Lignito LAR-A	2.1	4.5	2.0037	
Lignito LAR-B	3.2	4.7	2.0037	
Turbas	10-16	4.5-5.9	2.0035-2.0041	(1)
Lignito pardo	12.5	2.6	2.0039	(2)
Lignitos negros	46-300	6.6-7.5	2.0037-2.0042	(1)
Carbones subbituminosos	120-230	6.2-8.0	2.0033-2.0038	(1)
Carbones bituminosos	60-280	5.9-8.0	2.0027-2.0033	(1)

(1) Retcofsky et al., 1968

(2) Cubero, 1985

inferior a la encontrada en muestras relacionadas. Puesto que la concentración de spines en carbones aumenta con el grado de condensación o complejidad molecular de las muestras (Steelink, 1964; Retcofsky et al., 1981) podría concluirse que las tres muestras presentan similares grados de condensación.

El ensanchamiento de las líneas espectrales es una indicación de la complejidad de las especies radicales que la generan, sin descartar la contribución de iones metálicos paramagnéticos de las cenizas. Los anchos de línea de los espectros ESR de las tres muestras (Tabla IV.2) están dentro de los valores encontrados en otros carbones, y de ella no se deduce ninguna información destacable.

El valor g , o factor de separación espectroscópico, es el parámetro ESR más importante debido a su sensibilidad al entorno molecular de un electron desapareado y por tanto el de mayor valor estructural. En la Tabla IV.2 se observa que las tres muestras presentan el mismo valor g , e idénticos a los encontrados para el mismo tipo de materiales, lo que indica que en todos los casos el origen del paramagnetismo o la naturaleza de los radicales libres que la inducen son similares.

En turbas y lignitos, los altos valores g se interpretan en términos de la presencia de radicales

aromáticos con una localización parcial de los electrones desapareados en heteroátomos, fundamentalmente oxígeno y azufre. Este hecho se sustenta por la relación lineal entre el valor g y el contenido de oxígeno y azufre total del carbón (Retcofsky et al., 1981).

Se han barajado diversas hipótesis sobre la estructura química de dichos radicales. La más frecuentemente aceptada sugiere que el paramagnetismo de los carbones se debe a la presencia de radicales semiquinónicos (Steelink y Tollin, 1967). Sin embargo, hay que descartar que se trate de especies semiquinónicas simples, ya que los valores g de éstas (entre 2.0041-2.0046; Blois et al., 1961) son superiores a los de carbones, y además, sus espectros en solución alcalina presentan estructura hiperfina (Theng y Posner, 1967). Ahora bien, la disminución del valor g de los radicales semiquinónicos simples a medida que aumenta el tamaño del sistema aromático (tendencia idéntica a la observada en carbones; Retcofsky et al., 1981), hace pensar en un sistema de anillos condensados con valores g similares a los de carbones. En dicho sistema de anillos condensados, parte de ella tendría estructura alicíclica (Ishiwatari, 1974) de acuerdo con la probada existencia de unidades hidroaromáticas como constituyentes básicos de carbones (Deno et al., 1980).

En cualquier caso, dada la no resolución del espectro

ESR, no deben descartarse otras posibles estructuras alternativas o simultaneas, tales como las de taninos procedentes de la biomasa original (Minderman, 1979), radicales heteroaromáticos (Retcofsky et al., 1981), radicales neutros de C formados por enlaces C-C rotos o por imperfecciones del retículo aromático (Yen et al., 1962).

IV.1.1.3.- Espectroscopía de CP/MAS RMN de ^{13}C

En la Fig. IV.5(a) se presentan los espectros de RMN de ^{13}C en estado sólido de las muestras totales de turba (TP) y lignitos (LAR-A y LAR-B). En la Fig. IV.5(b) se muestra además el espectro de la turba desbituminizada.

Todos los espectros muestran diversas bandas anchas pero bien resueltas en el intervalo de 0 a 200 ppm. El ensanchamiento de las líneas se debe a la presencia de especies paramagnéticas, que, como acabamos de ver, son responsables de los espectros ESR de las muestras. Las especies paramagnéticas pueden destruir el proceso de polarización cruzada induciendo relajaciones de espín extremadamente altas. Por otra parte, constantes de tiempo desfavorables en la polarización cruzada (p.e. T_{CH} largos) pueden ser también causa de una pérdida de señal.

En general, los diversos tipos de átomos de carbono presentes en los diferentes espectros suelen agruparse en

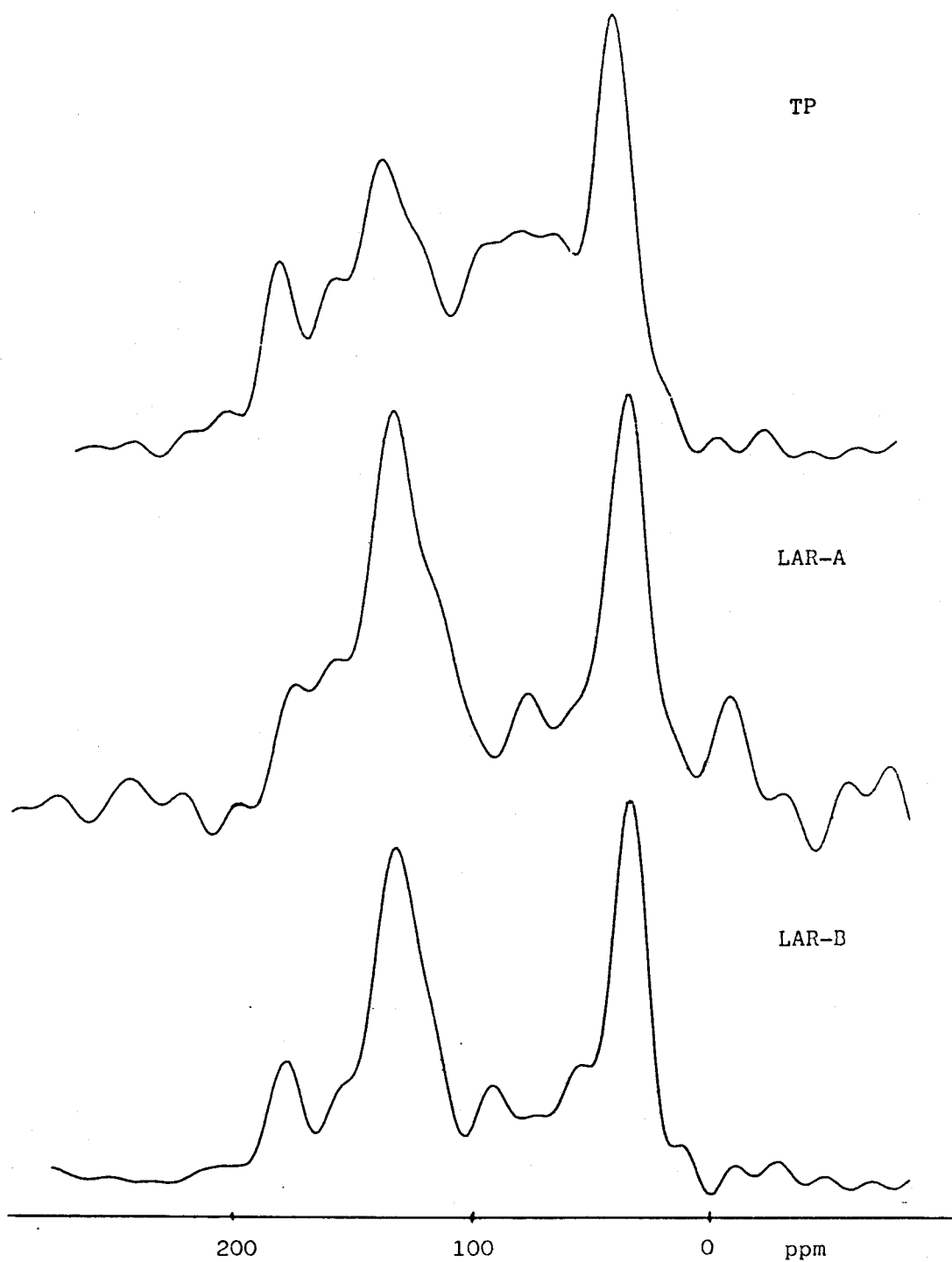


Fig. IV.5(a).- Espectros CP/MAS-RMN de ^{13}C de las muestras totales.

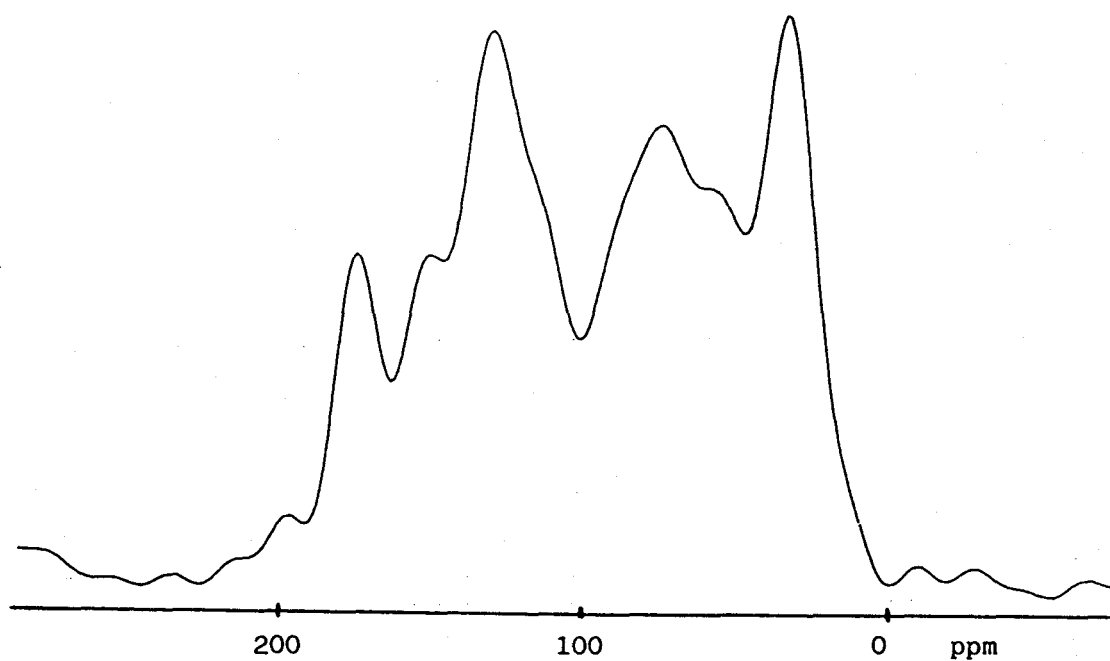


Fig. IV.5(b).- Espectro CP/MAS-RMN de ¹³C de TP desbituminizada.

los siguientes intervalos de desplazamientos químicos: $\delta > 160$ ppm, $160 > \delta > 110$ ppm, y $\delta < 110$ ppm. De acuerdo con la literatura sobre RMN de carbonos y AH (González-Vila et al., 1983; Preston y Blackwell, 1985; Wilson, 1987), las bandas de resonancia que aparecen en cada uno de esos intervalos se han asignado a clases específicas de átomos de carbono de la siguiente forma:

$\delta > 160$ ppm: los picos o resonancias a valores aproximados a 175 ppm se asignan a entidades carboxiladas, pero pueden contener también contribución de carbonos en amidas, ésteres y ácidos poliurónicos asociados con polisacáridos. A campo más bajo pueden aparecer picos atribuibles a otras funciones carbonílicas, tales como cetonas y quinonas.

$160 > \delta > 110$ ppm: la envolvente ancha en esta región se asigna a la presencia de unidades aromáticas, encontradas comúnmente entre los productos de degradación química o térmica de carbonos y SH. Aunque carbonos sp^2 olefínicos podrían contribuir a las señales en esta región, no existen evidencias de su presencia en las moléculas de este tipo de geopolímeros. Dentro de esta región de resonancia puede hacerse una subdivisión, de acuerdo con las asignaciones propuestas por Bartle et al. (1975) y Maekawa et al., (1979) en sus estudios básicos sobre estructuras de carbonos: en la región 148-160 ppm los picos se asignan a carbonos aromáticos unidos a oxígeno, grupos OH y a otros carbonos

heteroaromáticos, en el intervalo 130-148 ppm se observan carbonos aromáticos con sustituyentes alifáticos y carbonos internos de compuestos aromáticos condensados, las señales en la región 118-129 ppm se asignan a C-H y por último la de 108-118 ppm a C-H orto a grupos aromáticos C-O.

$\delta < 110$ ppm: en la región de 0 a 105 ppm resuenan los carbonos en estructuras alifáticas. En ella pueden distinguirse dos intervalos, entre 110-55 ppm y entre 55-0 ppm. En el primero se observan carbonos sustituidos por oxígeno o nitrógeno. A estas señales pueden contribuir hidratos de carbono, enlaces etéreos, grupos metoxilos, oxígeno de heterocícllos y derivados de aminoácidos y péptidos. De especial significación es la contribución de los hidratos de carbono, ya que se han detectado mezclas complejas de carbohidratos íntimamente asociados a la matriz húmica. En el intervalo 0-50 ppm las señales corresponden a carbonos parafínicos en diferentes configuraciones (ácidos dicarboxílicos, alcanos, ácidos grasos, aminoácidos, etc.), pero solo los picos a 30 y 15 ppm han sido claramente asignados a carbonos metilénicos y grupos metílicos terminales en cadenas largas o en estructuras altamente ramificadas.

En la Tabla IV.3 se resumen las principales bandas de resonancia y las asignaciones más aceptadas para las mismas.

Tabla IV.3.-

Bandas de absorción de los espectros de RMN de ^{13}C y sus asignaciones

Desplazamientos químicos (ppm)	Asignaciones
190-160	carbonos de carbonilos, carboxilos, amidas y ésteres
145-160	carbonos aromáticos sustituidos por grupos funcionales con O o N, enlaces $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$ sustituido a C-alifático excepto CH_3
145-130	C_{ar} sustituido por grupos alquílicos y formando puentes C-H; carbonos internos de C_{ar} condensados
130-110	C_{ar} no sustituidos; carbonos en $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ orto a $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$
110-90	carbonos anoméricos de polisacáridos
90-55	carbonos alifáticos sustituidos; C sustituidos por OH, O y N en polisacáridos y aminoácidos; éteres alifáticos distintos a grupos metoxi o etoxi
0-55	carbonos alifáticos no sustituidos; C en CH_2 en hidrocarburos de cadena larga saturados; C en CH y CH_2 unidos a anillos aromáticos; C en CH_2 en grupos alicíclicos y etilo; C_{al} de péptidos; C en CH_3

La proporción de los diversos tipos de átomos de carbono presentes en las muestras, determinada por integración de los espectros, se presenta en la Tabla IV.3(b).

Tabla IV.3(b).- Cuantificación de los diferentes tipos de átomos de carbono presentes en los espectros CP/MAS RMN de C-13 de las muestras totales.

Muestras	0-46 ppm	46-110 ppm	110-160 ppm	160-210 ppm
TP	26.15	33.86	28.36	11.68
TP-ext	21.81	36.79	30.58	10.86
LAR-A	34.05	21.48	40.08	4.79
LAR-B	30.83	20.94	38.51	9.72

Estos valores solo pueden considerarse como estimaciones aproximadas dados los diversos tipos de problemas asociados con la cuantificación de señales en medidas de RMN de muestras complejas, y que han sido profusamente discutidos (Wilson, 1987; Frye et al., 1987; Vasallo, 1987; Fründ y Lüdeman, 1989). Sin embargo, en las condiciones de adquisición utilizadas, y siempre a efectos comparativos, es posible hacer uso de los datos cuantitativos.

De acuerdo con las asignaciones expuestas es posible observar características diferenciadoras entre las distintas muestras analizadas. Así, la turba y los lignitos estudiados

presentan espectros de CP/MAS RMN de ^{13}C típicos de carbones de bajo rango, dominados por resonancias de carbonos aromáticos en la región 160-110 ppm, y de carbonos alifáticos en la región 40-20 ppm. Comparando los tres espectros, se observa un aumento de la aromaticidad al pasar de TP a LAR-A y LAR-B, aunque decrece significativamente en intensidad el hombro a 150 ppm (O-aril) por posible pérdida de fenoles y éteres aromáticos, al tiempo que se pierden bandas en la región alifática O-alquil (hidratos de carbono y grupos metoxilos). Igualmente se puede observar el mayor contenido en grupos carbonilo (160-210 ppm) en TP que en LAR-A y LAR-B. Los espectros de RMN parecen por tanto reflejar que las tres muestras forman parte de una secuencia cronológica, dentro de las conocidas etapas del proceso de carbonización. Tendencias similares a éstas, imputables a pérdidas de hidratos de carbono y lignina, se han observado en maderas fósiles enterradas (Hedges et al., 1985).

La generalizada alta proporción de carbonos aromáticos en las muestras de lignitos parece corresponder con el alto contenido (alrededor del 20 %) del maceral inertinita, que se cree es un producto de pirólisis de la madera, y por tanto rico en hidrocarburos policíclicos aromáticos (Wilson, 1987).

Como era de esperar, la extracción de los carbones con tolueno, mostrado unicamente en el caso de la turba (Fig.

IV.5 (b)), da lugar a un residuo desbituminizado más pobre en carbonos alifáticos, en una proporción que parece corresponderse con la baja proporción de material bituminoso de las muestras.

La muestra TP contiene menos carbonos alifáticos en mitades parafínicas (0-46 ppm) que los lignitos (LAR-A, LAR-B), pero la suma de éste con el atribuible a sustancias derivadas de hidratos de carbono es mayor en la primera.

IV.1.2.- ESTUDIO DE LOS CARBONES POR DEGRADACIONES TERMICAS

IV.1.2.1.- Estudio por pirólisis lenta en combinación con espectroscopía de infrarrojos y cromatografía de gases

Al someter las muestras totales a un calentamiento lento (6 °C/min) en atmósfera inerte comienza un desprendimiento de gases alrededor de los 200-250 °C debido a que se producen pequeñas cantidades de agua, óxidos de carbono, hidrógeno y metano como consecuencia de la liberación de gases ocluidos y de la rotura de enlaces térmicamente lábiles, coincidentes generalmente con estructuras periféricas.

El análisis por FT-IR de la evolución de los gases producidos durante la pirólisis lenta (a 6 °C/min) hasta 600 °C de las muestras en estudio, presenta un comportamiento

similar al de otros carbones poco evolucionados (Ibarra et al., 1989), aunque cabe apreciar algunas diferencias entre la turba y los lignitos, según se observa en las Figs. IV.6 (a,b,c). Así, la turba produce mayores cantidades de CO_2 , de compuestos de azufre y de metano. La mayor producción de compuestos de azufre es consistente con los análisis elementales. Se puede observar que hacia $400\text{ }^\circ\text{C}$ prácticamente, ya han dejado de desprenderse en la turba H_2S y COS . Respecto a las muestras de lignito, (LAR-A y LAR-B), el CO_2 parece ser la única especie desprendida mayoritariamente junto a algo de CO .

La producción de CO_2 y del agua de pirólisis está relacionada con las reacciones de entrecruzamiento producidas durante la pirólisis (Ibarra et al, 1989). Así, una elevada funcionalización de las muestras, haría que tuvieran lugar reacciones de condensación y reordenamiento previas a la liberación de los alquitranes, lo que se traduce en una mayor producción de CO_2 y H_2O y una mayor rigidez estructural del carbón, imposibilitándose roturas posteriores que produzcan fragmentos volátiles (alquitranes).

La identidad y porcentaje de los gases desprendidos de cada muestra se analizaron además por cromatografía gaseosa y se presentan en la Tabla IV.4, confirmando lo observado anteriormente por espectroscopía infrarroja, si bien se

Fig. IV.6(a).-- Estudio por FT-IR de la evolución de gases producidos en la pirólisis lenta de TP.

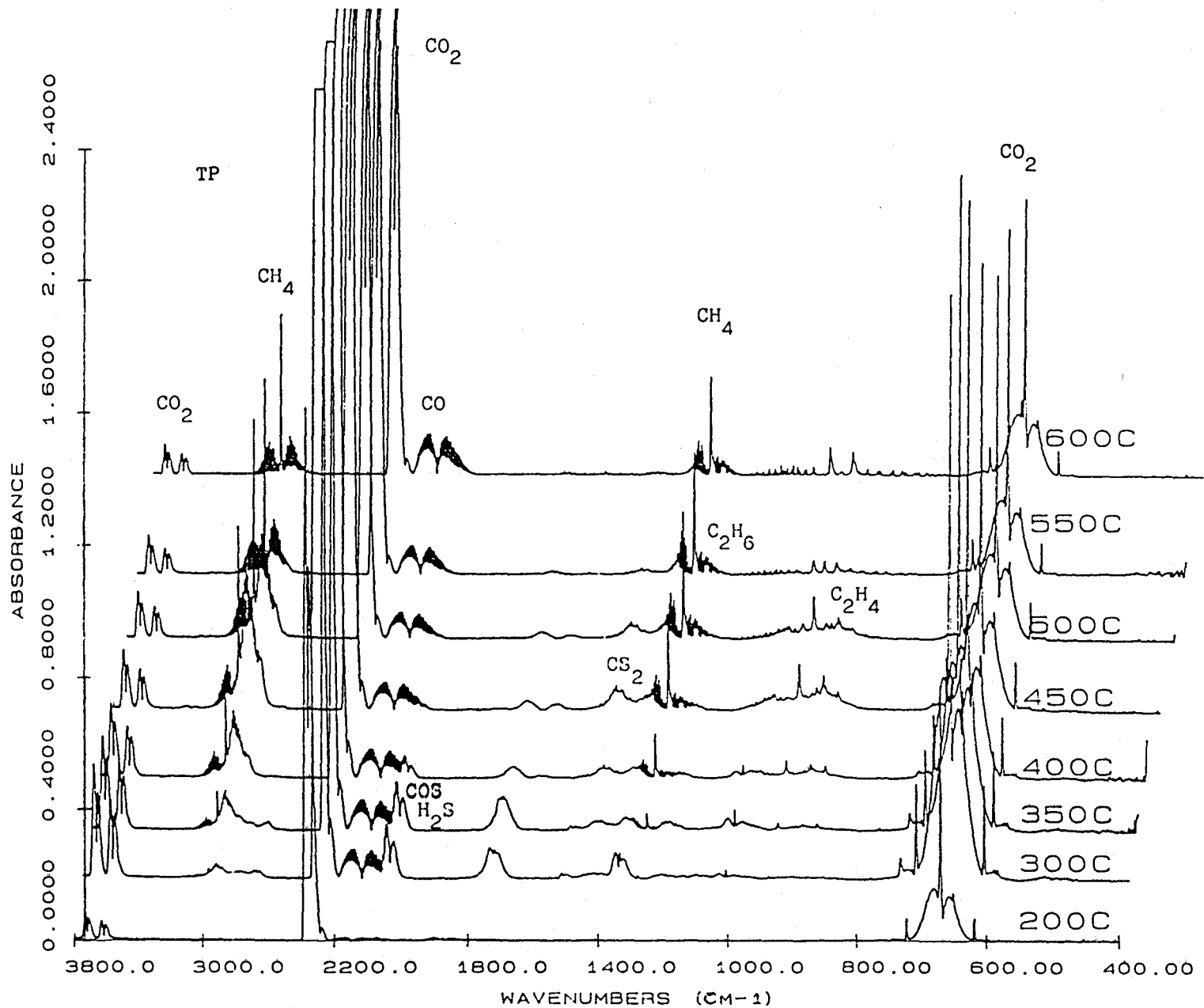


Fig. IV.6(b) .-. Estudio por FT-IR de la evolución de los gases producidos en la pirólisis lenta de LAR-A.

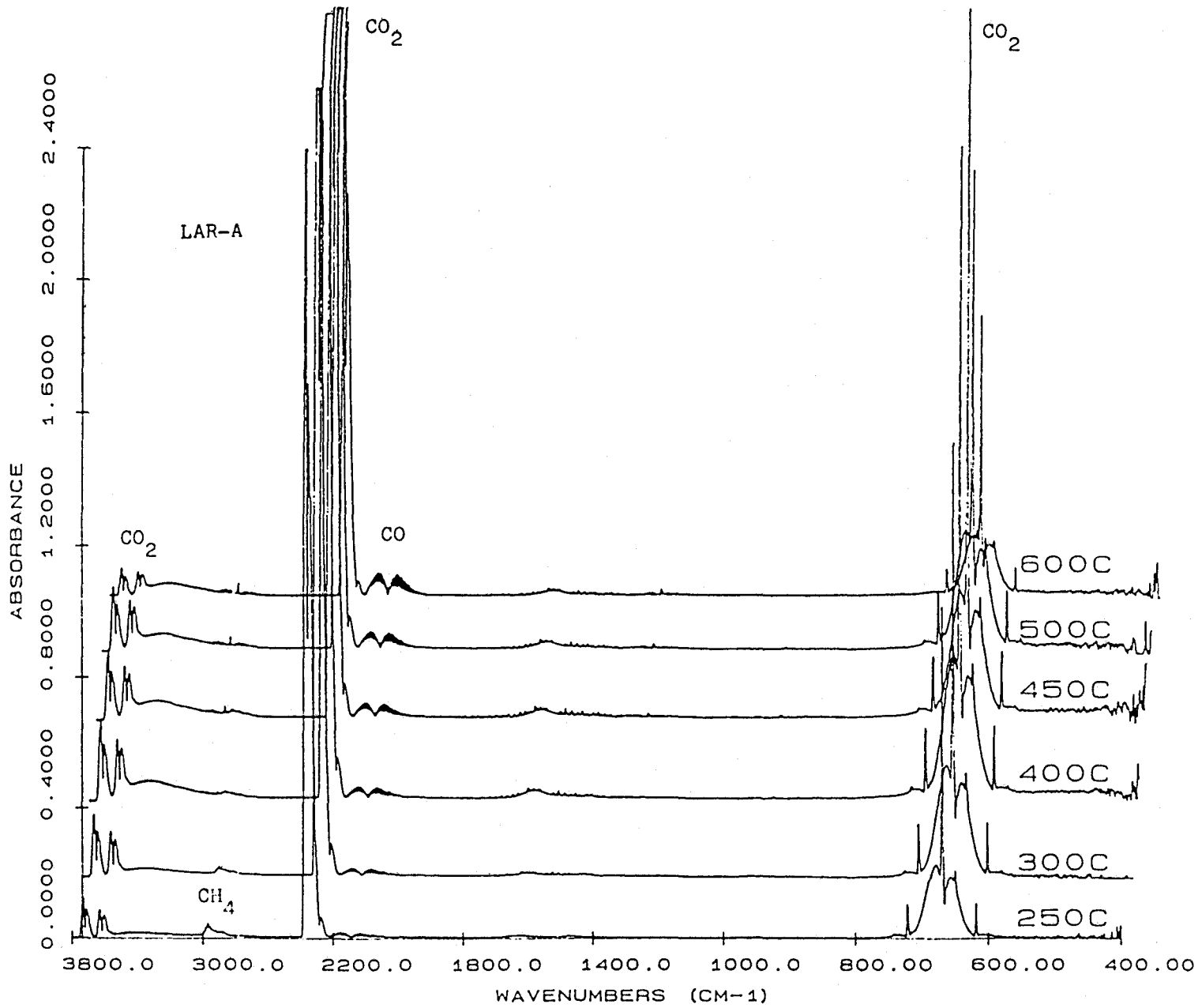
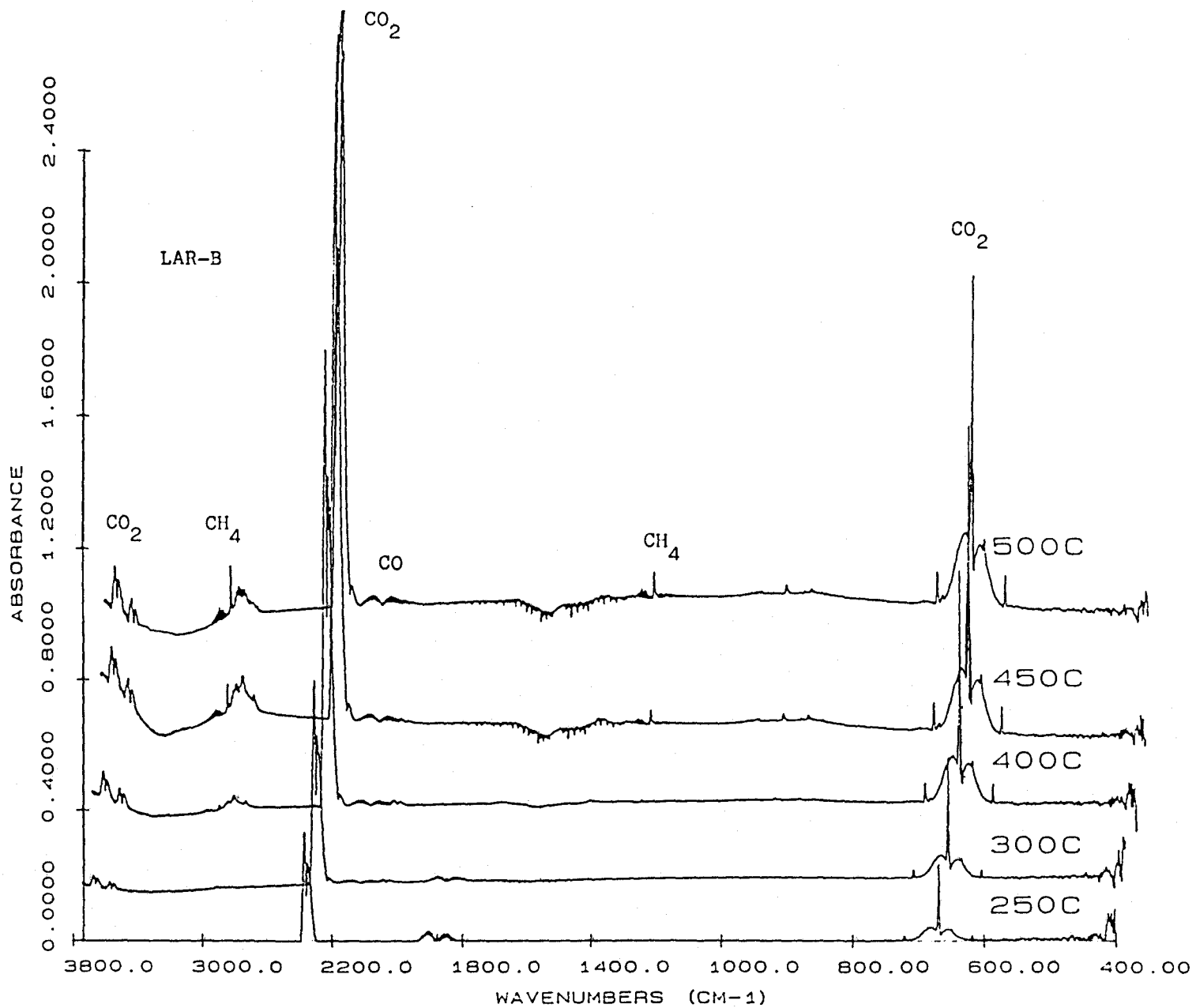


Fig. IV.6(c).-- Estudio por FT-IR de la evolución de los gases producidos en la pirólisis lenta de LAR-B.



pueden detectar además en las muestras LAR-A y LAR-B compuestos de azufre e hidrocarburos ligeros en menor concentración. Destaca también la mayor producción de metano en la turba que en los lignitos.

Al seguir aumentando la temperatura, se produce una fragmentación más profunda del carbón originándose junto a los gases, hidrocarburos condensables y alquitranes. La composición y proporción de estos productos se ve afectada muy acusadamente por el tipo de pirólisis realizado, especialmente por el tiempo de residencia de los productos en el reactor, que determina el predominio de las reacciones de craqueo o de entrecruzamiento de los radicales libres formados.

Es de resaltar la escasa producción de alquitranes en las muestras de lignito LAR-A y LAR-B (Tabla IV.4). Se ha sugerido que este hecho también estaría relacionado con la producción de CO_2 y H_2O y, por extensión, con las reacciones de entrecruzamiento. Sin embargo, en nuestro caso no se observa esta relación ya que, como se comprobó anteriormente por métodos espectroscópicos, la turba presenta igualmente una abundancia de grupos $\text{C}=\text{O}$ y OH que son los causantes del entrecruzamiento, al menos en carbones. Una posible explicación podría ser la formación en los lignitos de fragmentos más pesados y no volátiles que quedarían en el reactor. En condiciones de pirólisis rápidas (flash), los

Tabla IV.4.- Rendimientos en productos de pirólisis. (*)

Muestra	Semicoque	líquidos		gas
		agua	alquitrán	
TP	67.1	14.6	5.6	12.6
LAR-A	70.6	19.1	0.2	10.4
LAR-B	81.6	11.5	0.3	7.3

(*) % en peso sobre muestra total

Tabla IV.5.- Composición de los gases de pirólisis. (*)

Muestra	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	SH ₂	SCO	C ₃ H ₈
TP	0.57	1.37	9.79	0.07	0.11	0.57	0.05	0.11
LAR-A	0.05	0.50	9.59	-	-	0.25	-	-
LAR-B	0.09	0.39	6.25	0.01	0.02	0.29	-	0.29

(*) % en peso sobre muestra total

rendimientos en alquitranes serían radicalmente distintos debido a que entonces el entrecruzamiento no tiene lugar como una reacción previa a la de descomposición térmica.

Igualmente, se plantea el problema de hasta que punto, para muestras como LAR-A y LAR-B, la liberación de CO_2 es representativa de la descomposición térmica de la materia orgánica, máxime si tenemos en cuenta que en carbones con mucha tendencia al entrecruzamiento esa mayor rigidez que han adquirido les va a dificultar su descomposición térmica a temperaturas superiores.

En las tres muestras se puede observar como la mayor producción de hidrocarburos ligeros en los gases (Tabla IV.5), estaría relacionada con la ligeramente mayor producción de alquitranes (tabla IV.4), hecho que se observa de forma muy clara en el caso de la turba.

Los alquitranes producidos en la pirólisis de las muestras TP, LAR-A y LAR-B son muy diferentes, como puede deducirse de los espectros de FTIR de estos alquitranes que se reflejan en la Fig. IV.7. Así, el alquitran procedente de la turba es comparable a los obtenidos en la pirólisis de carbones poco evolucionados, presentando un gran carácter alifático (bandas a 2850 y 2930 cm^{-1} principalmente), con entidades aromáticas ($1620-1500 \text{ cm}^{-1}$) y funciones oxigenadas (zonas de 1700 y 1100 cm^{-1}). Debido a la poca producción de

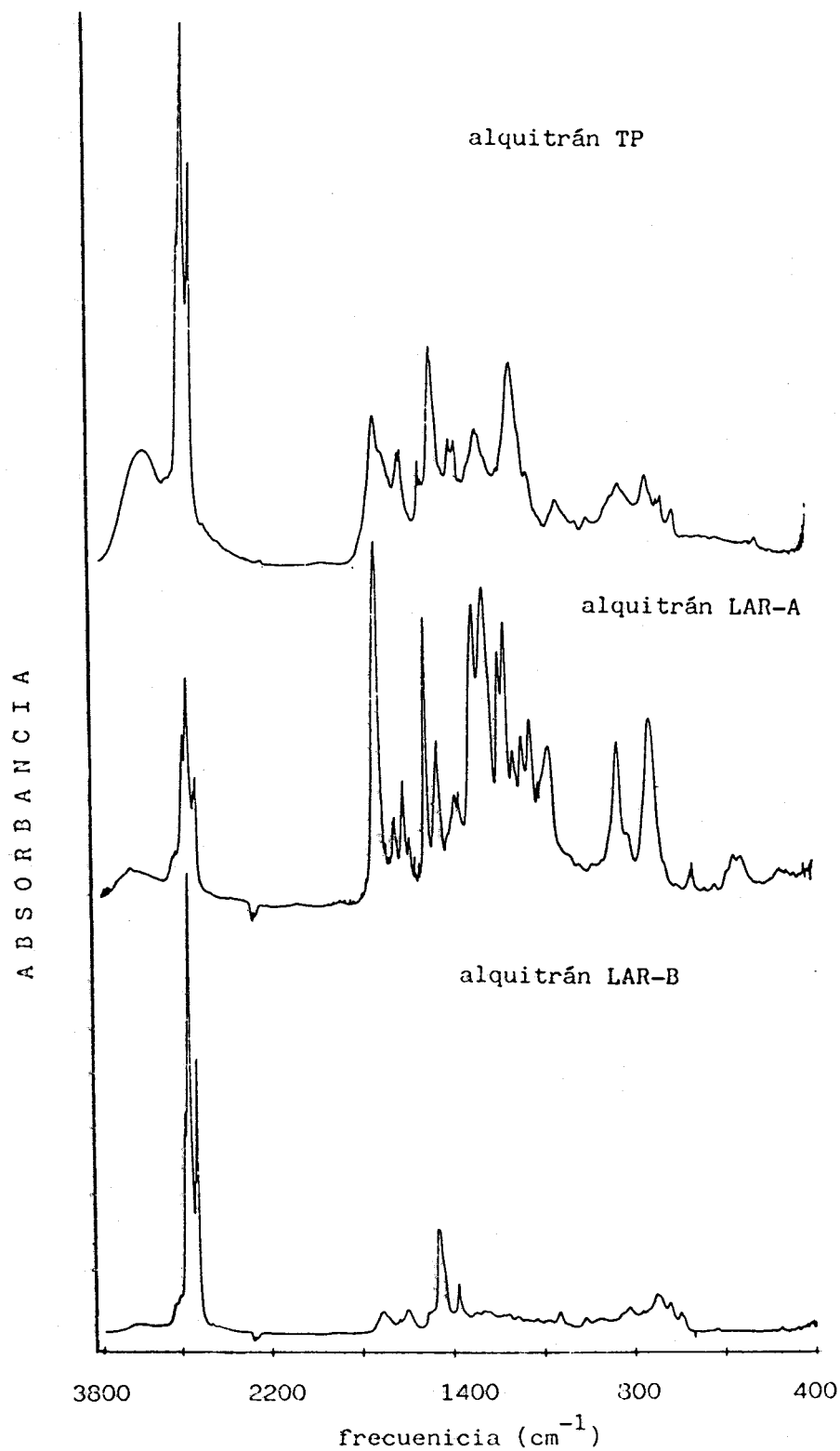


Fig. IV.7.- Espectros FT-IR de los alquitranes producidos en la pirólisis de las diversas muestras.

alquitrán de la muestra LAR-A, el espectro FT-IR es dudoso que pueda corresponder al de un alquitrán, sino más bien a moléculas orgánicas oxigenadas, solubles en el agua de pirólisis. Por último, el espectro correspondiente al alquitrán procedente del LAR-B, presenta una estructura prácticamente alifática con muy pocas funciones C=O y aromáticas. La composición de los tres alquitranes está de acuerdo con el alto contenido en material alifático presente en las muestras totales, y observado anteriormente por métodos espectroscópicos.

Durante esta segunda etapa de pirólisis se produce un máximo de desprendimiento de gases llamada convencionalmente temperatura de descomposición, T_d , que es función del rango y de la naturaleza del carbón (Berkowitz, 1979), y cuyos gráficos no se presentan aquí.

La T_d de la turba se estimó alrededor de los 340°C , similar a los que se han calculado para otros carbones de bajo rango (Ibarra, comunicación personal). Para la muestra LAR-A, la T_d estaría centrada sobre los 400°C , mientras que en el caso de LAR-B, existen un máximo a 480°C y otros entre $570-600^{\circ}\text{C}$ y no se ve muy claro la asignación de la T_d . De todas formas se observa claramente un aumento de la T_d en el orden TP, LAR-A y LAR-B, lo que indica un aumento de la estabilidad térmica en este orden, al igual que un aumento del grado de evolución del material orgánico.

IV.1.2.2.- Estudio por pirólisis flash-cromatografía de gases espectrometría de masas

La pirólisis flash, acoplada con GC y MS, es un método de degradación térmica que permite, a partir de los datos de las estructuras de los productos de degradación, sacar conclusiones sobre los elementos estructurales en la muestra original. Una vez determinada las unidades estructurales, se puede empezar a considerar las especies que han contribuido a la formación del sedimento y tratar de reconstruir así el paleoambiente originario.

Los pirogramas de las muestras de turba y de lignito se muestran en las Figs. IV.8, IV.9 y IV.10. Los números de los diferentes picos cromatográficos corresponden a los compuestos que se relacionan en la Tabla IV.6. Debido a la complejidad de la mezcla de productos de pirólisis, no todos los compuestos pudieron separarse individualmente por GC, lo cual impedía a veces identificaciones seguras.

En todo el conjunto de productos de pirólisis podemos distinguir diferentes grupos de compuestos, que se discuten a continuación por separado.

- furanos, piridinas, indoles, pirroles y nitrilos: En la turba se identificaron algunos derivados típicos de la pirólisis de polisacáridos (Simmonds et al., 1969;

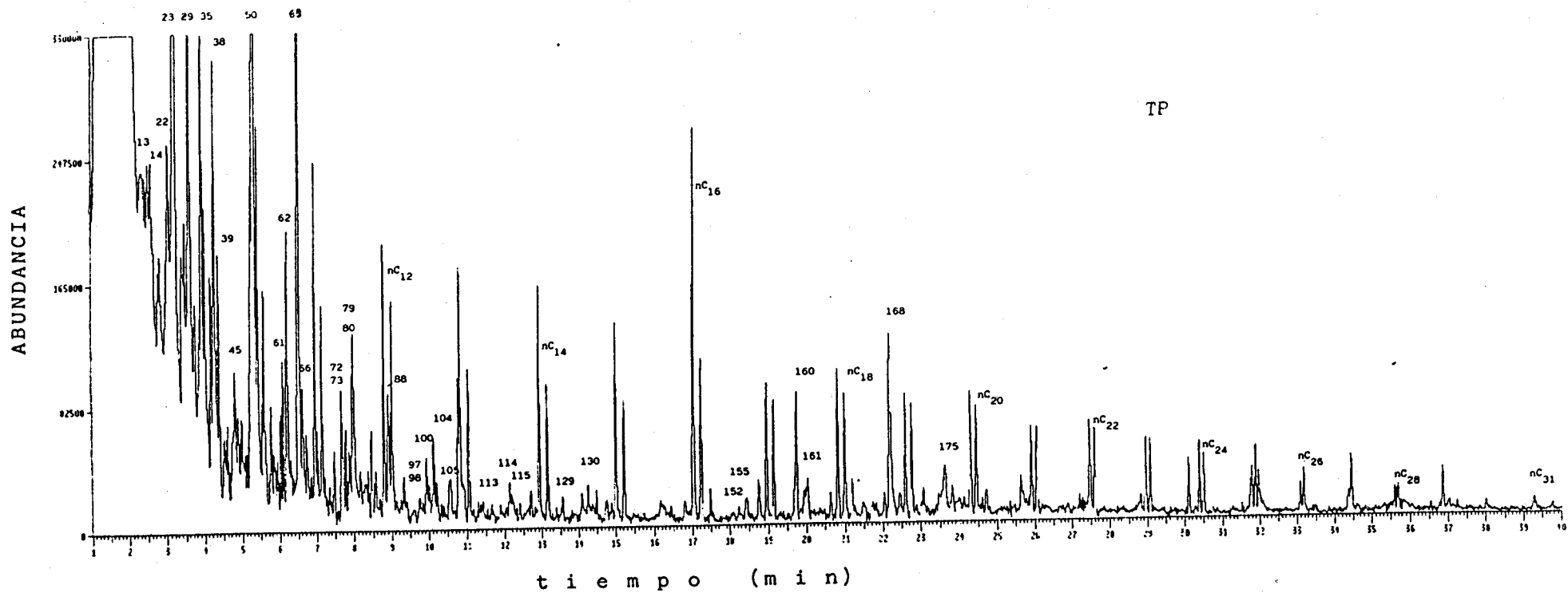


Fig. IV.8.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas de la muestra TP.

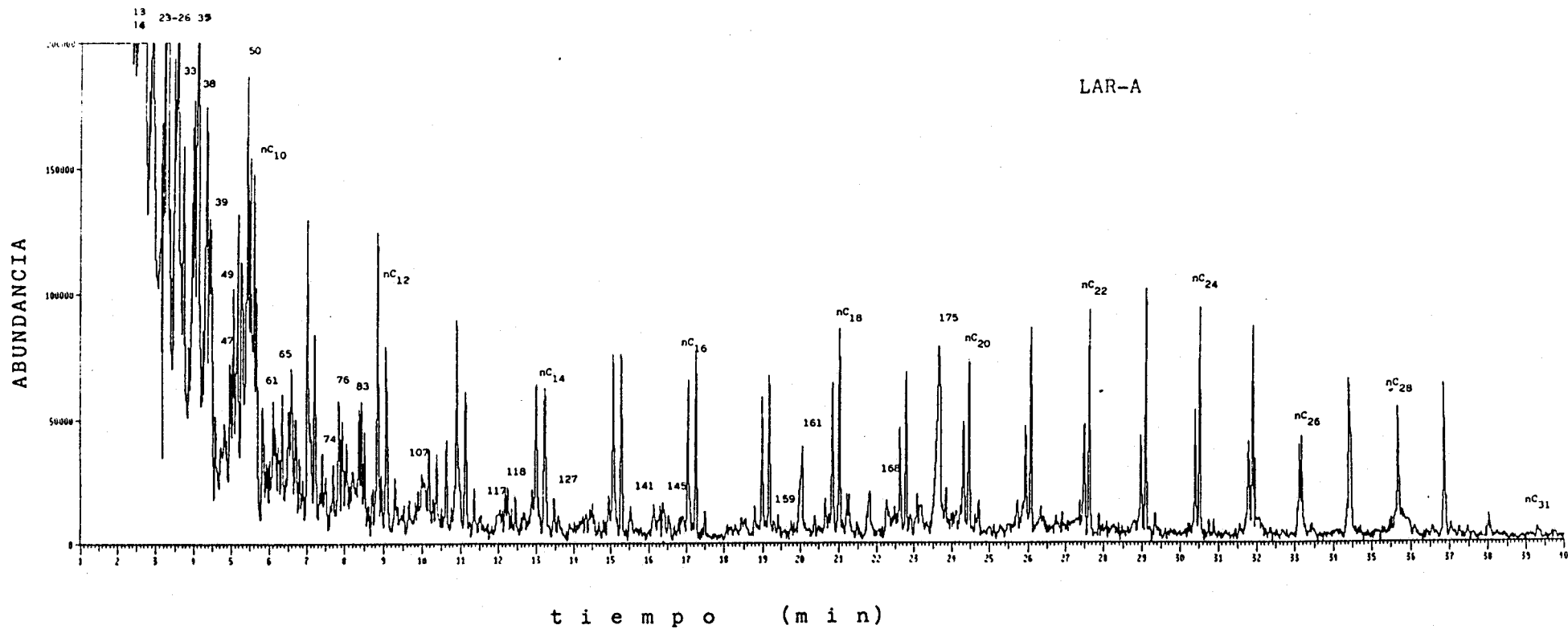


Fig. IV.9.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas de la muestra LAR-A.

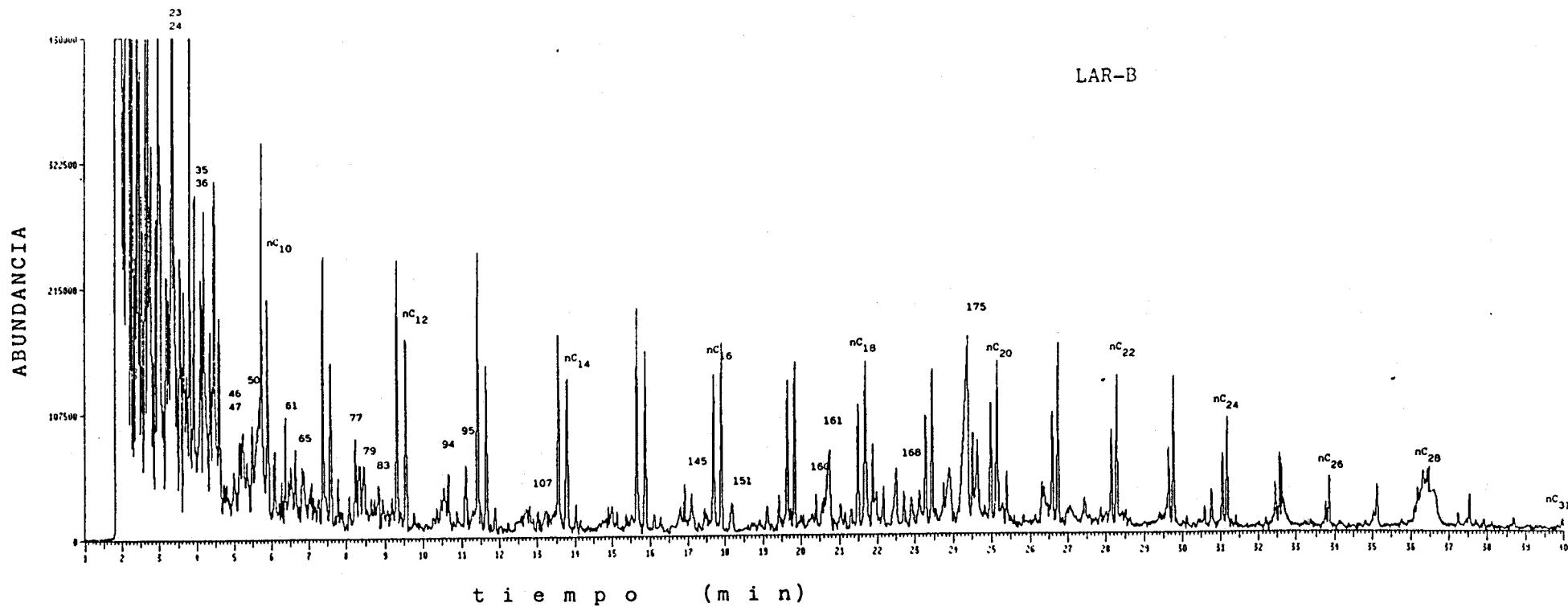


Fig. IV.10.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas de la muestra LAR-B.

Tabla IV.6.- Productos de pirólisis

<u>Nº pico</u>	<u>compuesto</u>	<u>Nº pico</u>	<u>compuesto</u>
1	anhídrido carbónico	49	benzonitrilo
2	dióxido de azufre	50	fenol
3	pent-1-eno	51	C3-alquilbenceno
4	furano	52	α -metilestireno
5	pent-2-eno	53	bencenometanol
6	ciclopenteno	54	dec-1-eno
7	hex-1-eno	55	decano
8	butan-2-ona	56	dietiltiofeno
9	hex-2-eno	57	1,3-ciclopentanodiona
10	tetrahidrofurano	58	C3-benceno
11	1,3-ciclohexadieno	59	indano
12	metilciclopentano	60	indeno
13	benceno	61	o-cresol
14	tiofeno	62	m-cresol
15	ciclohexano	63	C4-alquilbenceno
16	ciclohexeno	64	C4-alquilbenceno
17	C2-ciclopentano	65	p-cresol
18	heptadieno	66	guayacol
19	hept-1-eno	67	undec-1-eno
20	heptano	68	2-metilbenzofurano
21	N-metilpirrol	69	undecano
22	piridina	70	C2-alquilestireno
23	tolueno	71	etilfenol
24	metiltiofeno	72	C4-alquilbenceno
25	oct-1-eno	73	C2-alquilfenol
26	oct-2-eno	74	metilindano
27	3-furaldehido	75	C4-alquilbenceno
28	octano	76	metilindano
29	furfural	77	metilindeno
30	metilpirrol	78	C5-alquilbenceno
31	metilpirrol	79	C2-alquilfenol
32	metoxipropano	80	C5-alquilbenceno
33	etilbenceno	81	C2-alquilfenol
34	metilpiridina	82	naftaleno
35	m-xileno y/o p-xileno	83	benzo(b) tiofeno
36	estireno	84	C2-alquilindano
37	o-xileno	85	4-metilguayacol
38	non-1-eno	86	alqueno
39	nonano	87	dodec-1-eno
40	metilpiridina	88	vinilfenol
41	ácido graso C6	89	C2-alquilestireno
42	metilbencenoamina	90	dodecano
43	1,3-dimetoxipropano	91	C3-alquilfenol
44	benzaldehido	92	1-metanol,3-ciclohexeno
45	metilfurfural	93	C2-alquilindano
46	C3-alquilbenceno	94	C2-alquilindeno
47	C3-alquilbenceno	95	metilbenzo(b) tiofeno
48	metilpiridina	96	C3-alquilfenol

<u>Nº pico</u>	<u>compuesto</u>	<u>Nº pico</u>	<u>compuesto</u>
97	C3-alquilfenol	145	dihidroxidimetilbenzaldehido
98	C2-alquilindeno	146	C3-alquilnaftaleno
99	C2-alquilindeno	147	hexadec-1-eno
100	indan-1-ona	148	hexadecano
101	C6-alquilbenceno	149	metildibenzofurano
102	C2-alquilindeno	150	alqueno ramificado
103	metildihidronaftaleno	151	C10-alquilbenceno
104	4-etilguayacol	152	dihidroxi-bifenilo (bifenol)
105	indol	153	alquilbenceno
106	metilnaftaleno	154	alqueno ramificado
107	metilbenzotiofeno	155	coniferilalcohol
108	4-vinilguayacol	156	metilcetona C15
109	tridec-1-eno	157	heptadec-1-eno
110	metilnaftaleno	158	heptadecano
111	C2-alquiltetrahidronaftaleno	159	dibenzotiofeno
112	tridecano	160	prist-1-eno
113	2,6-dimetoxifenol	161	ácido graso C14
114	C7-alquilbenceno	162	prist-2-eno
115	metilindol	163	C11-alquilbenceno
116	C2-alquilbenzaldehido	164	octadec-1-eno
117	C7-alquilbenceno	165	octadecano
118	bifenilo	166	ácido graso C15
119	alqueno	167	diisobutilftalato
120	vanillina	168	fitadieno
121	cis-isoeugenol	169	C12-alquilbenceno
122	C2-alquilnaftaleno	170	metilcetona C17
123	C2-alquilbenzo(b)tiofeno	171	nonadec-1-eno
124	tetradec-1-eno	172	nonadecano
125	tetradecano	173	dibutilftalato
126	metilbifenilo	174	metilcetona C18
127	C2-alquilnaftaleno	175	ácido graso C16
128	C2-alquilnaftaleno	176	C13-alquilbenceno
129	trans-isoeugenol	177	eicos-1-eno
130	acetoguayacona	178	eicosano
131	C8-alquilbenceno	179	C14-alquilbenceno
132	alcano ramificado	180	alqueno ramificado
133	metilcetona	181	heneicos-1-eno
134	pentadec-1-eno	182	heneicosano
135	C1-bifenilo	183	ácido graso C18
136	2,4-diisopropilfenol	184	C15-alquilbenceno
137	pentadecano	185	alqueno ramificado
138	4-vinil,2,6-dimetoxifenol	186	docos-1-eno
139	alqueno ramificado	187	docosano
140	C3-alquilnaftaleno	188	alqueno ramificado
141	C3-alquilnaftaleno	189	tricos-1-eno
142	diethylftalato	190	tricosano
143	C9-alquilbenceno	191	diocetil-adipato
144	C3-alquilnaftaleno	192	alqueno ramificado

<u>Nº pico</u>	<u>compuesto</u>	<u>Nº pico</u>	<u>compuesto</u>
193	tetracos-1-eno	204	metilcetona C25
194	tetracosano	205	heptacosano
195	alqueno ramificado	206	octacos-1-eno
196	pentacos-1-eno	207	metilcetona C26
197	pentacosano	208	octacosano
198	dialquiltalato	209	escualeno
199	alqueno ramificado	210	metilcetona C27
200	hexacos-1-eno	211	nonacosano
201	metilcetona C24	212	triacontano
202	hexacosano	213	hentriacontano
203	heptacos-1-eno		

Saiz-Jiménez y de Leeuw, 1984), como son el furfural (29) y metilfurfural (45), aunque en poca abundancia, mientras que en los lignitos solo se detectaron trazas de furfural. Esto indicaría que apenas quedan polisacáridos residuales en las muestras, disminuyendo además su presencia con la evolución del sedimento al pasar del estado de turba a lignito. Esta observación es coincidente con la de otros autores (Saiz-Jimenez et al., 1987), que observaron que los productos de pirólisis característicos de los polisacáridos decrecen rápidamente como consecuencia del enterramiento de la madera. Asimismo, Stout et al., (1988) también comprobaron una reducción gradual de los productos de pirólisis de polisacáridos durante el proceso de formación de la turba, no detectándose en lignitos del mismo origen.

Los principales productos de pirólisis derivados de proteínas y péptidos encontrados en los pirogramas de las muestras de turba y lignito son indoles (105, 115), pirroles (21, 30, 31), piridinas (22, 34, 40, 48) y benzonitrilos (49) (Wilson et al., 1983). En la pirólisis de la turba se detectaron indol y metil-indol además de derivados de pirrol, piridina, y benzonitrilo, mientras que en la pirólisis de los lignitos solo se encontraron piridina y benzonitrilo aunque en menor proporción. Este resultado confirma que las proteínas, al igual que los polisacáridos, son las primeras estructuras que se degradan durante el enterramiento de la materia vegetal. Al aumentar el proceso

de carbonización desde la turba al lignito disminuye el contenido de estos materiales.

- **compuestos alifáticos:** El grupo mayoritario de productos de pirolisis en ambas muestras son series homólogas de n-alcanos y n-alqu-1-enos de longitud de cadena hasta C₂₉. Estas series homólogas de hidrocarburos alifáticos también han sido observadas recientemente como componentes mayoritarios en pirolizados de otras turbas y carbones (Kotra and Hatcher, 1988, Nip et al., 1988).

Como hemos comprobado anteriormente por métodos espectroscópicos (FT-IR, CP/MAS ¹³C RMN), y por el estudio de los alquitranes producidos en la pirólisis lenta de los carbones totales, tanto la muestra TP como las LAR-A y LAR-B presentan una proporción significativa de componentes alifáticos. Sin embargo, una identificación firme de este material alifático es difícil de establecer por métodos espectroscópicos ya que estos solo dan información concerniente a la presencia de grupos funcionales.

Tegelaar et al., (1989) han revisado los diferentes tipos de materiales biológicos alifáticos presentes en los organismos vivos que pudieran ser responsables del componente alifático de la materia orgánica sedimentaria, descartando la influencia de los lípidos y poliésteres naturales debido a su presencia en cantidades minoritarias y

a su biodegradación bacteriana.

Las hipótesis más actuales sugieren que este carácter alifático se debe a la presencia en la materia orgánica sedimentaria de un nuevo biopolímero, no saponificable y altamente alifático, descubierto recientemente en cutículas de plantas actuales y fósiles, (Nip et al., 1985, 1986) y en las paredes celulares de algunas especies de algas (Largeau et al., 1983, 1985). La pirólisis-flash de este biopolímero produce series de n-alcános, n-alqu-1-enos y α, ω -alcadienos, con una distribución similar a las encontradas en la pirólisis de las muestras TP, LAR-A y LAR-B. Estos biopolímeros, aunque son constituyentes minoritarios en la biomasa original, al estar menos afectados por la biodegradación que otros componentes vegetales mayoritarios como celulosa, proteína y lípidos, se concentran en el sedimento durante las primeras etapas de la diagénesis (Hedges, 1988) y podrían considerarse, al igual que ocurre en otros tipos de materia orgánica sedimentaria (Tegelaar et al., 1989), como los principales responsables de los componentes alifáticos en las muestras de turba y lignito estudiadas.

Por otra parte, Monthioux y Landais (1987), comparando series de carbones de maduración natural con otras de maduración artificial, observaron que en las series homólogas de alcanos y alquenos producidos por la pirólisis

flash, la razón n-alqueno/n-alcano era sistemáticamente menor en la serie natural que en la serie artificial, sugiriendo que en los carbones naturales, la pirólisis libera compuestos libres, principalmente hidrocarburos saturados, pero entrapados en la matriz polimérica y que no se pueden eliminar en la fase previa de termovaporización. En los carbones artificiales, la fase previa de termovaporización a la que son sometidos elimina completamente estos hidrocarburos libres y los pirogramas son representativos de compuestos ligados a la matriz polimérica.

Se han identificado también en las tres muestras hidrocarburos isoprénicos acíclicos como prist-1-eno (160), prist-2-eno (162) y fitadieno (168), en mayor abundancia en la turba que en los lignitos. La cadena de fitol de la clorofila parece ser el origen de los fitadienos (van de Meent et al., 1980). Recientemente, se ha sugerido que los pristenos pueden provenir de los tocoferoles, en base a que tanto la pirólisis flash como otras a temperaturas menores del α -tocoferol produce prist-1-eno como producto principal (Goossens et al., 1984).

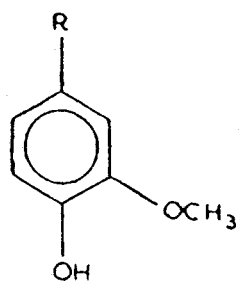
Otras series de cadenas alifáticas identificadas entre los productos de pirólisis de las tres muestras son las de ácidos grasos desde C_{14} a C_{16} , con un predominio de este último y una serie de metilcetonas desde C_{24} a C_{27} , con un

ligero predominio impar. Aunque, como veremos más adelante, estas series son componentes mayoritarios y característicos de las fracciones bituminosas de turbas y lignitos, su presencia en estos pirogramas parece provenir de la termovaporización de la muestra y no de productos primarios de pirólisis.

- **compuestos fenólicos:** Otros compuestos mayoritarios observados entre los productos de pirólisis de la turba son los de tipo fenólicos, característicos de la pirólisis de lignina (Martín et al., 1979; Saiz-Jiménez y deLeeuw, 1986; Castillo et al., 1989), aunque también se presentan como productos minoritarios de la pirólisis de proteínas (Simmonds et al., 1969), ácidos policarboxílicos (Bracewell et al., 1980) y carbohidratos (Wilson et al., 1983).

Debido a la elevada resistencia a la biodegradación de las ligninas, su presencia en muestras geológicas, detectada, entre otros procedimientos, por pirólisis flash, permite diferenciar entre los diferentes tipos de lignina (Martín et al., 1979) y le confiere el carácter de biomarcador característico de la influencia de plantas terrestres (Saiz-Jimenez y DeLeeuw, 1986). Los principales productos característicos de la pirólisis de lignina encontrados entre los productos de pirólisis de la turba son el guayacol (66), 4-metilguayacol (85), 4-etilguayacol (104), 4-vinilguayacol (108) y en cantidades menores

ESTRUCTURA DE LOS DERIVADOS DEL GUAYACOL



guayacol	R=H
4-metilguayacol	R=CH ₃
4-etilguayacol	R=C ₂ H ₅
4-vinilguayacol	R=C ₂ H ₃
trans-isoeugenol	R=CH=CH-CH ₃
acetoguayacona	R=CO-CH ₃
coniferilalcohol	R=CH=CH-CH ₂ OH
2,4-dimetoxifenol	R=OCH ₃

trans-isoeugenol (129), acetoguayacona (130) y coniferilalcohol (155), todos derivados del guayacol e indicativos de la influencia de coníferas (Saiz-Jimenez y DeLeeuw, 1986). También se identificó el 2,4-dimetoxifenol (113) en menor cantidad. La presencia de componentes con la cadena lateral C3-alquílica sugiere que la lignina está parcialmente degradada. La poca abundancia de coniferil alcohol y trans-isoeugenol y la ausencia del coniferilaldehído, parece ser una evidencia de la oxidación de la cadena alquílica C3- característico de la lignina degradada (Saiz-Jimenez y DeLeeuw, 1984).

Por otra parte, la ausencia de fenoles oxidados en la muestra de la turba del Padul podría reflejar una historia de enterramiento anóxico, de acuerdo con estudios sobre la influencia del enterramiento de la madera en los productos de pirólisis (Saiz-Jiménez et al., 1987).

Este tipo de compuestos no han sido detectados en cantidades significativas en los pirogramas de los lignitos, lo que significa que los restos de la lignina solo se mantienen en la fase de turba y no sobreviven al proceso de carbonización al pasar ésta al estado de lignito. Según Hatcher et al., (1988), cuando se avanza en este proceso, las unidades estructurales de la lignina se transforman en estructuras de tipo catecol. Así, se ha comprobado que los metoxifenoles decrecen sistemáticamente al aumentar el rango

del carbón, mientras que la proporción relativa de catecol y metilcatecoles muestran un máximo para el estado de lignito, para desaparecer otra vez al seguir aumentando el rango. Esta tendencia no se observa en las muestras LAR-A y LAR-B y sólo se han identificado fenoles, aunque no en gran proporción, por lo que puede ser que este lignito no esté tan evolucionado como para producir catecoles.

- **compuestos azufrados:** Los compuestos azufrados liberados tanto en la pirólisis de la turba TP como en la de los lignitos LAR-A y LAR-B, principalmente tiofenos (14, 24, 56), benzotiofenos (83, 95, 107, 123) y dibenzotiofenos (159), no pueden adscribirse a ningún biopolímero específico, aunque han sido detectados anteriormente como productos de pirólisis de carbones (Nip et al., 1988). Chou et al., (1988) indicaron que su distribución varía con la cantidad de azufre presente en las muestras. Así, la cantidad de tiofeno y sus isómeros alquílicos producidos durante la pirólisis respecto a los derivados de benzotiofeno y dibenzotiofenos, es mayor para muestras ricas en azufre orgánico. Esta tendencia se observa también en la muestra TP, más rica en azufre, que produce principalmente dióxido de azufre (2) y tiofenos, con cantidades menores de benzotiofeno. Por otro lado, las muestras LAR-A y LAR-B, con menos proporción de azufre que TP, producen por pirólisis tanto tiofenos como benzotiofenos y dibenzotiofenos.

- otros compuestos: Junto a los típicos productos de pirólisis se han identificado también una serie de compuestos que pueden ser considerados como contaminantes. Los dialquiltalatos son los más prominentes aunque también se ha identificado un compuesto cuyo espectro de masas parece corresponder al escualeno, en todas las muestras. El origen de los contaminantes puede ser diverso, y particularmente los ftalatos son extremadamente persistentes e interaccionan con la materia orgánica tanto en el suelo como en los procesos de transporte o almacenamiento y posterior manipulación.

En síntesis, de acuerdo con los resultados de pirólisis, se puede concluir, al igual que Stout et al., (1988), que la transformación gradual que experimentan los restos de plantas durante la etapa de turba y en las primeras etapas del proceso de carbonización, está dominada por los procesos siguientes: la pérdida gradual aparente de todo el material de carbohidrato en la etapa lignítica, posiblemente por procesos microbiológicos y/o geoquímicos anaerobios, biotransformación gradual de la macromolécula de lignina por depolimerización, demetilación, demetoxilación y posterior defuncionalización durante la formación de la turba, transformaciones geoquímicas adicionales en la lignina residual durante las primeras etapas de carbonización que conduce eventualmente a una red de hidrocarburos aromáticos. Las etapas iniciales de la

modificación de la lignina está regulada probablemente por actividad microbiana mientras que las modificaciones durante la conversión a lignito tiene probablemente alguna base geoquímica (Stout et al., 1988).

IV.1.3.- DISTRIBUCIONES CUANTITATIVAS DE LAS DIVERSAS FORMAS DE MATERIA ORGANICA PRESENTES EN LAS MUESTRAS

De acuerdo con el protocolo de fraccionamiento de las muestras totales (Fig. III.4), se aislaron diversas fracciones orgánicas de acuerdo con su solubilidad. En la tabla IV.7 se detallan los porcentajes de cada una de estas fracciones en las muestras totales.

Tabla IV.7.- Distribución de las diversas formas de materia orgánica en % (*)

	TP	LAR-A	LAR-B
Bitúmenes	2.4	3.8	3.5
resinas (**)	39.0	66.0	67.0
ceras (**)	61.0	34.0	33.0
Acidos húmicos	88.0	83.0	83.0
Acidos fúlvicos	3.1	5.1	2.8
Residuos insolubles	6.5	8.1	7.7

(*) libre de humedad y cenizas

(**) respecto del bitumen

El bitumen representa sólo una pequeña parte de la materia orgánica total, estando ligeramente en mayor

abundancia en los lignitos que en la turba, pero su estudio detallado es fundamental debido a la posibilidad de identificar en los mismos los llamados 'marcadores biológicos'. Es de destacar que el bitumen de la turba presenta una mayor proporción de ceras que el de los lignitos, donde predominan las resinas.

En esta tabla podemos observar la gran cantidad de sustancias húmicas que componen la materia orgánica tanto de la turba como de los lignitos LAR-A y LAR-B. La mayor parte de estas sustancias húmicas la componen los ácidos húmicos, mientras que los ácidos fúlvicos están en menor proporción.

Finalmente, se observa la presencia de una parte de materia orgánica insoluble en disolventes orgánicos y álcalis y ácidos diluidos que se encuentra en poca proporción.

IV.2.- ESTUDIO DE LAS FRACCIONES BITUMINOSAS

IV.2.1- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS BITUMENES

Dada la complejidad de los extractos brutos de bitúmenes, se procedió al fraccionamiento de los mismos en resinas y ceras, según se describió en el apartado de Material y Métodos, con el fin de reducir su extrema heterogeneidad. A continuación se abordó el estudio de los extractos totales y de las dos grandes fracciones obtenidas a partir de ellos, mediante una serie de análisis directos, esperando establecer de una forma rápida el grado de similitud o diferencia entre los bitúmenes de las tres muestras, así como entre las fracciones resínicas y cereas.

IV.2.1.1.- Análisis elementales

En la tabla IV.8 se presentan los datos del análisis elemental de los extractos bituminosos totales y de las respectivas fracciones resínicas y cereas separadas de ellos, así como de bitúmenes de turbas y lignitos publicados anteriormente.

Los datos de los análisis elementales son parecidos a los citados en la bibliografía. Se observan algunas diferencias entre las diferentes muestras, destacando el mayor contenido en carbono del bitumen de los lignitos y su

Tabla IV.8 .- Análisis elemental de los bitúmenes y las fracciones resínicas y cereas de las muestras TP, LAR-A y LAR-B

	C	H	O(*)	H/C	O/C
Bitumen TP	76.46	12.22	11.32	1.92	0,11
Resina TP	77.09	12.76	10.15	1.98	0.10
Cera TP	76.04	11.86	12.10	1.87	0.12

Bitumen LAR-A	81.32	9.36	9.32	1.38	0.08
Resina LAR-A	82.40	9.45	8.15	1.37	0.07
Cera LAR-A	79.22	9.16	11.61	1.38	0.11

Bitumen LAR-B	82.76	9.34	7.90	1.35	0.07
Resina LAR-B	83.95	9.50	6.55	1.36	0.06
Cera LAR-B	80.34	9.02	10.64	1.35	0.10

(*) por diferencia

menor contenido en oxígeno. Dentro de cada muestra, los análisis elementales de cada fracción (bitumen, resina y cera) son parecidos entre sí, observándose siempre una ligera mayor proporción del contenido en oxígeno en las ceras que en las resinas, lo que podría ser debido a la gran presencia de grupos carboxilatos de ésteres en las ceras. En principio, los análisis elementales parecen indicar una mayor evolución de los bitúmenes de LAR-A y LAR-B que de TP, ya que presentan un menor contenido en oxígeno, aunque la razón H/C es parecida en todos los casos. Se puede deducir una mayor funcionalidad en el bitumen de la turba.

IV.2.1.2.- Espectros FT-IR

Los espectros FT-IR de los bitúmenes, resinas y ceras son prácticamente idénticos de una muestra a otra, por lo que solo se presentan los correspondientes a la muestra TP (Fig. IV.11). Los espectros se han discutido según las asignaciones realizadas en bitúmenes de carbones anteriormente (Cubero, 1985; González-vila et al., 1988; Rubio y Mistral, 1988).

Los espectros presentan una banda ancha entre 3500 y 3200 cm^{-1} , con máximo cerca de 3400 cm^{-1} que se asigna a grupos hidroxilos asociados intermolecularmente, y es mayor en las ceras que en las resinas.

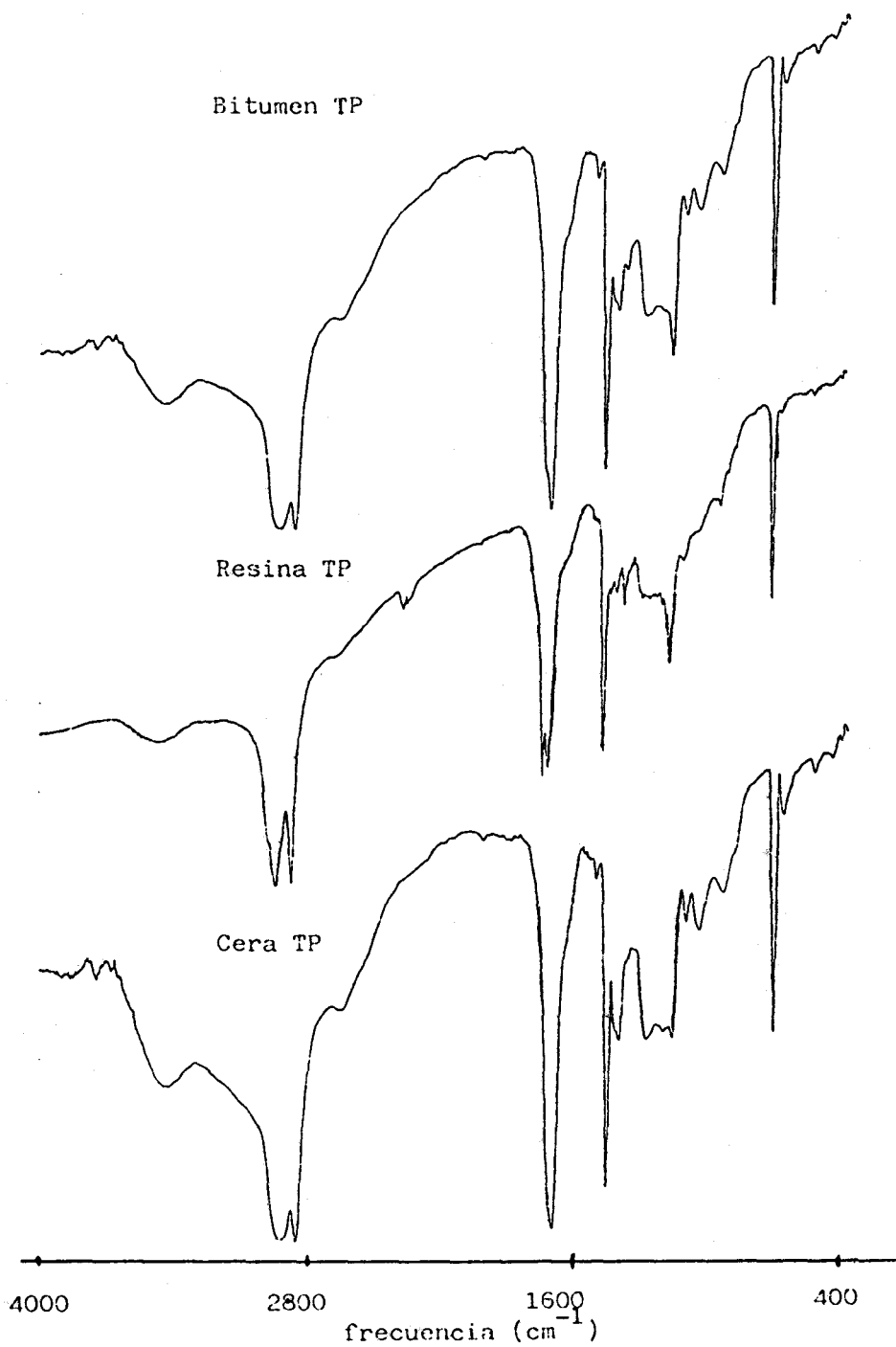


Fig. IV.11.- Espectros FT-IR del bitumen y de las fracciones resínicas y cereas de la muestra TP.

La absorción de mayor intensidad en estos espectros corresponde a las vibraciones antisimétricas de C-H en grupos CH_2 a 2945 cm^{-1} , siguiéndole en intensidad la banda a 2857 cm^{-1} que se asigna a vibraciones simétricas de C-H en grupos CH_2 y CH_3 . La banda a 2980 cm^{-1} , asignada a vibraciones antisimétricas del enlace C-H en grupos CH_3 está solapada con la de 2945 cm^{-1} y se observa debilmente en los espectros de las resinas. Junto a estas, se observan dos bandas de absorción fuertes y bien definidas a 1450 y 1370 cm^{-1} que se asignan respectivamente a vibraciones antisimétricas y simétricas de C-H en grupos CH_2 y CH_3 , y otra banda a 725 cm^{-1} que corresponde a vibraciones del esqueleto $(\text{CH}_2)_n$ con n mayor de 4, en cadenas alifáticas. Todas estas bandas son muy intensas en los espectros de las diversas fracciones, mostrando el marcado caracter alifático de los bitúmenes y sus fracciones.

Los espectros de los bitúmenes presentan una banda ancha típica de grupos carbonilos (Jambu et al., 1970) a 1705 cm^{-1} , que se atribuye fundamentalmente a grupos carboxilos de ácidos alifáticos, con alguna posible contribución también de cetonas alifáticas y un hombro a 1730 cm^{-1} , asignada a vibraciones C=O de ésteres de ceras. En los espectros de las resinas se distingue perfectamente las dos bandas antes mencionadas y prácticamente con la misma intensidad, mientras que en las ceras sólo se observa una banda ancha a 1730 cm^{-1} con mayor intensidad que en las

resinas. Estas absorciones muestran que las ceras están compuestas fundamentalmente por ésteres alifáticos de cadena larga, mientras que en las resinas se encuentran ácidos carboxílicos libres.

Se puede observar como el mayor contenido en oxígeno en las ceras se debe tanto a un mayor contenido en grupos hidroxilo y carboxilato de ésteres, ya que estas bandas son mayores que en las resinas para la misma muestra.

Las bandas de absorción en la región 1640-1580 cm^{-1} , se asignan comúnmente a vibraciones de tensión de enlaces SP^2 de anillos aromáticos y olefinas. Estas bandas son relativamente débiles en todos los espectros.

Las bandas a 1260 y 1180 cm^{-1} se deben a deformaciones de enlaces O-H y vibraciones de C-O respectivamente (Senesi et al., 1983) y están asociadas a otras absorciones ya mencionadas.

IV.2.1.3.- Espectros de RMN de ^{13}C

Los espectros de RMN de ^{13}C de los extractos totales y de las subfracciones resínicas y cereas son prácticamente idénticos en las tres muestras, por lo que solo se muestran las correspondientes a la muestra TP en la Fig. IV.12.

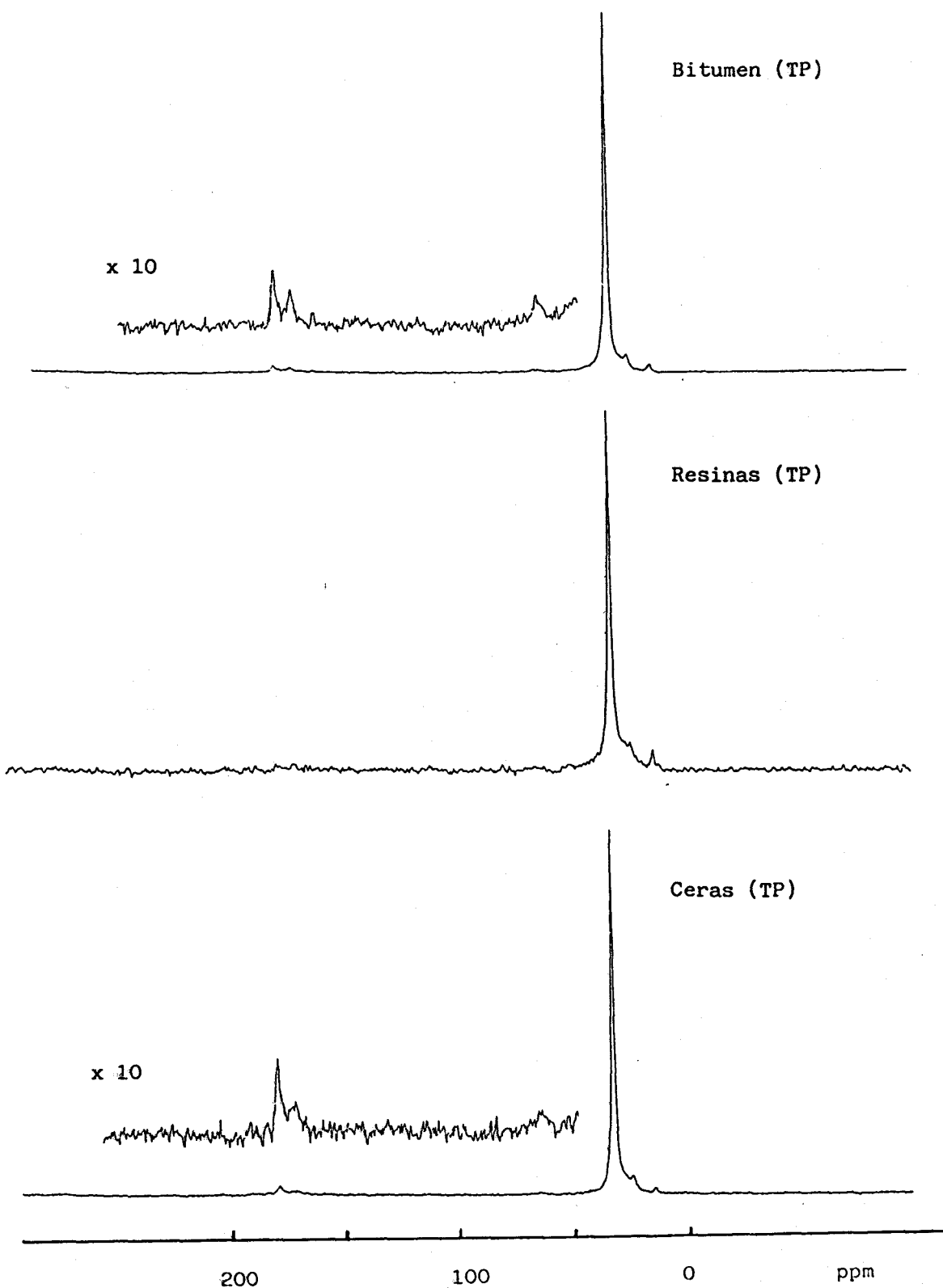


Fig. IV.12.- Espectros CP/MAS-RMN de ^{13}C del bitumen, y de las fracciones resínicas y ceras de la muestra TP.

Los extractos bituminosos presentan prácticamente sólo una banda bien definida a 32 ppm que corresponde a cadenas polimetilénicas alifáticas, como se comprobó anteriormente por FT-IR. Indicios de grupos metilo terminales (15 ppm) y grupos carbonilos (150-190 ppm) también se observan en los espectros de los bitúmenes.

En los espectros de RMN de ^{13}C de los bitúmenes y de las ceras se detectaron bandas menores a 66 ppm (C-O) y 174 ppm (COOR), características de ésteres alifáticos, y otra a 182 ppm, características de carboxilos libres. Estas bandas están de acuerdo con una composición de ésteres alifáticos de las ceras con algunos grupos carboxilos libres, mientras que en las resinas apenas se distinguen estas bandas.

La proporción de los diversos tipos de átomos de carbono presentes en las muestras, determinada por integración de las bandas correspondientes a los diferentes tipos de carbono en los espectros, se presenta en la tabla IV.9.

Se puede observar que el contenido en grupos carbonilos de los bitúmenes disminuye en el orden TP, LAR-A y LAR-B, lo que está de acuerdo con el menor contenido en ceras de las muestras de lignito (33-34 % de bitumen) que de turba (61 % de bitumen), que hace disminuir la proporción de grupos carbonilos en el bitumen total.

TABLA IV.9. Cuantificación de los diferentes tipos de átomos de carbono presentes en los diferentes espectros

Muestras	0-46 ppm	160-210 ppm
bitúmen-TP	86,68	3,87
bitumen-LAR-A	91,31	3,02
bitumen-LAR-B	91,92	2,26

Como conclusión principal al estudio comparativo entre los extractos totales de bitúmenes y sus fracciones de resinas y ceras por métodos directos, cabe decir que la mera separación en resinas y ceras es insuficiente para reducir la extrema complejidad de los extractos brutos ya que las distintas fracciones siguen siendo una mezcla compleja de lípidos sin resolver y que requiere un estudio en mayor profundidad.

IV.2.2.- ESTUDIO DE LAS FRACCIONES RESINICAS

En la Fig. IV.13 se presenta la distribución esquemática de las diversas series homólogas que se detectaron al separar las fracciones totales de resinas por TLC, según las condiciones anteriormente descritas en el apartado de Material y Métodos.

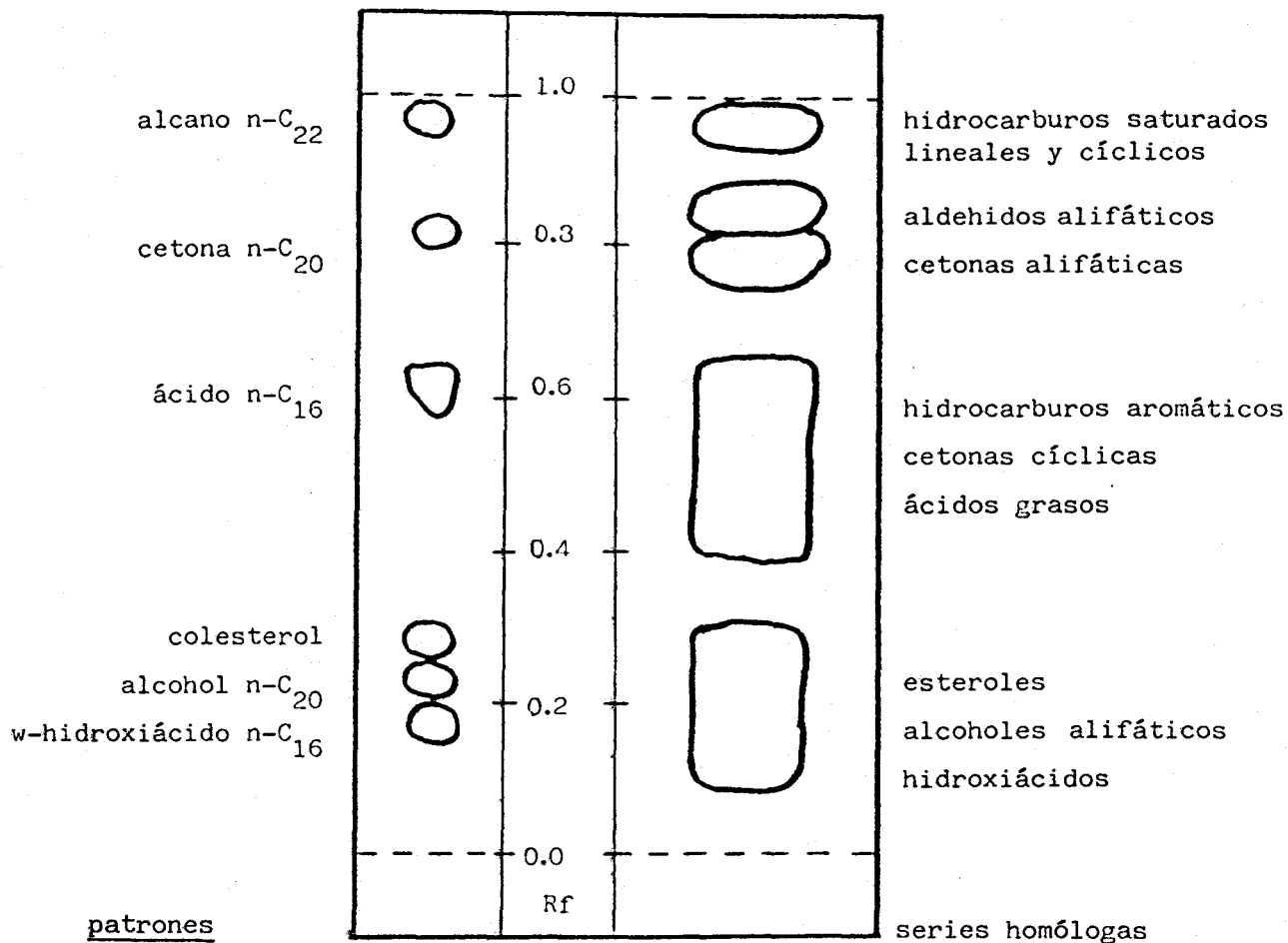


Fig. IV.13.- Distribución general de las diversas series homólogas identificadas en las resinas de las muestras TP, LAR-A y LAR-B.

A continuación se discuten por separado los diferentes tipos de compuestos aislados e identificados en las resinas de las tres muestras, agrupados por series homólogas y enfatizando en cada uno de ellos su significación geoquímico-orgánica.

IV.2.1.1.- HIDROCARBUROS ALIFATICOS

Tan solo se detectaron al analizar las muestras de TP, LAR-A y LAR-B los de tipo saturado o alcanos. Estos, aunque tienen una estructura molecular simple, se han utilizado satisfactoriamente desde un principio como marcadores biológicos, debido a su abundancia y a su fácil detección por cromatografía de gases.

Los alcanos son fácilmente identificables por espectrometría de masas, ya que todos presentan el mismo tipo de rotura, con un pico base a m/z 57, y picos característicos a m/z $57 + 14n$ ($n = 1, 2 \dots$). El ión molecular suele verse siempre aunque presenta una abundancia relativamente pequeña.

De las distribuciones de n-alcanos ha podido inferirse en numerosas ocasiones la naturaleza de la materia orgánica original en las muestras estudiadas. Así, se han encontrado distribuciones características de plantas superiores (mayor concentración de los homólogos de cadena impar $n-C_{27}$, $n-C_{29}$

y n-C₃₁ que de los de cadena par n-C₂₈ y n-C₃₀, (Eglinton y Hamilton, 1967), en sedimentos de baja madurez formados bajo un alto grado de influencia de aportes terrestres. Asimismo, la contribución de fitoplankton marino se caracteriza por un predominio del alcano n-C₁₇ (Oró et al., 1977), mientras un predominio de n-alcános en la región C₁₆-C₂₄ de un cromatograma, sin preferencia par/impar, es indicativo de una significativa contribución de material microbiano al sedimento, que suele confirmarse por la presencia de hidrocarburos ramificados (Han, 1970).

Se ha estudiado la presencia de n-alcános en turbas (Durand et al., 1977; Tissot y Welte, 1978; Ketola et al., 1986, 1987) y lignitos (Wollrab et al., 1963; Brooks y Smith, 1967; Chaffee, 1981; Cubero et al., 1987), caracterizándose por una distribución en el rango de C₂₂ a C₃₃, con máximos para C₂₇, C₂₉ y C₃₁ y con un predominio de los homólogos de número de átomos de carbono impar sobre los de átomos de carbono par (Índice Preferencial de Carbono, IPC), aunque también se han detectado distribuciones de n-alcános con predominio de los homólogos de cadena par de átomos de carbono (Grimalt et al., 1986). El IPC se utiliza comúnmente para caracterizar la naturaleza del sedimento y el grado de evolución que este ha experimentado y puede cuantificarse según la expresión de Allan y Douglas (1977):

$$IPC_{alc} = \frac{\sum (C_{23}-C_{31})_{impar} + \sum (C_{25}-C_{33})_{impar}}{2 \times \sum (C_{24}-C_{32})_{par}}$$

Para los carbones en el estado de lignito, el IPC es normalmente mayor de 2.0 y algunas veces mucho más alto (Brooks y Smith, 1967; Tissot y Welte, 1978; Chaffee, 1981; Cubero, 1985). Al aumentar el rango del carbón hay un descenso pronunciado del IPC hasta cerca de 1.0 (Radke et al., 1980).

Los n-alcanos identificados en las muestras TP, LAR-A y LAR-B se aislaron en la fracción de la placa de Rf 0.9-1.0 y se distribuyen en las tres muestras desde n-C₁₇ a n-C₃₅, con un predominio de los alcanos de número impar de átomos de carbono, como se observa en los histogramas de la Fig. IV.14. En estos histogramas, el valor en abcisas corresponde a la abundancia de los correspondientes homólogos en ug por g de carbón seco y libre de cenizas. Mientras que las muestras de lignito LAR-A y LAR-B presentan máximos a C₂₅ y unos IPC parecidos de 1.8 y 1.5 respectivamente, la muestra TP presenta un máximo a C₂₇ y un IPC de 3.5. Los datos cuantitativos muestran una ligera mayor abundancia de los alcanos totales para las muestras de lignito (53 y 69 µg/g para LAR-A y LAR-B respectivamente) frente a la turba (45 µg/g).

En general, los valores de los IPC de las muestras están en el orden de magnitud de los encontrados en la bibliografía para este tipo de muestras (Cubero et al., 1987; Ketola et al., 1986, 1987). El mayor valor del IPC de

n-alcenos

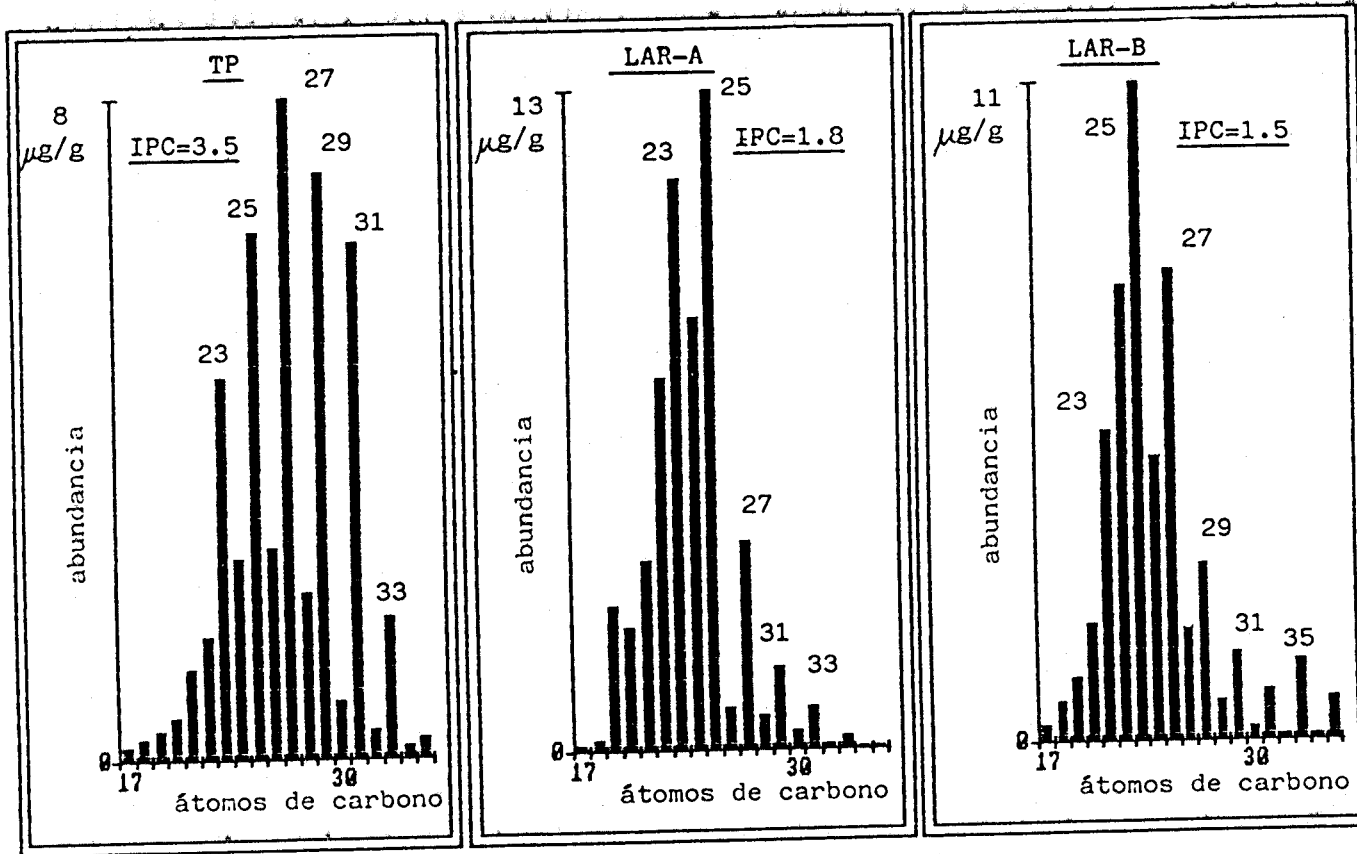


Fig. IV.14.- Distribuciones de n-alcenos en las resinas de las muestras estudiadas.

alcanos en la turba se explicaría por la presencia de una mayor proporción de restos recientes de plantas superiores.

La mayor abundancia de los homólogos superiores a $n-C_{20}$ en los tres casos sugiere una importante contribución de plantas superiores a la formación de estos sedimentos, aunque además de ésta, también cabe apreciar la contribución menos importante de organismos inferiores, que explicaría la presencia de alcanos de bajo peso molecular (Simoneit y Mazurek, 1982).

Se han publicado diversos estudios sobre la variación de la distribución de n-alcanos en función del rango (Brooks y Smith, 1967, 1969; Allan et al., 1977; Allan y Douglas, 1977; Radke et al., 1980), donde se confirma que el predominio de los homólogos impares se hace menos acusado a medida que aumenta el grado de evolución, o rango, manifestándose claramente en una disminución del IPC. Los datos cuantitativos realizados por estos autores mostraron que la pérdida de la preferencia impar se debe, en la mayoría de los casos, a un efecto de dilución, sugiriendo Allan y Douglas (1977) la formación de alcanos de cadena larga durante el periodo de carbonización.

IV.2.2.2.- ACIDOS GRASOS

Los ácidos grasos están ampliamente distribuidos en la

naturaleza, incluyendo medios sedimentarios, petroleos y carbones (Seifert, 1975; Vandergrift et al., 1980; Chaffee et al., 1981; Ekman y Ketola, 1981; Smith et al., 1983), y se han utilizado como marcadores biológicos en todo tipo de sedimentos para inferir la contribución de organismos específicos (Johns et al., 1966; Cranwell et al., 1973; Perry et al., 1979). Así, se admite que los ácidos de cadena larga ($>C_{22}$) derivan en gran parte de plantas superiores (Tulloch, 1976), mientras que los ácidos de cadenas más cortas tienen un origen más universal, siendo característicos de algas y microorganismos (Oró et al., 1965; Parker et al., 1967; Kolattukudy, 1976).

Los n-ácidos grasos se han estudiado ampliamente en turbas (Ketola et al., 1981, 1987; Ekman y Ketola, 1981) presentándose la serie desde C_{12} a C_{30} con un fuerte predominio de los homólogos de cadena par y máximos para C_{24} , C_{26} y C_{28} . La presencia de ácidos grasos en carbones y cera montana ha sido detectada frecuentemente (Brooks y Smith, 1967; Pederson y Lam, 1970; Emmet, 1977; Chaffee, 1981; Cubero et al., 1987). Chaffe et al., (1981), estudiaron su distribución en carbones pardos encontrando que todas las muestras presentaban una distribución bimodal con máximos a C_{26} o C_{28} y otro más pequeño, a C_{16} . Los altos niveles de ácidos de alto peso molecular en todas las muestras es indicativo de una contribución de lípidos de plantas superiores. Los IPC de las muestras estudiadas por

estos autores oscilaban entre 1.8 para los carbones negros y 10.7 para carbones de menor rango, decreciendo el predominio par cuando aumenta la edad del sedimento debido a la progresiva alteración diagenética de la distribución de ácidos grasos originales.

Los ácidos grasos lineales se identificaron fácilmente como metil-ésteres por sus espectros de masas que presentan un pico base característico a m/z 74, y fragmentos típicos a m/z 87, 101, 143, 199 ... El ión molecular es intenso y fácilmente apreciable (McLafferty, 1973).

En las resinas de las muestras TP, LAR-A y LAR-B se identificaron los ácidos grasos en una amplia franja de R_f entre 0.4-0.7. En los histogramas de la Fig. IV.15 se presentan las distribuciones de las series de n -ácidos grasos encontrados en las muestras de turba y lignito, reflejándose en abcisas su abundancia en $\mu\text{g/g}$ de carbón seco y libre de cenizas.

En todos los casos se observó un predominio de los homólogos con cadena par de átomos de carbono. Este predominio se refleja, al igual que en el caso de los n -alcanos, en el 'Índice de Preferencia de Carbono', que para los ácidos grasos se suele calcular según la expresión de Kvenvolden (1966):

n-ácidos grasos

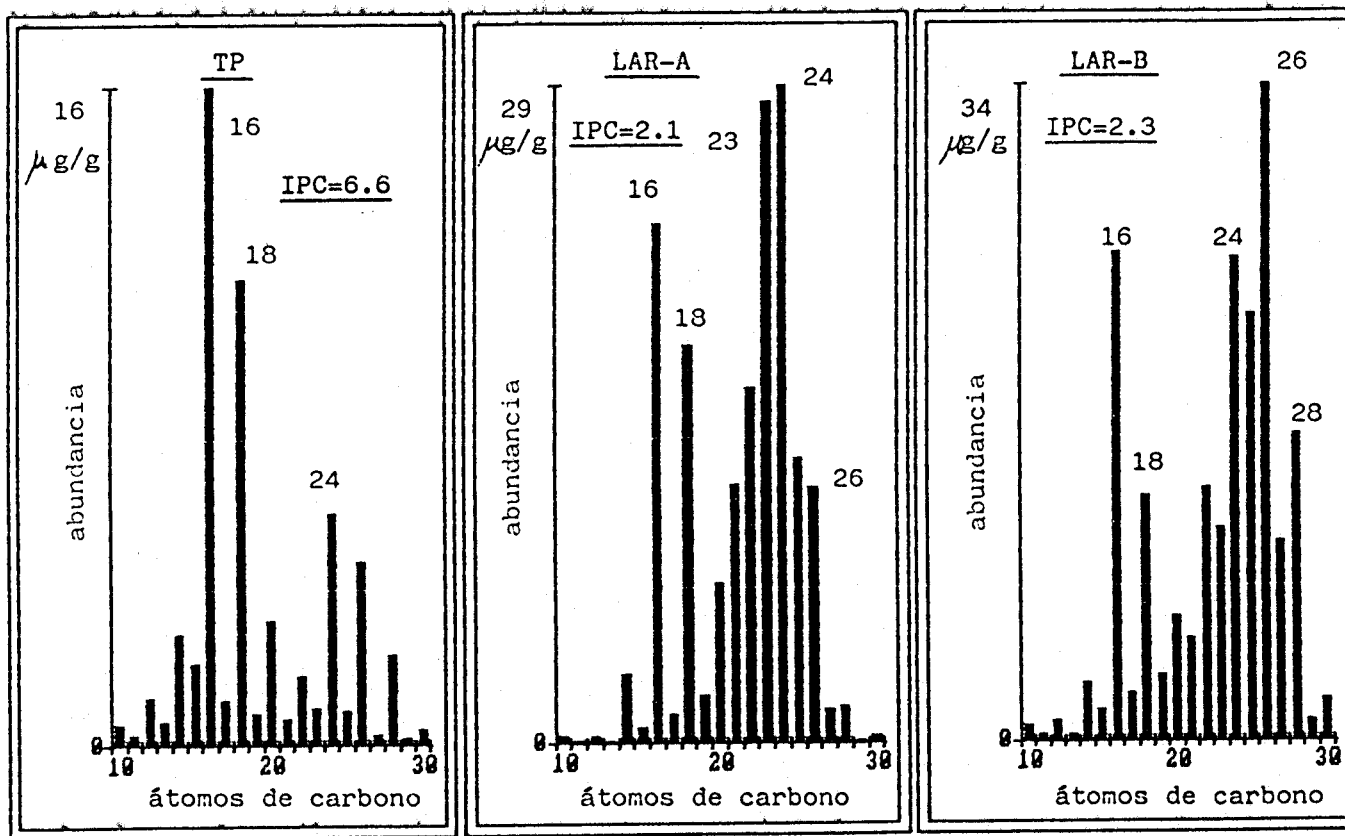


Fig. IV.15.- Distribuciones de n-ácidos grasos en las resinas de las muestras estudiadas.

$$\text{IPC} = \frac{2 \times \sum (C_{12} - C_{28})_{\text{pares}}}{\sum (C_{11} - C_{27})_{\text{impares}} + \sum (C_{13} - C_{29})_{\text{impares}}}$$

La serie de n-ácidos grasos varía, para todas las muestras en general, desde el C₁₂ al C₃₂, observándose en LAR-A y LAR-B una distribución bimodal, con máximos a C₁₆ y C₂₄ (LAR-A) y C₁₆ y C₂₆ (LAR-B). En la muestra LAR-A es de destacar la gran abundancia del homólogo C₂₃, que es el segundo predominante. En la turba hay un predominio muy acusado de los homólogos de cadena par, con máximos a C₁₆ y C₁₈ y otro menor a C₂₄. Este predominio se refleja en el alto valor de su IPC (6.6), mientras que en las muestras de lignito, este predominio se hace menos acusado y los valores de IPC son de 2.1 y 2.3 para LAR-A y LAR-B respectivamente, lo que indica, como era de esperar, la mayor madurez del lignito respecto a la turba, que en el proceso de carbonización estaría en las primeras etapas de diagénesis.

En LAR-A y LAR-B se observa un predominio de los homólogos > C₂₂, característicos de plantas superiores, mientras que en la turba son minoritarios, en contra de lo que se ha observado en otras turbas (Ketola et al., 1987).

Se han encontrado también una serie de ácidos grasos ramificados en todas las muestras. Los más abundantes son los iso- y anteiso- de los C₁₄, C₁₅ y C₁₇. Estos ácidos también se encontraron anteriormente en carbones de bajo

rango (Chaffee et al., 1981; Cubero et al., 1987) y son indicativos de la influencia de actividad microbiana en la formación del sedimento (Seifert, 1975; Perry et al., 1979; Andreyev et al., 1980). Como las bacterias juegan un papel activo en la biodegradación de componentes vegetales durante la carbonización, no es de extrañar que se encuentre una evidencia de este proceso.

Es interesante destacar la presencia en las resinas de LAR-A y LAR-B de un ácido C_{15} y dos ácidos C_{17} ramificados con estructura isoprenoide, que derivan probablemente de la molecula de fitol de la clorofila. Estos ácidos se identificaron recientemente en la fracción bituminosa del lignito de Puentes de García Rodríguez (Cubero et al., 1987) mientras que no han podido identificarse en las resinas de la turba de Padul, lo que sugiere que su formación se produce en una etapa relativamente avanzada del proceso de carbonización.

Acidos grasos insaturados están también presentes en todas las muestras estudiadas siendo los predominantes los ácidos $C_{16:1}$ (ac. esteárico) y $C_{18:1}$ (ac. oleico). Mientras que la presencia de estos ácidos en la turba no es de extrañar debido a su contenido en restos recientes de plantas, donde los ácidos insaturados se encuentran en gran abundancia (Tulloch, 1976), su identificación en el lignito es más sorprendente ya que los ácidos insaturados son muy

susceptibles a un ataque hidrogenativo bacteriano en las primeras etapas de diagénesis y sedimentación (Rhead et al., 1971; Seifert, 1975). Nuestros resultados coinciden con los de otros autores (Chaffee et al., 1981; Cubero et al., 1987) que también detectaron este tipo de ácidos en carbones de diverso rango. Más sorprendente aún es la presencia del di-insaturado $C_{18:2}$ en las muestras de lignito estudiadas, dada la inherente inestabilidad que se le supone bajo condiciones geológicas. En cualquier caso, la detección de estos compuestos inestables en las muestras de lignito parece reflejar que este sedimento está todavía en las primeras etapas de evolución diagenética y no ha sufrido alteraciones diagenéticas drásticas.

IV.2.1.3.- CETONAS Y ALDEHIDOS ALIFATICOS

No son muy frecuentes los estudios sobre la presencia de estos tipos de compuestos en suelos, turbas, carbones y sedimentos en general, debido quizás a su escasa abundancia en las ceras de las plantas superiores, donde ejercen una acción protectora, y a su facilidad de alteración diagenética, por la que las cetonas de mayor peso molecular se degradan a cetonas de menor peso molecular (Moucawi et al., 1981), mientras que los n-aldehidos poseen un grupo funcional muy reactivo y son por tanto muy lábiles. No obstante, los aldehidos son fuertemente reductores y solo pueden sobrevivir en medios reductores lo que ha fomentado

su estudio como un importante marcador geoquímico de los niveles de oxidación-reducción de los sedimentos, y como indicadores de los diversos caminos de reacción que tienen lugar en la masa geológica, (Costa Neto, 1983).

Morrison y Bick (1966) identificaron por primera vez cetonas de cadena larga con el grupo carbonilo en posición 2- (alcan-2-onas) en un suelo y en una turba, en un rango de C_{17} a C_{35} , y con un predominio de las cadenas de número impar de átomos de carbono y máximos a C_{25} y C_{27} . Streibl et al., (1973) identificaron por otra parte esta serie de n-alcan-2-onas desde C_{12} a C_{39} en una cera montana. El máximo encontrado fue para el C_{29} , con un predominio de los homólogos impares (IPC 3.4). En algunos carbones, las n-alcan-2-onas se han encontrado con máximos mas pequeños (a C_{17}) y con un predominio impar menos acusado (Chaffee, 1981).

En los últimos años las n-alcan-2-onas se han identificado en un gran número de materiales sedimentarios y se admite que provienen de la β -oxidación microbiana de n-ácidos grasos o n-alcanos (Arpino et al., 1970; Simoneit y Mazurek, 1979; Brassell, 1980). Igualmente, Cranwell (1985; 1987) detectó en sedimentos lacustres la presencia de n-alcan-2-onas con una distribución similar a la de n-alcanos, sugiriendo una oxidación microbiana 'in situ' de éstos, una hipótesis que el autor sustenta por el aumento de

las alcan-2-onas y la aparición de alcan-2-oles en sedimentos más profundos. Las distribuciones similares encontradas por este autor para estas dos series, sugiere que estos últimos compuestos son intermediarios en la formación de cetonas por oxidación microbiana según el esquema de la Fig. IV.16. Esta misma relación ha sido puesta de manifiesto por Chicarelli et al., (1984) en pizarras bituminosas.

Los aldehidos se han encontrado raramente en los sedimentos (Costa Neto, 1983; Cardoso y Chicarelli, 1983; Chicarelli et al., 1984) y su origen es incierto. La correspondencia de sus distribuciones con las de los n-alcanos en algunos sedimentos ha sugerido una posible relación precursor-marcador (Cardoso y Chicarelli, 1983). También se ha propuesto su formación por oxidación de ácidos grasos insaturados (Gschwend et al., 1982) y por oxidación de alcoholes de ceras epicuticulares de plantas superiores (Wils et al., 1982).

Recientemente se han identificado n-aldehidos en sedimentos lacustres con predominio par, y con distribuciones similares a las de n-alcoholes (Albaigés et al., 1984; Cranwell, 1985). Según estos autores, los aldehidos pueden ser productos intermedios de oxidación microbiana de n-alcoholes.

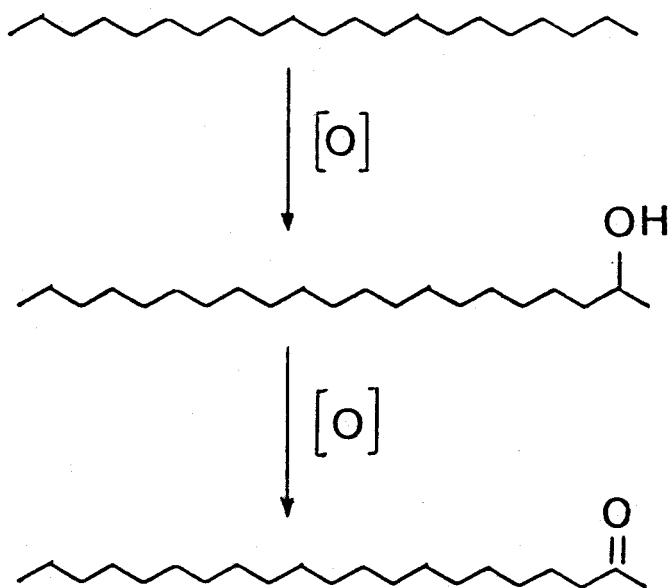


Fig. IV.16.- Esquema de la formación de n-alcan-2-onas por oxidación microbiana de n-alcanos.

Las n-alcan-2-onas y los n-aldehidos se identificaron facilmente por espectrometría de masas. Las n-alcan-2-onas presentan un espectro de masas característico, con un pico base a m/z 58 o 59, dependiendo de la longitud de la cadena, y fragmentos a M-15, M-18, M-58 y M-60 (Cranwell, 1985). Los n-aldehidos, por su parte, presentan un pico base a m/z 82 y fragmentos característicos a m/z 96, 110, 124 y M⁺-18. En las Figs. IV.17 y IV.18 se muestran los espectros de masas de la n-docosan-2-ona y del n-docosanal respectivamente, así como sus estructuras.

En las resinas de TP, LAR-A y LAR-B se encontraron las n-alcan-2-onas y los n-aldehidos en la fracción de la placa de Rf 0.7-0.9 y sus distribuciones se presentan en los histogramas de la Fig. IV.19 y IV.20, con las abundancias reflejadas en abcisas. Los IPC de las series en cada caso se han calculado de la siguiente forma:

$$\text{IPC (c)} = \frac{2 \times \sum (C_{19} - C_{31})_{\text{impares}}}{\sum (C_{18} - C_{30})_{\text{pares}} + \sum (C_{20} - C_{32})_{\text{pares}}}$$

$$\text{IPC (a)} = \frac{2 \times \sum (C_{22} - C_{28})_{\text{pares}}}{\sum (C_{21} - C_{27})_{\text{impares}} + \sum (C_{23} - C_{29})_{\text{impares}}}$$

En las resinas de TP se identificó la serie de n-alcan-2-onas desde C₁₇ a C₃₅ con un fuerte predominio

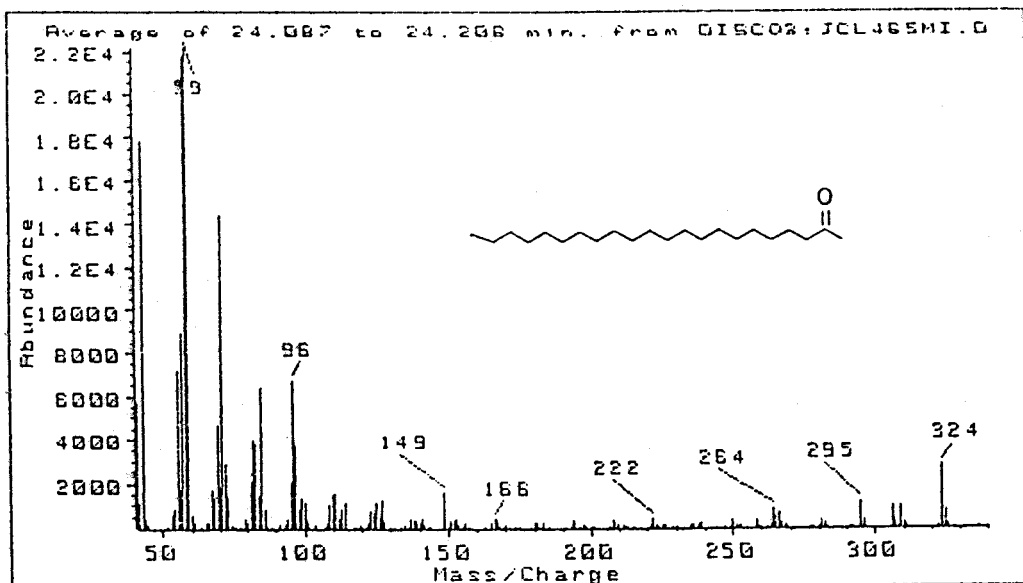


Fig. IV.17.- Espectro de masas de la n-docosan-2-ona (C_{22}).

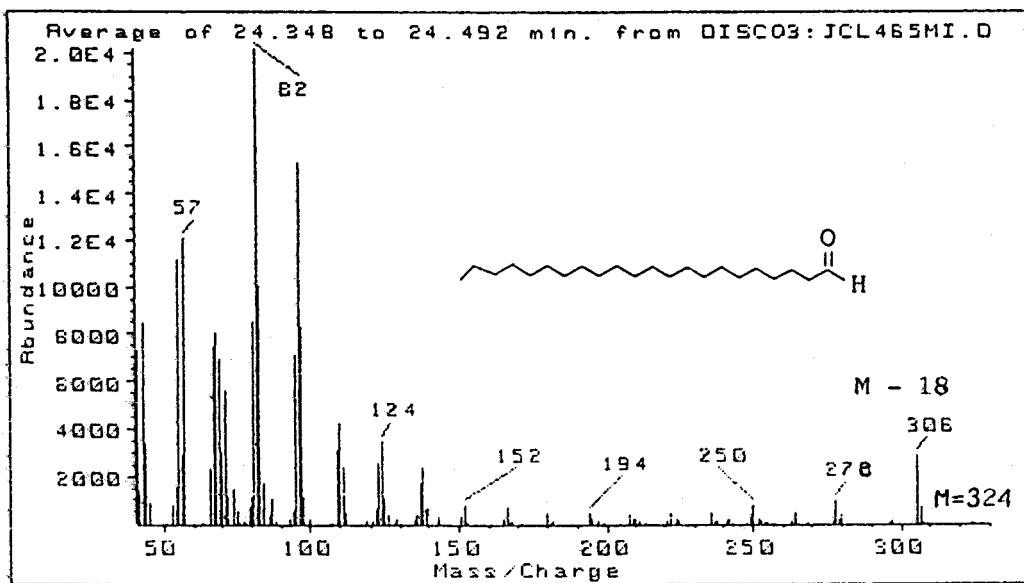


Fig. IV.18.- Espectro de masas del n-docosanal (C_{22}).

n-alcan-2-onas

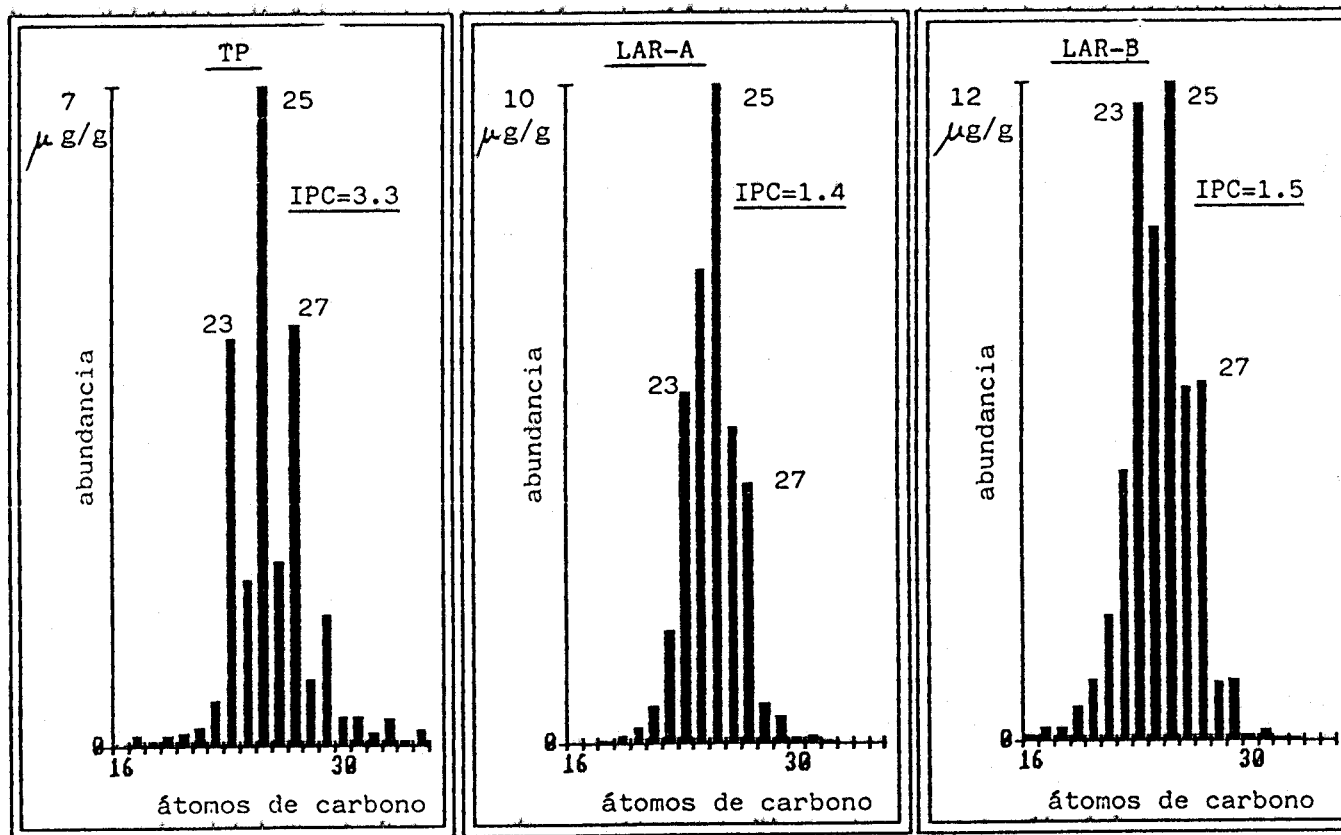


Fig. IV.19.- Distribuciones de las n-alcan-2-onas en las resinas de las muestras estudiadas.

n-aldehidos

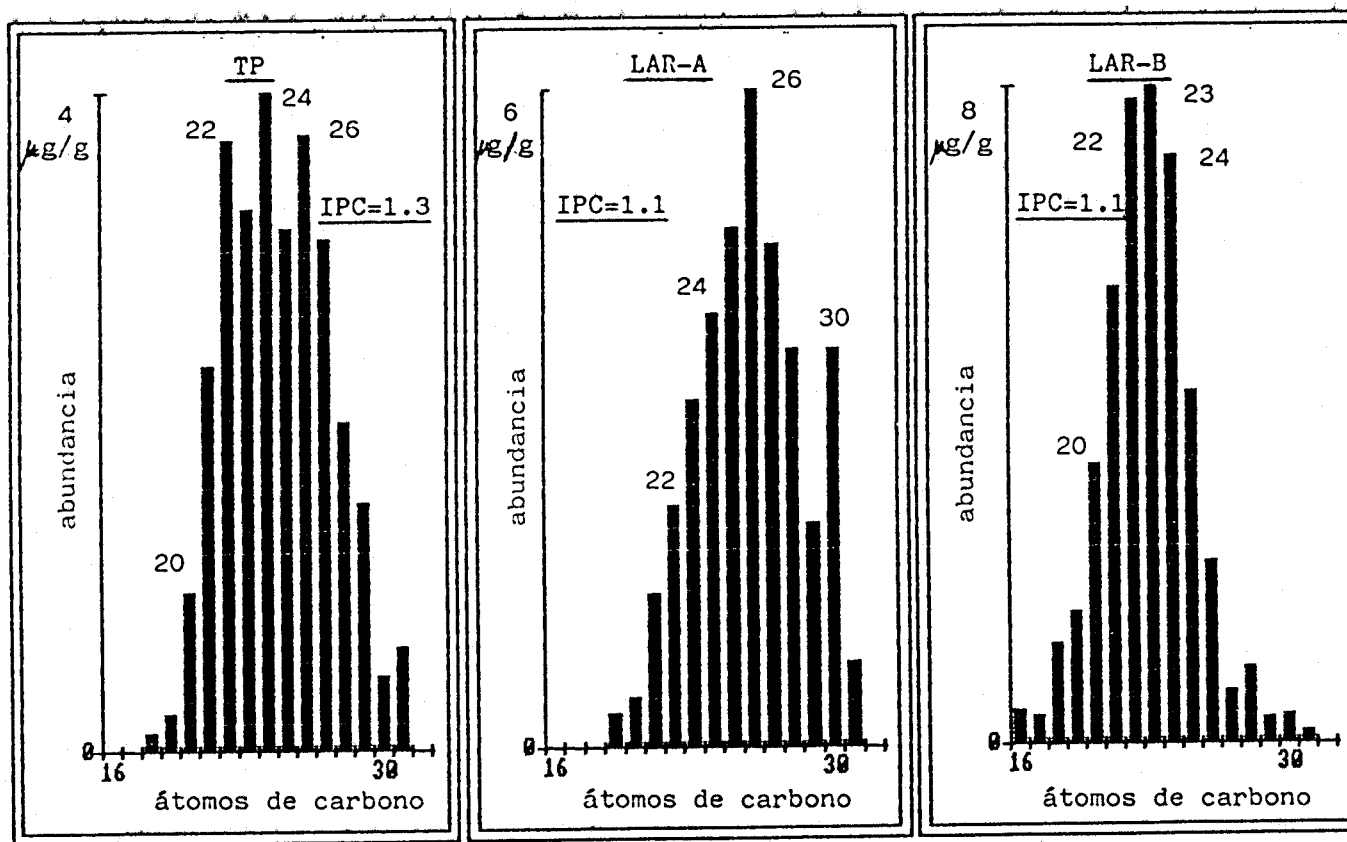


Fig. IV.20.- Distribuciones de los n-aldehidos en las resinas de las muestras estudiadas.

impar y con máximo a C_{25} y en las resinas de LAR-A y LAR-B las series C_{15} a C_{33} con un ligero predominio de los homólogos de cadena impar y también máximos a C_{25} . Los homólogos mayoritarios ($>C_{22}$) de la serie de las n-alcan-2-onas indican un origen terrestre (Simoneit et al., 1979). Los valores de los IPC son de 3.3 para la turba y de 1.4 y 1.5 para las muestras de lignito LAR-A y LAR-B respectivamente.

La serie homóloga de n-aldehidos se encuentra en la muestra TP en el intervalo C_{20} a C_{31} , con máximo para el C_{24} y con un ligero predominio par. Igualmente, se identificaron en las muestras LAR-A y LAR-B desde C_{16} a C_{31} sin apenas predominio par/impar y con máximos a C_{26} y C_{23} respectivamente. Para las series de n-aldehidos, los IPC son de 1.3 para el caso de la turba y de 1.1 para las muestras LAR-A y LAR-B.

En ambas series homólogas se observa que los valores de IPC disminuyen al aumentar el grado de madurez, tendiéndose a perder el predominio de las cadenas pares de n-aldehidos e impares de las n-alcan-2-onas propias de las plantas superiores. En el caso particular de la serie de n-aldehidos, es probable que el predominio par/impar tienda a desaparecer más rápidamente en las primeras etapas de diagénesis que la serie de n-alcan-2-onas, ya que el IPC de la turba de 1.3 es muy parecido al que presentan los

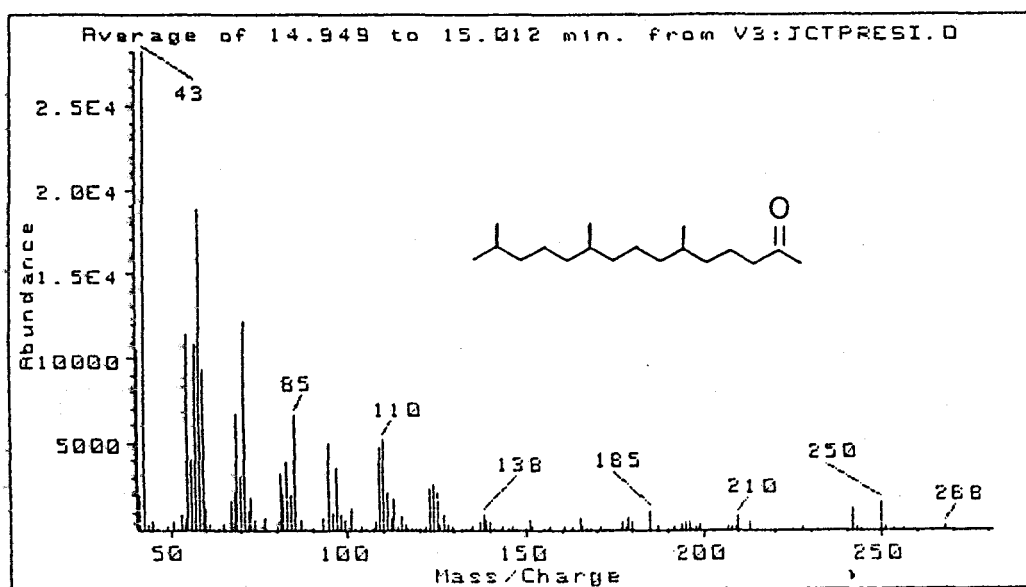


Fig. IV.21.- Espectro de masas de la 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona.

lignitos.

En el caso de las dos muestras de lignito se da una gran similitud entre las distribuciones de las series de n-alcanos y n-alcan-2-onas, lo que pone de manifiesto la relación diagenética entre ambas propuesta por Cranwell (1987). En el caso de la turba estas distribuciones no son muy parecidas, por lo que no se puede inferir esta relación. Las relaciones diagenéticas entre los n-aldehidos y los n-alcoholes, así como entre las n-alcan-2-onas y los n-alcan-2-oles, se discutirá posteriormente.

En todas las muestras se ha encontrado también la cetona isoprénica C_{18} , 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona, cuyo espectro de masas se presenta en la Fig. IV.21. Esta cetona isoprenoide es muy común en todos los sedimentos y es un producto degradativo de la cadena de fitol de la clorofila (deLeeuw et al., 1977; Brooks et al., 1978; Volkman y Maxwell, 1986) y por tanto indicativo de la influencia de organismos fotosintetizadores.

IV.3.2.4.- ALCOHOLES ALIFATICOS

Los alcoholes en muestras geológicas derivan presumiblemente de las ceras de las plantas superiores (Tulloch, 1976; Chaffee et al., 1986) y no se han estudiado tanto como alcanos o ácidos grasos.

La presencia de n-alcoholes en sedimentos fue confirmada por primera vez en dos laboratorios simultaneamente. Hoering (1968) identificó alcoholes grasos en sedimentos recientes y antiguos en el rango de C_{16} a C_{28} y con un predominio de los alcoholes de cadena par más acusado en los sedimentos recientes que en los antiguos. Al mismo tiempo, Sever y Parker (1969), encontraron n-alcoholes en el rango C_{12} a C_{26} , además de los insaturados $C_{16:1}$ y $C_{18:1}$, sólo en los sedimentos más recientes. También aislaron el alcohol isoprénico dihidrofitol, sugiriendo que este compuesto puede representar el primer producto de reacción en la conversión del fitol de la clorofila en fitano y ácido fitánico.

Los alcoholes también se han encontrado en sedimentos lacustres (Albaigés et al., 1984; Cranwell et al., 1987; Cranwell, 1988) y marinos (Smith et al., 1983). Asimismo, se han estudiado últimamente en turbas (Ekman y Ketola, 1981; Ketola et al., 1987) detectándose en el rango de C_{16} a C_{30} , con fuerte predominio par y máximos para C_{22} , C_{24} y C_{26} aunque hay pocos estudios sobre la presencia de alcoholes en carbones.

En las ceras de carbones pardos se ha identificado la serie de n-alcoholes desde C_{22} a C_{32} en forma esterificada, y con un gran predominio de las cadenas de número par de átomos de carbono (normalmente IPC mayor de 10, (Chaffee et

al., 1986). Chaffee (1981) observó a lo largo de un depósito de 100 metros de profundidad de carbones pardos, que incrementos menores del nivel de carbonización suponían una reducción significativa de los alcoholes, aunque es conocido que estos persisten, por lo menos, hasta la fase de carbón subbituminoso en la serie antracítica de carbonización (Brooks y Smith, 1969). La presencia de dioles en carbones solo ha sido señalada por Presting y Kreuter (1965) en un carbón.

En las muestras TP, LAR-A y LAR-B se aislaron los alcoholes grasos de cadena larga, o n-alcoholes de la fracción de la placa de Rf 0.3-0.0, y se analizaron por GC y GC-MS como trimetilsilil (TMS) éteres. Los espectros de masas de los alcoholes normales, como TMS éteres, se caracterizan por un pico base muy intenso a m/z $M-15$ y un pico abundante a m/z 75, mientras que el ión molecular es inapreciable en la mayoría de los casos. En la Fig. IV.22 se muestra el espectro de masas del n-hexacosanol (C_{26}).

Junto a las series de alcoholes normales, se ha identificado otra de n-alcan-2-oles, en la misma fracción de la placa. Los espectros de masas de los n-alcan-2-oles presentan un pico base a m/z 117 y el ión molecular es también difícilmente apreciable, por lo que su asignación se hizo por tiempos de retención. En la Fig. IV.23 se muestra el espectro de masas del n-heptacosan-2-ol (C_{27}).

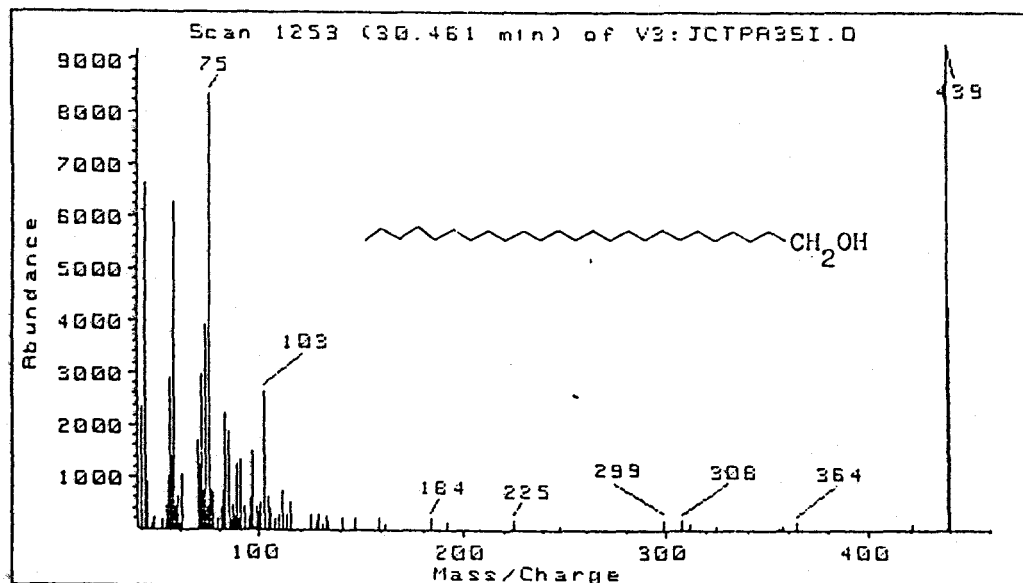


Fig. IV.22.- Espectro de masas del n-hexacosanol (C_{26}), silanizado.

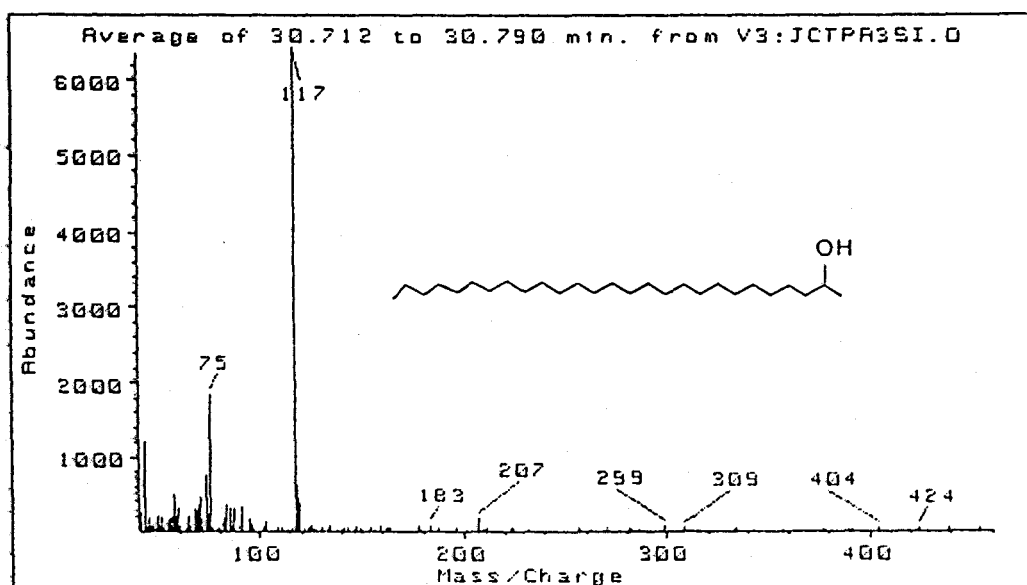


Fig. IV.23.- Espectro de masas del n-heptacosan-2-ol (C_{27}), silanizado.

Las distribuciones y abundancias de los n-alcoholes identificados en las muestras de turba y lignito se reflejan en el histograma de la Fig. IV.24. Los IPC se calcularon según la expresión:

$$\text{IPC} = \frac{2 \times \sum (C_{16} - C_{30})_{\text{pares}}}{\sum (C_{15} - C_{29})_{\text{impares}} + \sum (C_{17} - C_{31})_{\text{impares}}}$$

En la turba se han identificado la serie de n-alcoholes saturados desde C_{12} a C_{32} con un fuerte predominio de los homólogos de cadena par sobre los de cadena impar (IPC=11.2), presentando una distribución bimodal con máximos a C_{16} y a C_{28} , que indicaría una doble contribución de tipo algal o bacteriano (C_{16} - C_{18}) y de plantas superiores ($>C_{20}$) (Kolattukudy, 1977; Cranwell, 1988). En la muestra de lignito se ha identificado la serie de n-alcoholes de C_{12} a C_{30} , también con una distribución bimodal, aunque menos clara que en la turba, y un predominio de las cadena pares bastante menos acusado, como refleja el descenso de los valores de IPC hasta 2.2. La muestra LAR-A presenta máximos bien definidos a C_{18} y C_{24} , mientras que LAR-B presenta máximos a C_{16} , C_{22} y C_{24} .

La disminución de los valores de IPC de los n-alcoholes al pasar de la turba al lignito estaría de acuerdo con la probada disminución del contenido en restos vegetales

n-alcoholes grasos

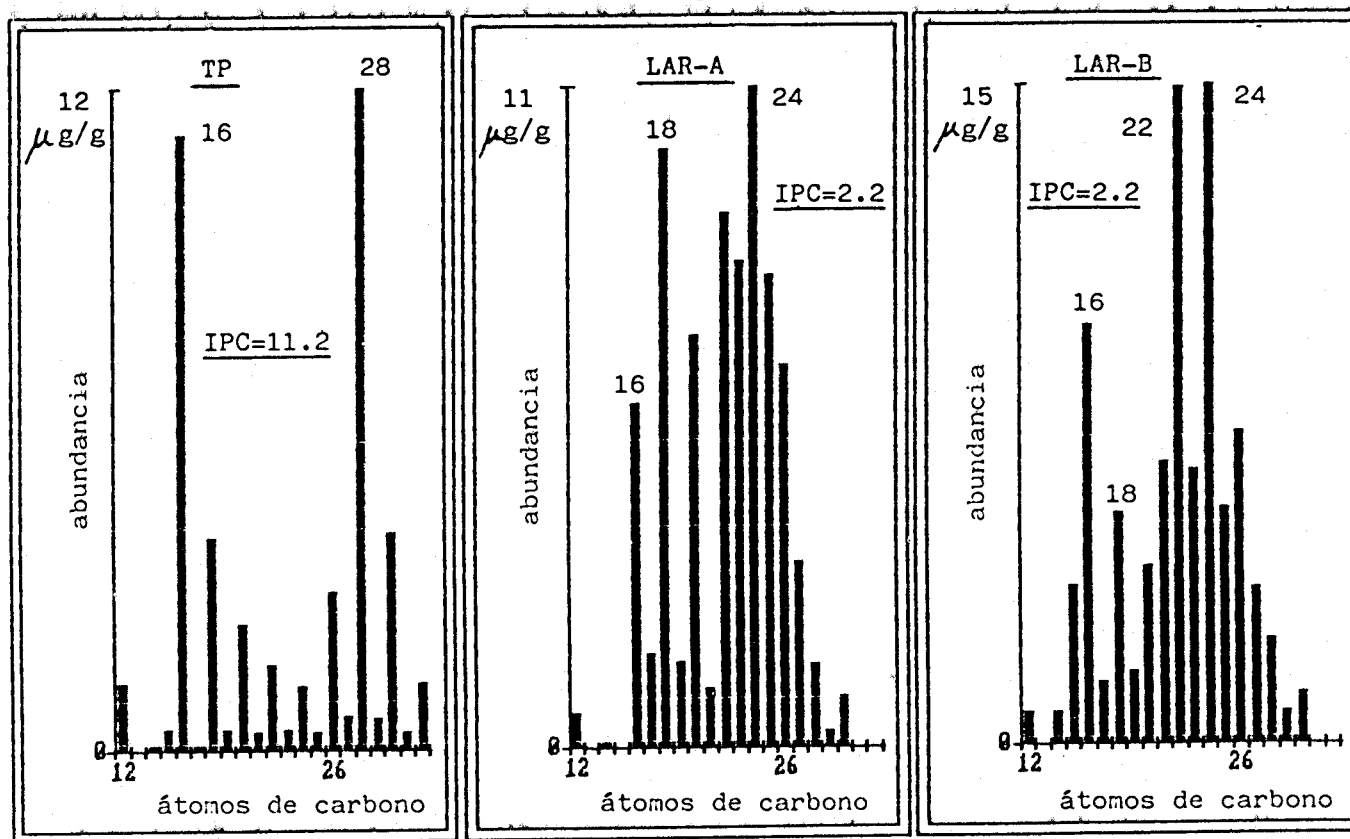


Fig. IV.24.- Distribuciones de los n-alcoholes en las resinas de las muestras estudiadas.

n-alcan-2-oles

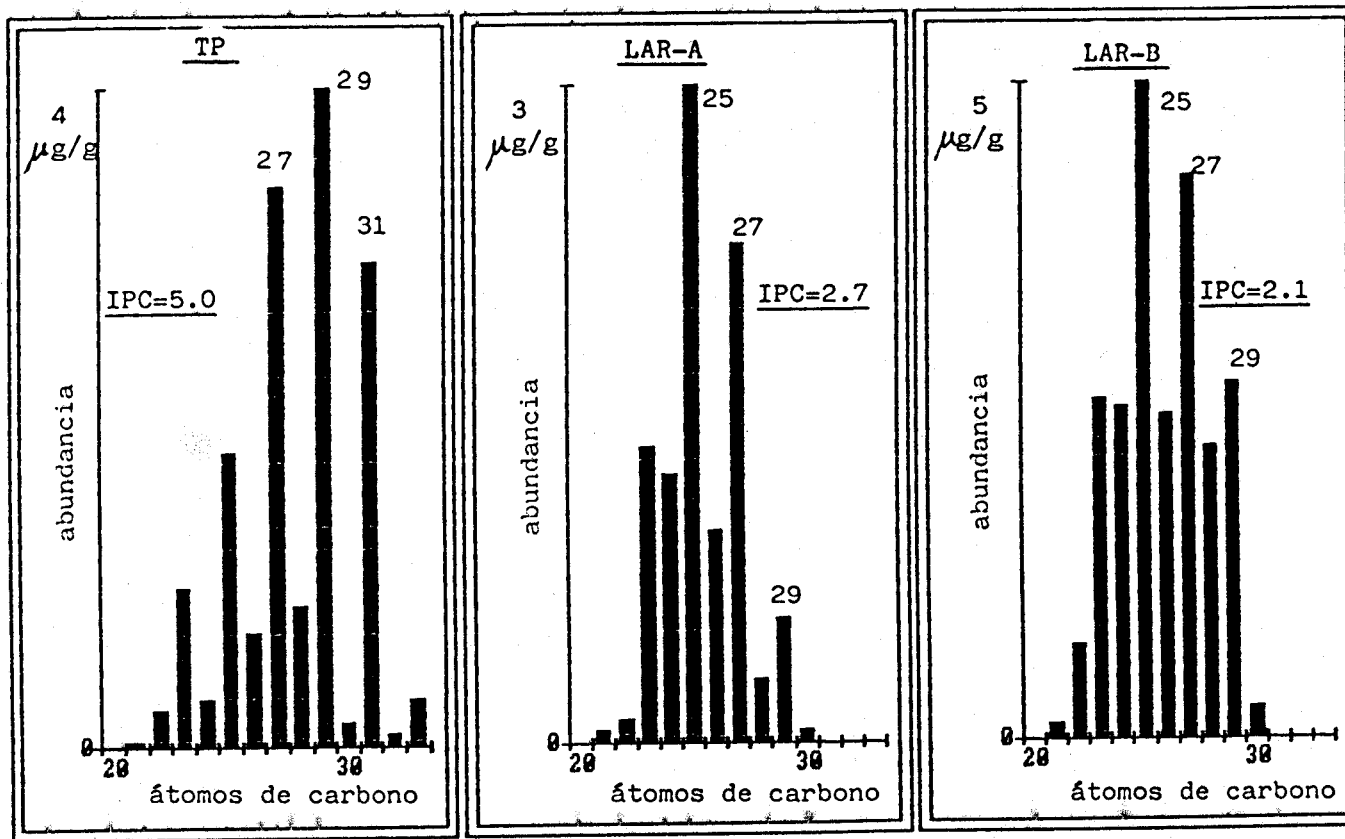


Fig. IV.25.- Distribuciones de los n-alcan-2-oles en las resinas de las muestras estudiadas.

recientes en el lignito y al mayor grado evolutivo de éste.

La relación diagenética propuesta por Cardoso y Chicarelli (1983), entre los n-alcoholes y los n-aldehidos no se observa en ninguna de las muestras.

En los histogramas de la Fig. IV.25 se reflejan las distribuciones de las series de n-alcan-2-oles encontradas en las muestras de turba y lignito. La presencia de los n-alcan-2-oles ha sido señalada con mucha menor frecuencia que la de los n-alcoholes, aunque se han identificado en pizarras bituminosas (Chicarelli et al., 1984) y en sedimentos lacustres (Cranwell, 1987). Suelen presentarse en el rango de C_{16} a C_{33} , con un predominio de las cadenas de número impar de átomos de carbono y se consideran intermediarios en la formación de cetonas por oxidación microbiana de alcanos (Chicarelli et al., 1984; Cranwell et al., 1987).

En la muestra TP se ha identificado la serie de C_{22} a C_{33} con un acusado predominio impar (IPC= 5.0) y máximo para el homólogo a C_{29} . En los lignitos se han encontrado en el rango C_{22} a C_{29} , con un predominio menor de los homólogos impares (IPC= 2.7 y 2.1 para las muestras de LAR-A y LAR-B respectivamente), y un desplazamiento del máximo a C_{25} . Al igual que en todas las series homólogas anteriores, hay una disminución en el valor del IPC de los n-alcan-2-oles desde

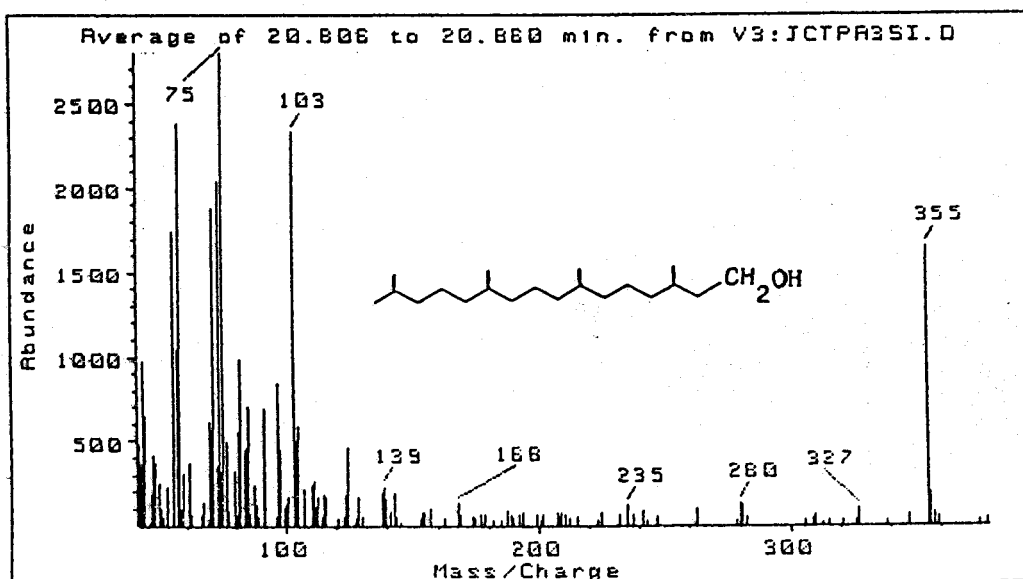


Fig. IV.26.- Espectro de masas del dihidrofitol, silanizado.

la turba al lignito.

La distribución de los n-alcan-2-oles es similar a la que presentan los n-alcanos y las n-alcan-2-onas, lo que está de acuerdo con Cranwell et al., (1977) y Chicarelli et al., (1984), que sugieren que son intermedios en la oxidación microbiana de n-alcanos a n-alcan-2-onas. En la turba no se observa esta relación, quizás porque es un sedimento más inmaduro y no ha habido tiempo para que se produzcan estos cambios.

Además de estas series homólogas de alcoholes lineales, se ha encontrado en las tres resinas en concentración sustancial el alcohol isoprenoide dihidrofitol que presenta el espectro de masas de la Fig. IV.26. El dihidrofitol proviene probablemente de la hidrogenación de la molécula de fitol de la clorofila y sería el primer producto de la reacción de conversión del fitol en fitano y ácido fitánico en los sedimentos (Ikan et al., 1975; Brooks et al., 1978; Volkman y Maxwell, 1986).

IV.2.2.5. HIDROXIACIDOS

Al igual que los ácidos grasos, los hidroxiácidos están ampliamente distribuidos en la naturaleza, aunque en menor proporción que aquellos.

Los α - y β -hidroxiácidos se han identificado en las ceras de plantas superiores y paredes celulares de bacterias. Los ω -hidroxiácidos también son constituyentes tanto de microorganismos como de plantas superiores. En estas últimas existen en forma libre en ceras cuticulares o en forma ligada formando parte de los polímeros cutina y suberina. Los homólogos que predominan en la cutina son los de cadena C_{16} y C_{18} , mientras que los que se encuentran en la suberina tienen mayor longitud de cadena (C_{20} - C_{26}) (Kolattukudy, 1980, 1981).

Estos tres tipos de hidroxiácidos se han detectado en fracciones lipídicas libres o ligadas de sedimentos de diversas edades y orígenes (Eglinton et al., 1968; Cranwell et al., 1987; Mendoza et al., 1987; Kawamura et al., 1987; Ketola et al., 1987).

El origen de los ω -hidroxiácidos identificados en sedimentos de 5000 años de antigüedad (Eglinton et al., 1968) y en sedimentos lacustres (Cranwell et al., 1987) se admite que provienen de los biopolímeros cutina y suberina que poseen una elevada inercia química y han podido conservarse durante épocas geológicas.

La detección de los hidroxiácidos en las resinas estudiadas requirió su derivatización previa con diazometano (CH_2N_2) y BSTFA (Eglinton et al., 1968). Los TMSi éteres de

los metil ω -hidroxiácidos presentan espectros de masas característicos con fragmentos típicos a M-15, M-31 y M-47, aunque el ión molecular es muy poco intenso o no se observa. En la Fig. IV.27 se muestra el espectro de masas del ácido ω -hidroxihexadecanoico (C₁₆).

Los TMSi-éteres de los β -hidroxiácidos metilados muestran un pico base típico a m/e 175 y fragmentaciones poco intensas en las regiones de masas altas, que no permiten una fácil identificación de las longitudes de cadenas. En la Fig. IV.28 (a) se muestra el espectro de masas típico de un β -hidroxiácido metilado y en la Fig. IV.28 (b) el de otro β -hidroxiácido metilado y silanizado. En la Fig. IV.29 se muestra el cromatograma parcial reconstruido del ión m/z 175 para las resinas de la turba, donde se muestra la distribución de los β -hidroxiácidos presentes.

Entre las tres muestras se observan diferencias muy significativas. Así, en la resina de TP se han identificado β -hidroxiácidos tanto lineales como ramificados iso- y anteiso desde C₁₆ a C₁₉ (C₁₅ sólo tentativamente), que no están presentes en las muestras LAR-A y LAR-B, y característicos de un origen bacteriano (Cranwell, 1981). Según Eglinton et al., (1968), se originan como resultado de una oxidación microbiana de ácidos grasos. No obstante, se considera probado que los homólogos C₁₀-C₂₀ pueden ser

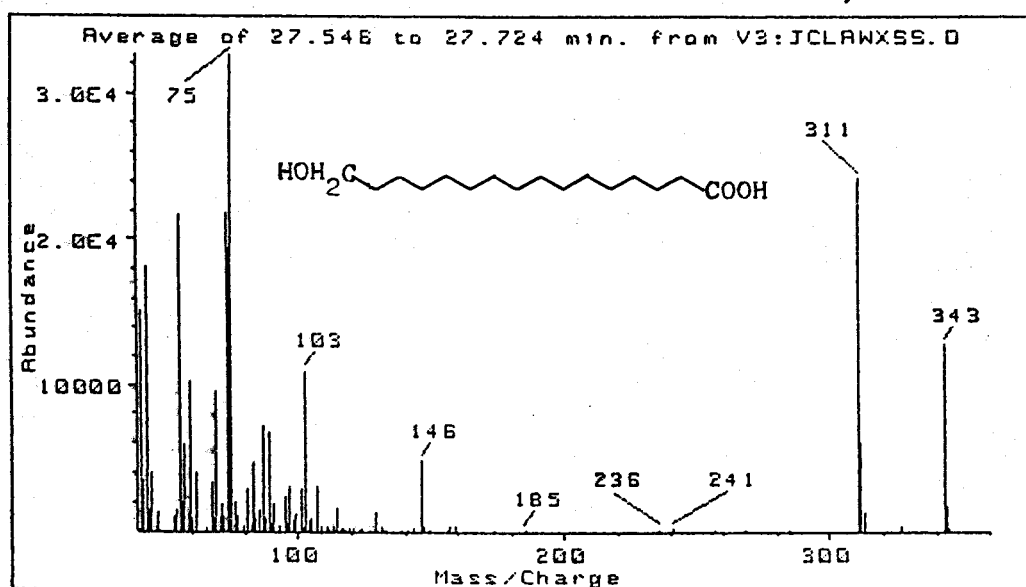


Fig. IV.27.- Espectro de masas del ácido ω -hidroxihexadecanoico, metilado y silanizado.

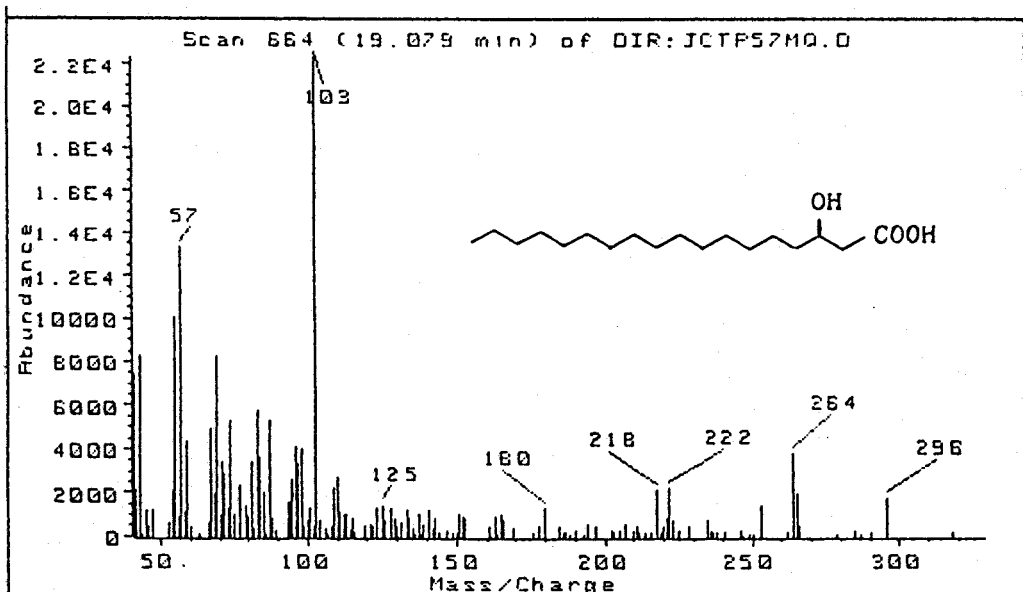


Fig. IV.28(a).- Espectro de masas del ácido β -hidroxihexadecanoico, metilado.

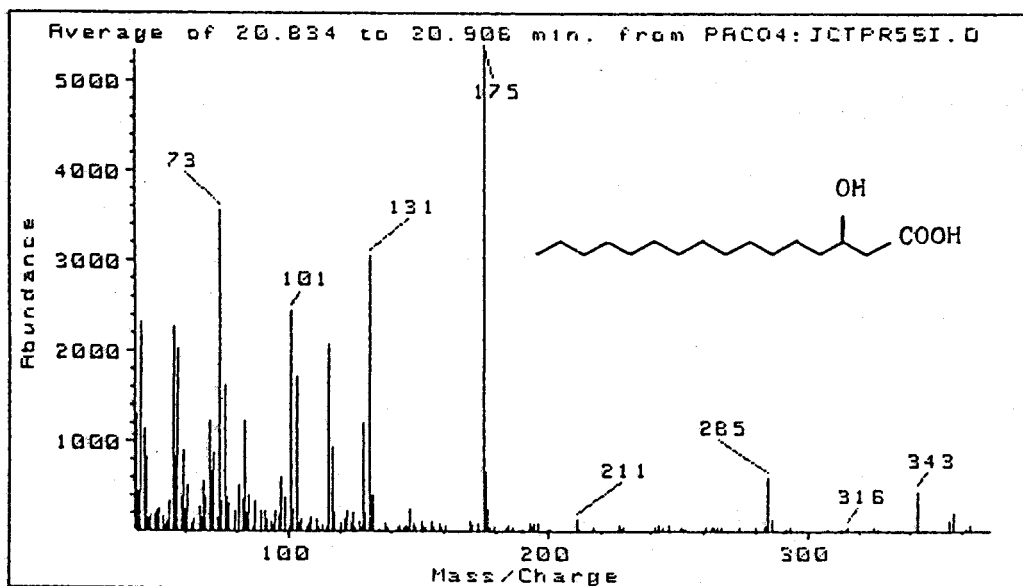


Fig. IV.28(b).- Espectro de masas del ácido β -hidroxihexadecanoico, metilado y silanizado.

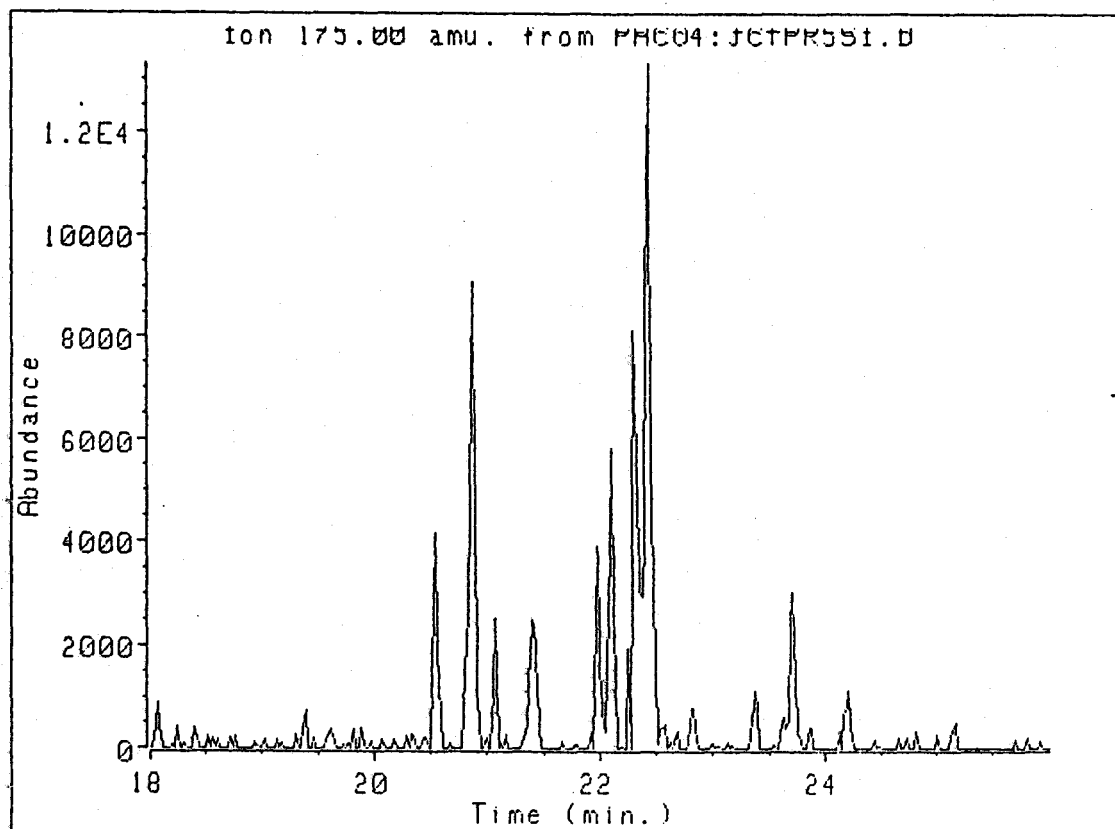


Fig. IV.29.- Cromatograma reconstruido del ion m/z 175 de las resinas de la muestra TP, mostrando la distribución de los β -hidroxiácidos.

sintetizados 'de novo' por bacterias gram-negativas (Mendoza et al., 1987). El origen más probable de homólogos ramificados (iso- y anteiso- β -hidroxiácidos) identificados en sedimentos recientes son lipopolisacáridos bacterianos (Cranwell, 1981). Mediante análisis estereoquímicos de los β -hidroxiácidos naturales y los encontrados en sedimentos, ha podido establecerse que los β -hidroxiácidos C_{10} - C_{20} tienen un origen bacteriano, mientras que los homólogos de más de 20 átomos de carbono podrían provenir de la degradación de ácidos grasos de cadena larga (Eglinton et al., 1968; Cranwell, 1981).

Asimismo, los ω -hidroxiácidos se han detectado en la turba desde C_{16} a C_{30} , como muestra el cromatograma parcial de la Fig. IV.30. Únicamente se encontraron los homólogos de cadena par con máximos a C_{24} y C_{16} , mientras que en LAR-A tan solo se han encontrado trazas de los ω -hidroxiácidos C_{16} y C_{18} , que no se han detectado en LAR-B. Los únicos antecedentes de la presencia de estos compuestos en muestras relacionadas con las estudiadas por nosotros es la detección de ω -hidroxiácidos, tanto en formas libres como esterificadas, en turbas (Ekman y Ketola, 1981; Ketola et al., 1983, 1987), con distribuciones que sugieren claramente las contribuciones de cutina y suberina a la formación de las turbas.

Si, como cabe inferir de la naturaleza y distribución

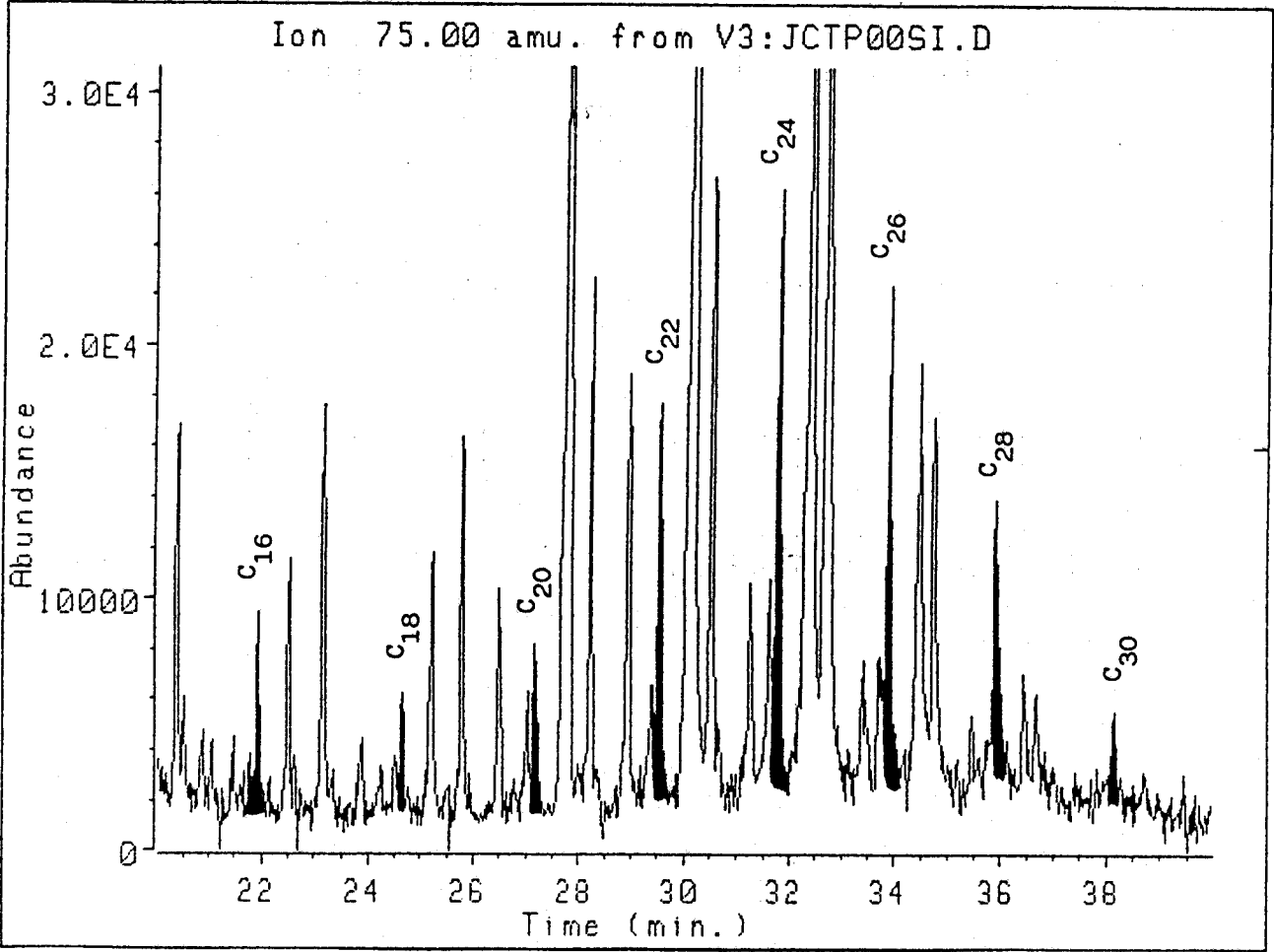


Fig. IV.30.- Cromatograma parcial de la fracción de la placa de Rf 0-0.4 de las resinas de TP, metilada y silanizada, mostrando la distribución de los ω -hidroxiácidos.

de los compuestos detectados, el origen de los diferentes hidroxiácidos son las plantas superiores, se tiene una evidencia más de que entre la turba y los lignitos se ha dado una progresión en el proceso de carbonización que implica una alteración diagenética en la fracción de hidroxiácidos.

IV.2.2.6.- ESTEROLES Y ESTANONAS

Los esteroides son alcoholes tetracíclicos de 27, 28 o 29 átomos de carbono por molécula, presentes en las membranas celulares de plantas y animales. De los innumerables isómeros existentes, alrededor de una decena comprenden cerca del 90% de los esteroides de origen biológico. Sin embargo, esta uniformidad estructural no ha impedido el uso de estos compuestos para definir el origen de la materia orgánica sedimentaria y las condiciones ambientales de deposición (Nishimura y Kogama, 1977; Huang y Meinschein, 1979, Gagosian et al., 1982; Cranwell et al., 1987).

Se ha comprobado que estos compuestos sobreviven a las primeras etapas de diagénesis y están presentes en cantidades significativas en sedimentos ya consolidados, produciéndose una alteración gradual de los mismos al aumentar la profundidad y la edad del sedimento (Henderson et al., 1972; Steel et al., 1972).

Mientras que los esteroides se han identificado frecuentemente en turbas (Ekman y Ketola, 1981; Karunen et al., 1983; Ketola et al., 1987), donde hay un gran predominio de los esteroides C_{29} β -sitosterol y β -sitostanol, no hay trabajos anteriores que demuestren la presencia de esteroides en carbones más maduros. Algunos autores (Golovanov, 1975; Bel'kevich et al., 1979) han sugerido que los esteroides (o estanoles) también se encuentran en lignitos, pero los métodos de detección empleados no pueden considerarse fiables.

Los esteroides se aislaron en la zona de la placa de Rf 0.3-0 y para su posterior análisis fue preciso una derivatización previa con BSTFA. Los espectros de masas de los esteroides silanizados presentan un fragmento mayoritario a m/z 129, mientras que la retención de carga en el esqueleto, con expulsión de un fragmento neutro da lugar al pico m/z $M - 129$, como se observa en la Fig. IV.31.

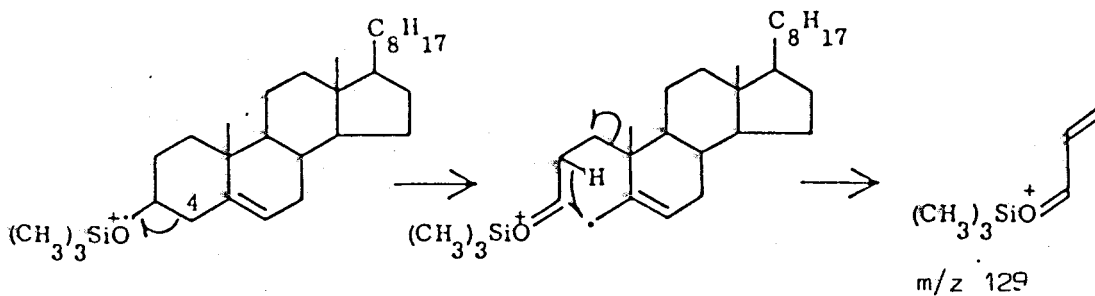
En la Tabla IV.10 se muestran las distribuciones cuantitativas en cada una de las muestras. En la turba se identificaron únicamente los esteroides C_{29} β -sitosterol y β -sitostanol y cuyos espectros de masas se muestran en la Fig. IV.32 (a,b). La distribución relativa de los esteroides identificados en el lignito LAR-A, así como sus estructuras, se muestra en el cromatograma reconstruido del ión m/z 129 de la Fig. IV.33. Los picos a, b, c, y d fueron

Tabla IV.10.- Cuantificación de los esteroides identificados en las resinas de las muestras estudiadas.

$\mu\text{g/g}$ (*)	TP	LAR-A	LAR-B
colesterol	-	3.1	0.6
campesterol	-	0.8	0.2
estigmasterol	-	0.3	0.3
β -sitostanol	3.7	-	-
β -sitosterol	3.9	2.1	1.6

(*) de carbón seco y libre de cenizas.

Fig. IV.31.- Esquema de la fragmentación característica de los esteroides.



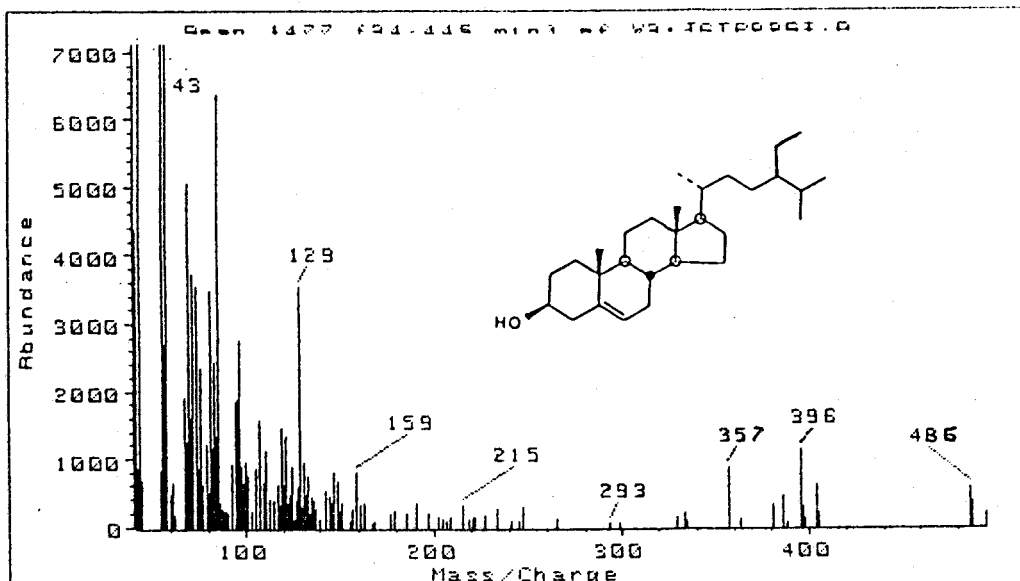


Fig. IV.32(a).- Espectro de masas del β -sitosterol, silanizado.

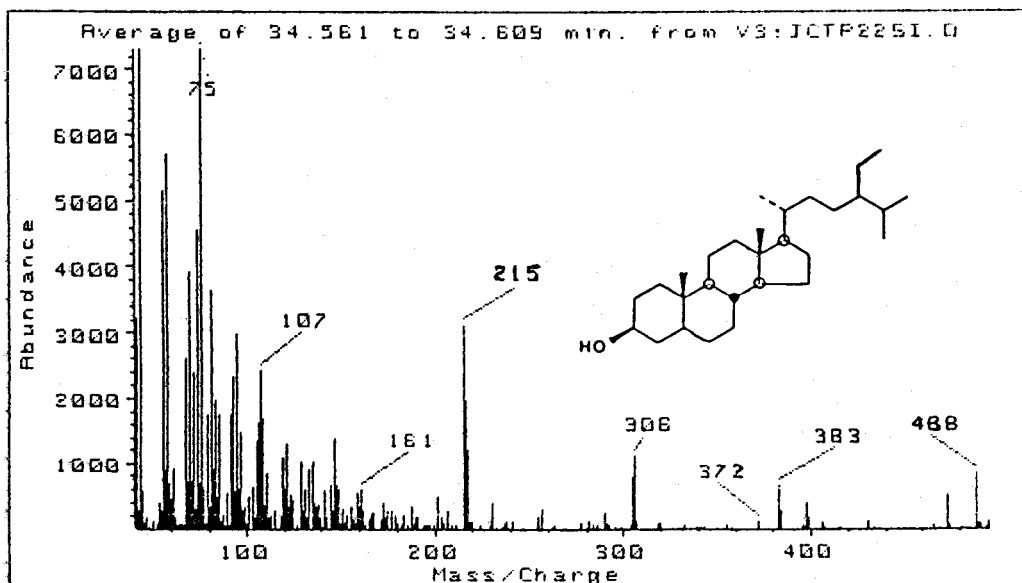
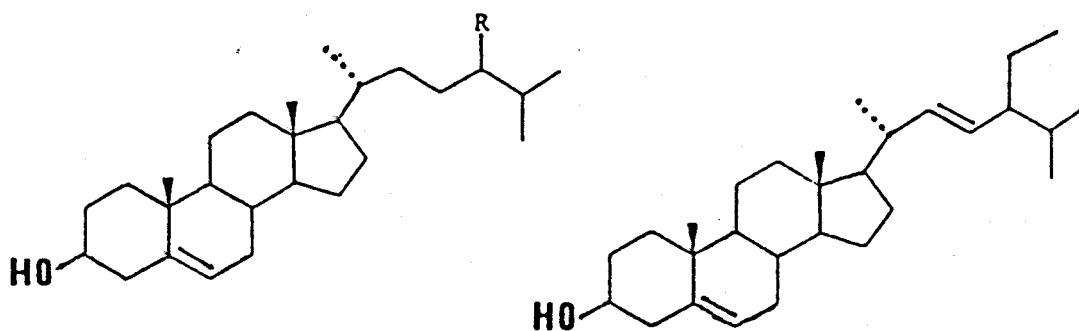


Fig. IV. 2(b).- Espectro de masas del β -sitostanol, silanizado.



(a) colesterol, R=H

(b) campesterol, R=CH₃

(d) β-sitosterol, R=C₂H₅

(c) estigmasterol

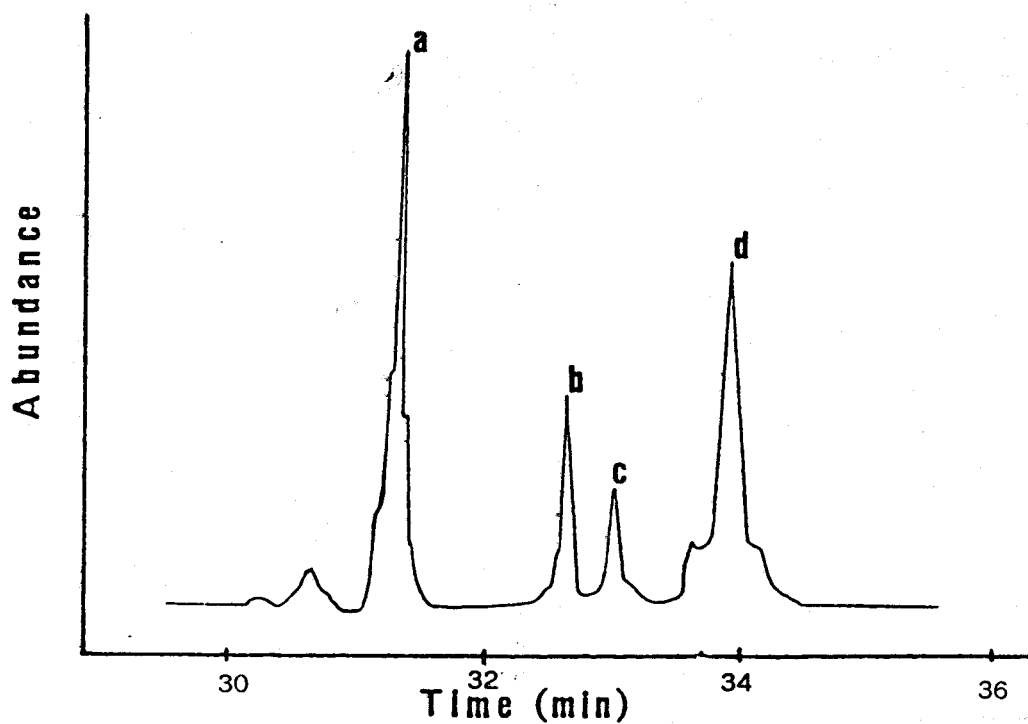


Fig. IV.33.- Cromatograma reconstruido del ion m/z 129 de la fracción de la placa de Rf 0-0.3 de la resina de LAR-A, mostrando la distribución de los esteroides.

identificados como colesterol, campesterol, estigmasterol y β -sitosterol respectivamente. La estereoquímica de los esteroides en el centro quiral C-24 no fue determinada pero se asumió que fuera R, como ocurre en los fitosteroides naturales que se usaron como compuestos de referencia (Ketola et al., 1987). Los esteroides predominantes en el lignito LAR-A son colesterol y β -sitosterol, que suman aproximadamente el 80% del total de esteroides presentes en esta muestra, mientras que en el lignito LAR-B hay una menor abundancia de colesterol y campesterol.

Huang y Meinschein (1979), estudiaron la presencia de esteroides en diversos medios, observando que el plankton marino contiene la más alta proporción de colesterol y la más baja de β -sitosterol, mientras que sedimentos de origen terrestre contienen por el contrario un gran predominio de β -sitosterol y una baja concentración de colesterol. Además, observaron que había un cambio sistemático en las distribuciones de estos esteroides en la secuencia plankton marino - sedimentos de golfos - sedimentos de bahía - sedimentos terrestres y propusieron un diagrama triangular para proporcionar información sobre el origen de la materia orgánica en los sedimentos. En cada vértice de dicho diagrama se representa el 100% de los esteroides C_{27} , C_{28} y C_{29} , y según sus abundancias y distribuciones relativas puede tenerse una idea del origen del sedimento. Así, las muestras provenientes de plantas superiores estarán más

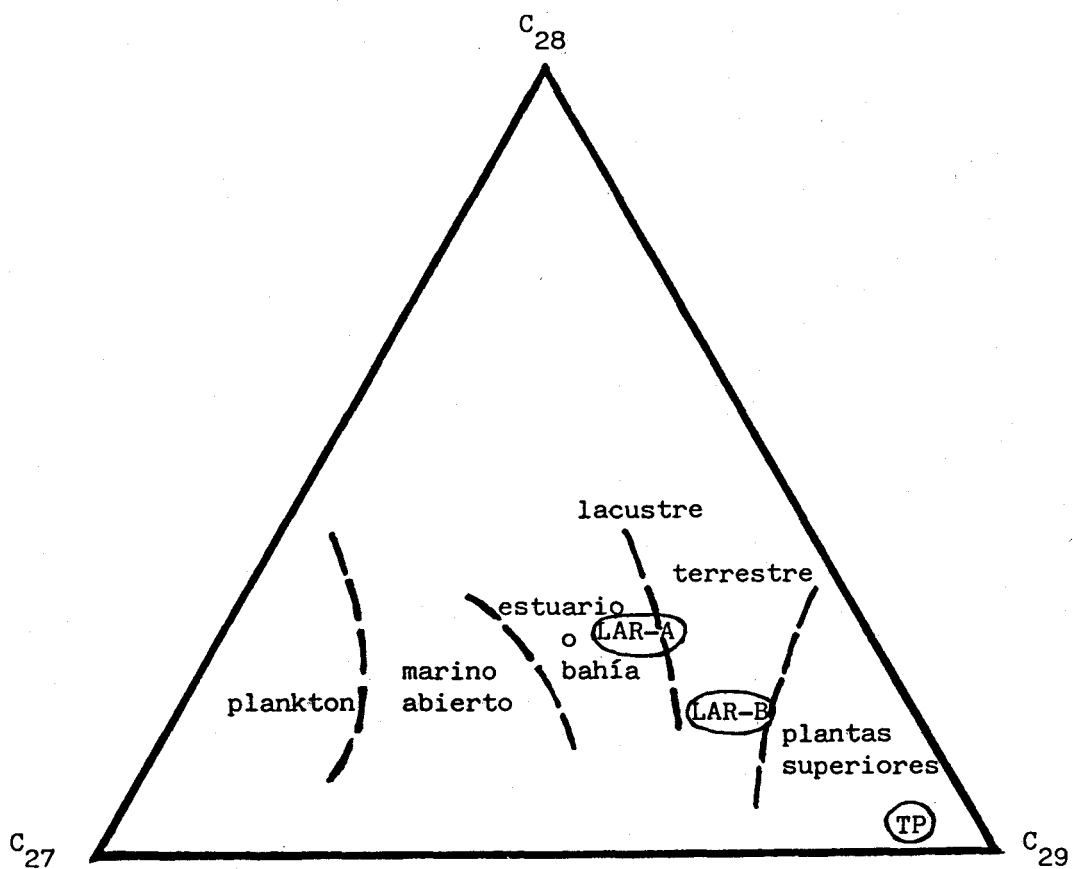


Fig. IV.34.- Interpolación de las distribuciones de esteroides de las resinas de las diversas muestras en el diagrama de Huang y Meinschein, (1979).

cerca del vértice de esteroides C_{29} , mientras que las provenientes del plankton marino estarán cerca del vértice de los esteroides C_{27} , (Fig. IV.34).

Aunque el uso de este diagrama es de valor limitado, excepto en el caso de que haya un predominio claro de uno de ellos (Mackenzie et al., 1982), la extrapolación de las concentraciones relativas de los esteroides identificados en el lignito LAR-A presenta una distribución próxima a la de sedimentos de estuario o bahía, mientras que la distribución de los esteroides en TP es análoga a la presente en otras turbas (Ekman y Ketola, 1981; Ketola et al., 1987), y refleja la contribución reciente de plantas superiores a este depósito. En el horizonte LAR-B, la distribución de esteroides es intermedia entre la que presentan TP y LAR-A, pero con una menor contribución de colesterol que LAR-A, lo que sugiere una menor contribución del plankton marino en esta capa del lignito.

Por tanto, puede pensarse que en el origen del lignito de Arenas del Rey ha habido una contribución tanto de plankton marino como de plantas terrestres superiores. Estos resultados estarían de acuerdo con la presencia de foraminíferos y con los estudios geológicos realizados sobre este lignito que indican un origen netamente alóctono, pudiéndose tratar de una formación de estuario o delta, (Martín y García-Rosell, 1970).

Estudios recientes, sin embargo, han mostrado que esta aproximación puede resultar algo simplista cuando se usa como un indicador exclusivo del material original probable (Volkman et al., 1981; Volkman, 1986) ya que tanto los esteroides C_{27} como los C_{29} se han encontrado recientemente en organismos marinos, y esteroides C_{27} se han identificado en gran proporción en aerosoles de zonas rurales (Simoneit y Mazurek, 1982).

En la zona de la placa de Rf 0.4-0.7, se han identificado una serie de cetonas saturadas con esqueleto de tipo esteroide, desde C_{27} a C_{29} . Estas cetonas presentan un espectro de masas con un pico base a m/z 231, característico de la rotura del anillo D de las 5α - y 5β -estan-3-onas (T-kés et al., 1968), mostrando también los isómeros 5β - un intenso fragmento a m/z M-70 (Gagosian et al., 1982). En la Fig. IV.36 se muestra el espectro de masas característico de la 5α -etilcolestan-3-ona.

El cromatograma reconstruido del ión m/z 231 de la Fig. IV.37 muestra la distribución de estas cetonas esteroideas en el lignito LAR-B y que fueron identificadas como colestan-3-ona (a), 24-metil-colestan-3-ona (b) y 24-etil-colestan-3-ona (d), todas ellas con configuración 5α . También está presente la 5β -24-etil-colestan-3-ona (c) pero en menor cantidad. Se detectaron también en esta muestra trazas de la estanona insaturada

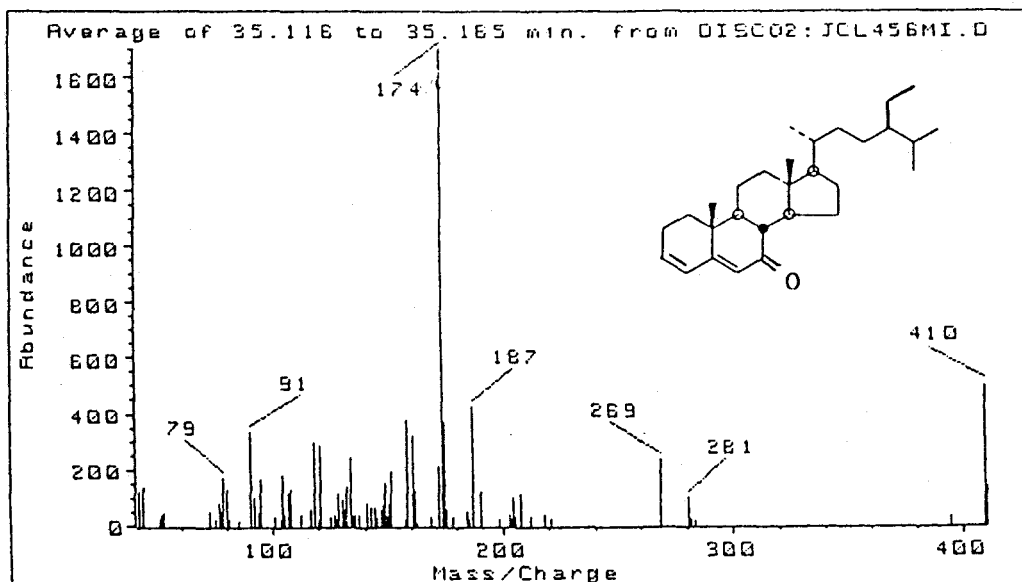


Fig. IV.35.- Espectro de masas de la estigmasta-3,5-dien-7-ona.

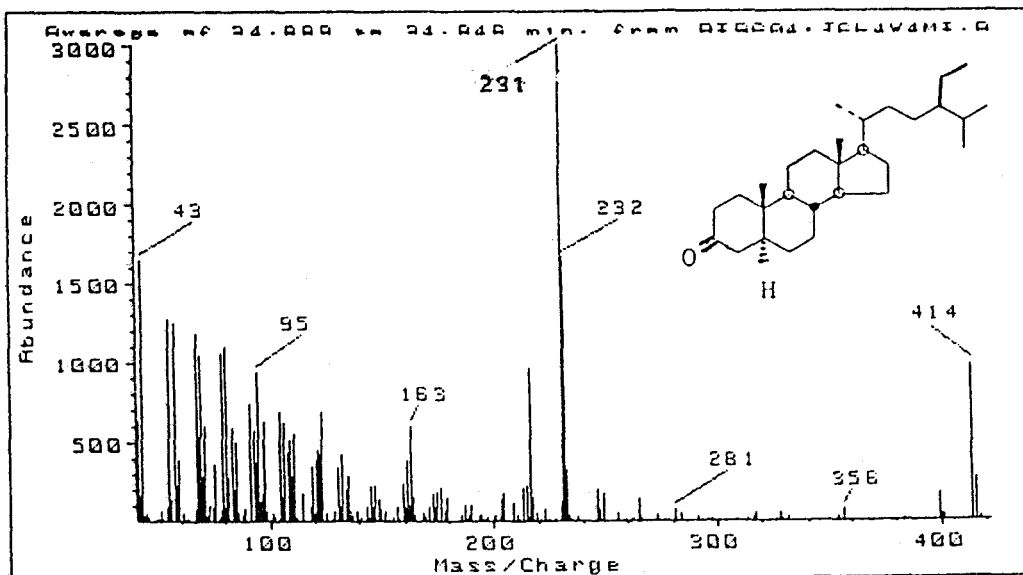
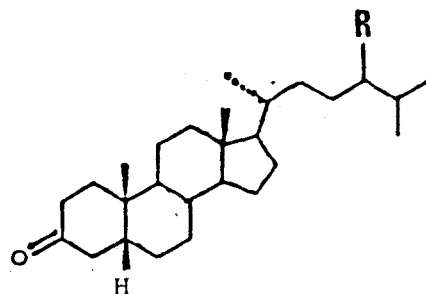
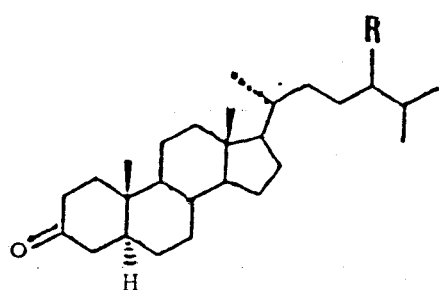


Fig. IV.36.- Espectro de masas de la 5α-24-etil-colestan-3-ona.



(a) 5 α (H)-colest-3-ona, R=H

(b) 5 α (H)-24-metil-colest-3-ona, R=CH₃

(d) 5 α (H)-24-etil-colest-3-ona, R=C₂H₅

(c) 5 β (H)-24-etil-colest-3-ona

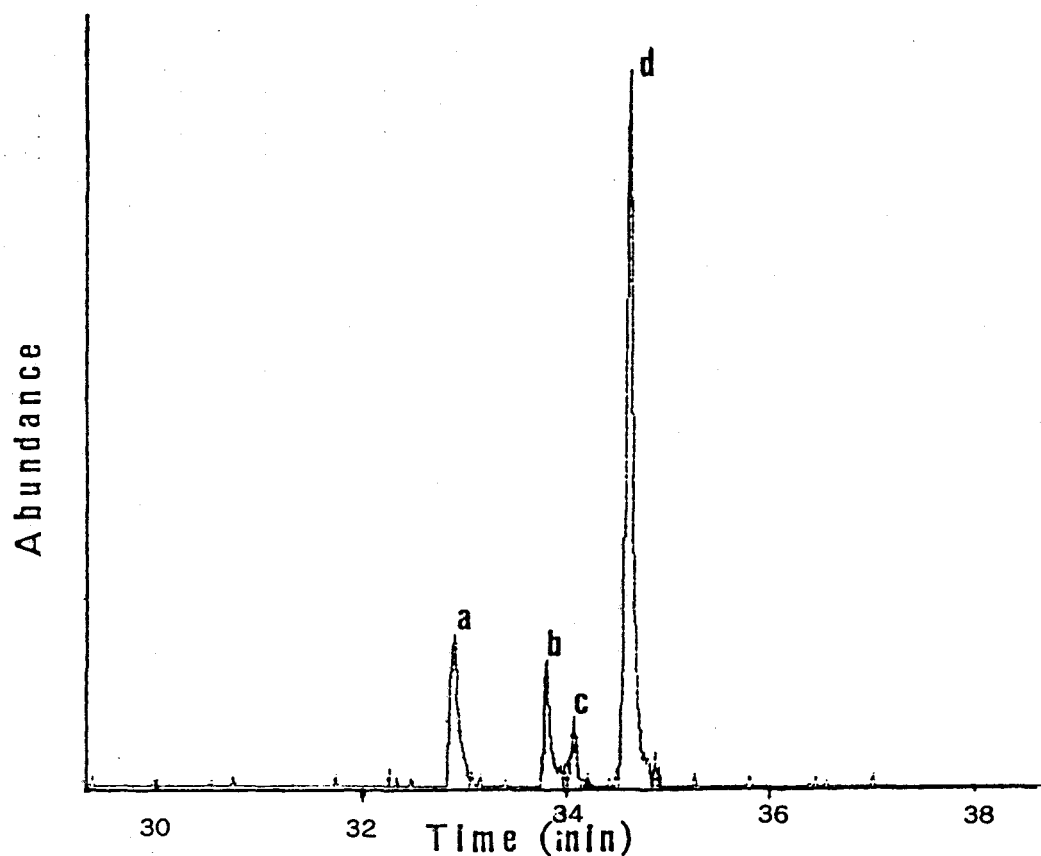


Fig. IV.37.- Cromatograma reconstruido del ión m/z 231 de la zona de la placa de Rf 0.4-0.7 de las resinas de LAR-B, mostrando la distribución de las estero-3-onas.

estigmast-4-en-3-ona.

Se ha comprobado que la hidrogenación 'in situ' de esteroides en sedimentos da lugar a 5α - y 5β -estanoles, a través de Δ^4 -estenoas y 5α - y 5β -estanoas (Gaskell, y Eglinton, 1975; Nishimura, 1982; Mermoud et al., 1984), según el proceso de la Fig. IV.38.

Otro origen posible de estanoles y estanoas pudiera ser su herencia directa desde organismos vivos. Sin embargo, los 5β -homólogos no han sido detectados en los precursores biológicos mayoritarios de la materia orgánica sedimentaria, por lo que su presencia en sedimentos recientes se debe a la citada transformación de esteroides, (deLeeuw y Baas, 1986).

El predominio en el lignito LAR-B de las estanoas con la configuración 5α - indica que provienen de una contribución biológica directa y por tanto los esteroides en este sedimento no han sufrido alteraciones diagenéticas drásticas. Como se ha indicado anteriormente, las cetonas esteroideas en las muestras geológicas pueden provenir de una contribución directa de organismos vivos y/o degradación química o microbiológica de esteroides (Gagosian et al, 1982; Nishimura, 1982). En nuestro caso, la contribución directa de organismos vivos se evidencia por la presencia casi exclusiva de los isómeros de configuración 5α , y no serían

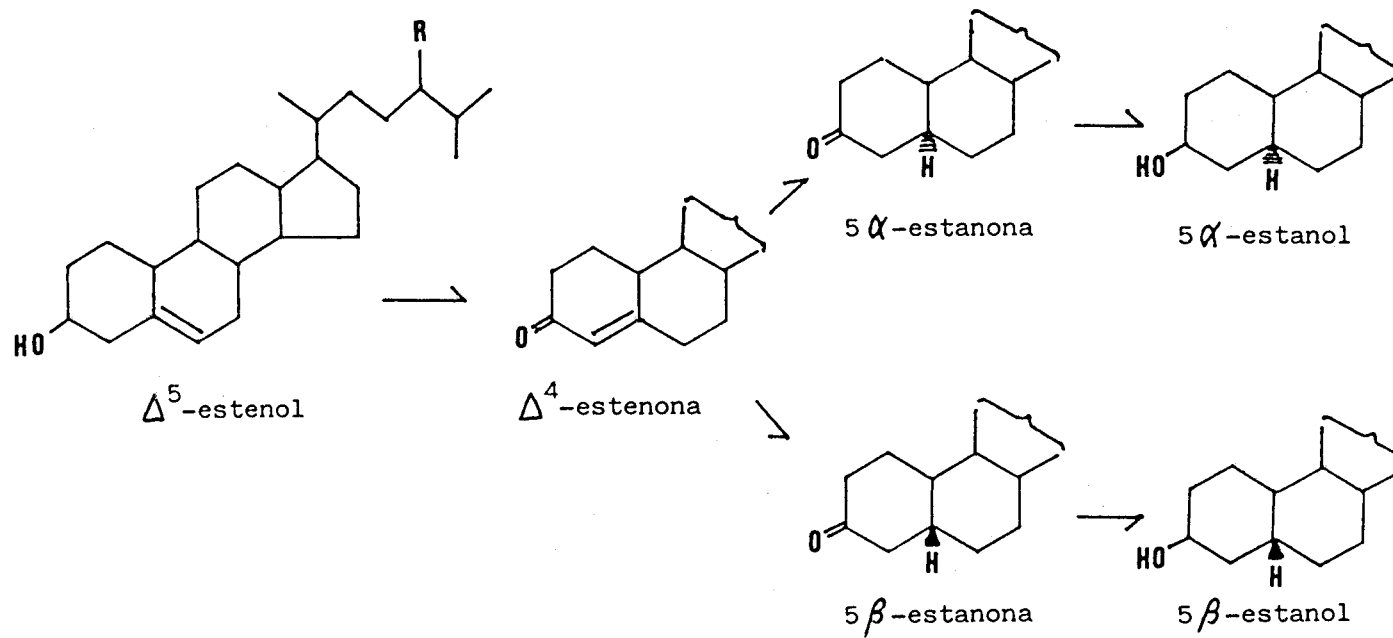


Fig. IV.38.- Esquema de los principales productos de formación de la hidrogenación de esteroides (Nishimura, 1982).

productos diagenéticos intermedios en la conversión de los esteroides (Nishimura, 1982).

En la otra muestra de lignito, LAR-A, no se han detectado estas cetonas esteroides, bien por que se encuentran en cantidades trazas o bien porque no ha habido una contribución de organismos vivos específicos que contengan estas cetonas a este punto concreto de la cuenca. Este hecho, junto con la presencia en esta muestra de esteroides intactos, parece confirmar que estos últimos no han sufrido alteraciones diagenéticas en este lignito.

En la turba del Padul solo se ha podido identificar la cetona esteroide 24-etil-colestan-3-ona, con la configuración 5 α -, y en cantidades trazas. La no presencia de más cetonas esteroides, de configuración 5 α - o 5 β -, junto con la presencia de los esteroides β -sitosterol y β -sitostanol en la turba, quiere decir también que los esteroides no han sufrido cambios diagenéticos apreciables y que se conservan inalterados en la turba.

En las muestras de lignito se identificó un compuesto con el espectro de masas de la Fig. IV.35, y que parece corresponder a la estigmasta-3,5-dien-7-ona. Este compuesto se ha encontrado anteriormente en sedimentos de tipo lacustre (Cranwell, 1988), sugiriéndose que se origina por una autooxidación de esteroides precursores.

IV.2.2.7.- COMPUESTOS DITERPENICOS

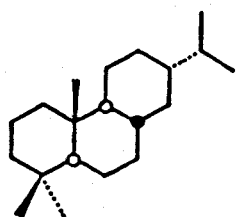
Los compuestos diterpénicos cíclicos (hidrocarburos, ácidos, alcoholes y fenoles) son constituyentes típicos de resinas de plantas superiores y se han identificado en muestras geológicas tales como resinas fósiles, suelos, turbas, carbones, pizarras y sedimentos marinos (Simoneit, 1977; Laflamme y Hites, 1978; Hagemann y Holerbach, 1980; Aquino Neto et al., 1982; Noble et al., 1985a, 1985b; Venkatesan et al., 1986; Simoneit et al., 1986).

Los ácidos diterpénicos tricíclicos son muy abundantes en las resinas de coníferas, donde presentan principalmente esqueletos de tipo abietano, pimarano y labdano, (Gough, 1964; Thomas, 1970) aunque algunos de ellos son componentes minoritarios de ciertos organismos marinos. Estos compuestos sufren reacciones de oxidación y/o reducción con la consiguiente descarboxilación, para dar derivados más aromáticos que se han empleado como marcadores de la contribución específica de coníferas. Dentro de la familia de las Araucariaceas, en el género *Agathis* los constituyentes diterpénicos de las resinas son de los tres tipos de esqueleto mencionado, mientras que son exclusivamente del tipo de labdano en el género *Araucaria* (Thomas, 1970; Norin, 1972).

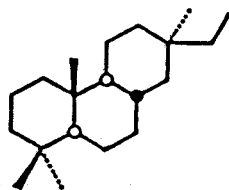
Otro grupo de diterpenos naturales abundantes en las

PRINCIPALES TIPOS DE ESQUELETOS DITERPENICOS

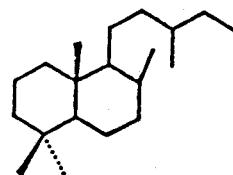
- Tricíclicos:



Abietano

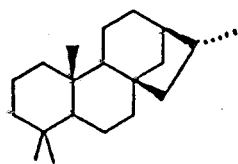


Pimarano

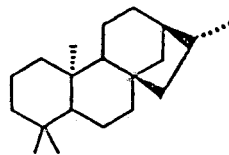


Labdano

- Tetracíclicos:



Filocladano



Kaurano

resinas de plantas superiores son los tetracíclicos, que presentan principalmente esqueleto de filocladano y kaurano (Aplin et al., 1963; Hanson, 1968; Thomas, 1969) con funcionalidad de alquenos, alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos y derivados polifuncionales más complejos. Sin embargo, dentro de la gran diversidad de diterpenoides tetracíclicos originales, solo un número limitado de los mismos sobreviven a las transformaciones diagenéticas con una preservación completa del esqueleto. Los más estables son los hidrocarburos insaturados tales como kaureno y filocladano, que se convierten en derivados saturados por reducción de sus dobles enlaces, y serían los precursores de los diterpanos tetracíclicos encontrados en los sedimentos. Así, los compuestos de tipo filocladano y kaurano, los saturados análogos del kaureno y filocladano, se han identificado frecuentemente en lignitos y turbas desde que Briggs (1937) aisló el primer y más abundante hidrocarburo diterpenoide tetracíclico, josene, en varios lignitos e idéntificado posteriormente como 16α (H)-filocladano (Serantoni et al., 1978). Recientemente, se han identificado diversos diterpanos tetracíclicos en otras muestras de turbas y carbones de bajo rango (Hagemann y Hollerback, 1980; Noble et al., 1985; Venkatesan et al., 1986).

Los diterpanos saturados están virtualmente ausentes en carbones subbituminosos o de mayor rango, ya que a medida que prospera el proceso de carbonización tiene lugar una

aromatización, y las estructuras diterpénicas se convierten consecuentemente en fenantrenos metil substituidos y otros compuestos aromáticos. Por esta razón, Hollerback (1980) propuso que los cambios en la distribución de varias clases de biomarcadores, entre los que se incluyen los diterpanos, podrían usarse como parámetros adicionales del grado de carbonización, junto a los parámetros clásicos. Un estudio detallado de Hayatsu et al. (1978) de compuestos diterpénicos y unidades aromáticas atrapadas en tres carbones de muy diverso rango (lignito, bituminosos y antracita) muestra también que la aromatización de los compuestos diterpénicos se incrementa a medida que aumenta el proceso de carbonización.

Los compuestos diterpénicos identificados en las muestras TP, LAR-A y LAR-B pertenecen a las series de esqueletos de abietano, pimarano, kaurano y filocladano. En la Tabla IV.11 se relacionan los diversos diterpenos encontrados y su abundancia en el carbón total.

En esta tabla podemos observar un mayor predominio de los compuestos diterpénicos en los lignitos que en la turba, lo que en principio es indicativo de una mayor contribución de plantas superiores resínicas, y más concretamente de coníferas, a los lignitos que a la turba. Entre los lignitos, se observa una mayor abundancia de compuestos diterpénicos en LAR-B.

Tabla IV.11.- Relación de compuestos diterpénicos identificados en las resinas de TP, LAR-A y LAR-B; abundancias en $\mu\text{g/g}$ de carbón seco y libre de cenizas.

compuesto	TP	LAR-A	LAR-B
kaur-15-eno	0.38	3.79	6.67
kaur-16-eno	0.30	2.05	2.72
16 α -filocladano	0.18	0.12	1.52
abieta-7,13-dieno	-	-	2.53
reteno	0.15	0.22	0.86
tetrahidroreteno	-	0.11	0.83
13-metilpodocarpa- 8,11,13-trieno	-	0.16	0.63
ácido dehidroabiético	0.50	0.88	0.71
ácido secodehidroabiético (2 isómeros)	0.25	-	-
ácido isopimárico	0.08	-	-

Se observa que los hidrocarburos mayoritarios en todas las muestras son los de esqueleto tetracíclico. Los kauranos y filocladanos se han encontrado en grandes cantidades en diferentes coníferas pertenecientes a las familias Podocarpaceas, Araucariaceas y Cupresaceas. Los diterpenos tetracíclicos insaturados en las tres muestras han sido identificados como kaur-15-eno y kaur-16-eno, cuyos espectros de masas y estructuras se muestran en las Figs. IV.42 y IV.43 respectivamente, y son idénticos a los publicados por Venkatesan et al., (1986) y asignados a estos mismos compuestos, identificados en una turba.

Otro compuesto diterpénico tetracíclico encontrado presenta un espectro de masas con un ión molecular a m/z 274 y un pico base a m/z 123 (Fig. IV.44), idéntico al asignado por diversos autores al 16α (H)-filocladano, el isómero más común presente en los lignitos (Briggs, 1937; Streibl et al., 1972; Serantoni et al., 1978; Noble et al., 1985). El filocladano es típico de coníferas, y particularmente de la familia de las Podocarpaceas (Hanson, 1968) por lo que la presencia del correspondiente saturado filocladano, en estas muestras es indicativo de la contribución de esta familia de plantas.

Los diterpenos insaturados identificados son particularmente abundantes en las resinas de las coníferas (Thomas, 1969) y no es sorprendente encontrar una gran

variedad de compuestos diterpénicos en resinas fósiles y en depósitos de turbas y lignitos, provenientes probablemente de una masa de material vegetal que se habría enterrado rápidamente preservándose así de la oxidación y biodegradación bajo las condiciones de formación de estos depósitos. Además, la ausencia de saturados análogos en estos sedimentos implica que no ha ocurrido la reducción diagenética de los kaurenos, lo que es consistente con un alto grado de inmadurez de la muestra (Venkatesan et al., 1986).

De los compuestos diterpénicos tricíclicos, el ácido dehidroabiético (Fig. IV.46) y su producto de diagénesis, el reteno (Fig. IV.48), son los mayoritarios en todas las muestras estudiadas. La diagénesis de los ácidos diterpénicos tricíclicos más comunes se detalla en la Fig. IV.39 (Simoneit et al., 1986). Los correspondientes ácidos abiéticos y pimáricos se aromatizan y decarboxilan principalmente. El mismo esquema es válido para los abietenos y pimarenos. En la Fig. IV.40 se muestra la ruta diagenética de los compuestos diterpénicos tetracíclicos, concretamente de los filocladanos, hasta llegar a reteno (Alexander et al., 1987). El ácido dehidroabiético es el compuesto diterpénico más común en la geosfera. Proviene de la conversión rápida de los ácidos abiéticos presentes en las resinas de las plantas superiores y es estable durante periodos de tiempo geológicos. Su presencia refleja la

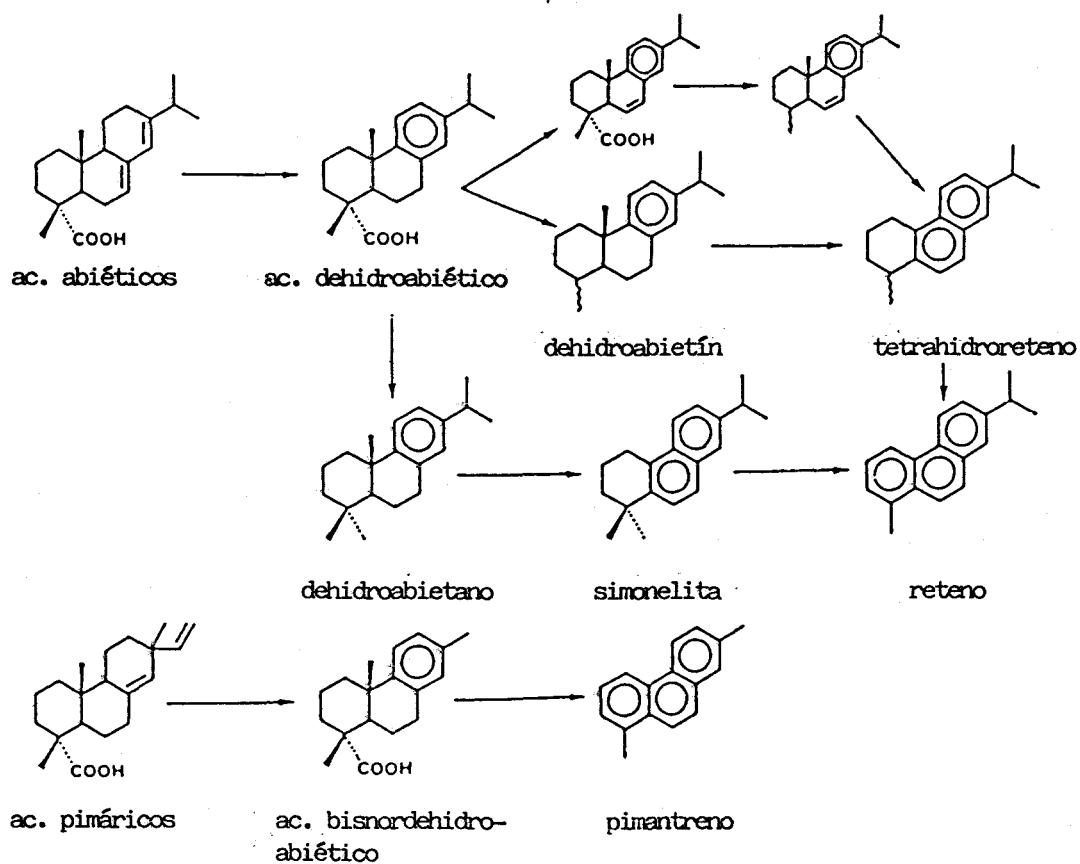


Fig. IV.39.- Esquema de diagénesis de los principales tipos de ácidos diterpénicos (Simoneit, 1986).

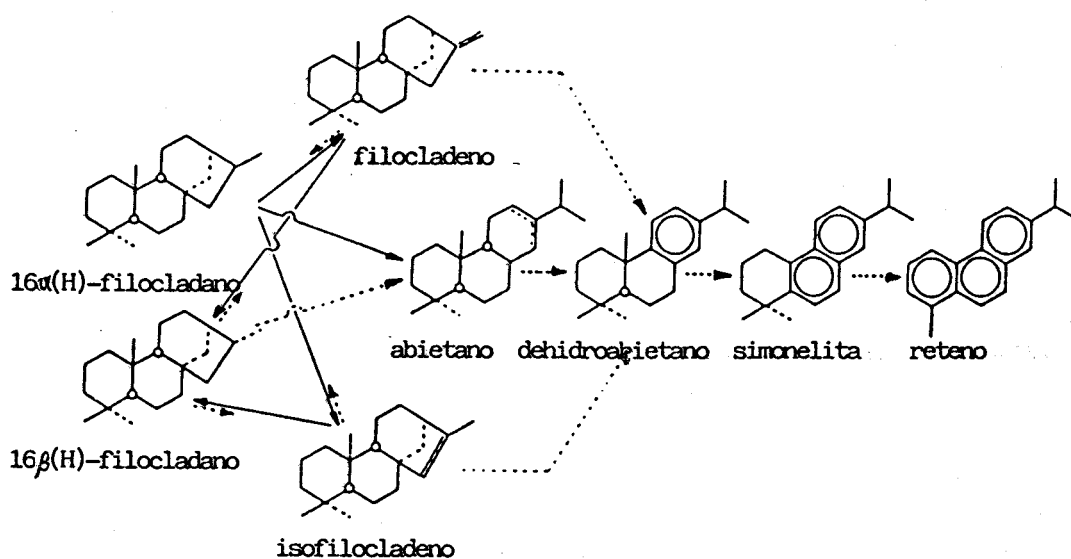


Fig. IV.40.- Esquema de diagénesis de los diterpenos tetracíclicos, concretamente de los filocladanos (Alexander et al., 1987).

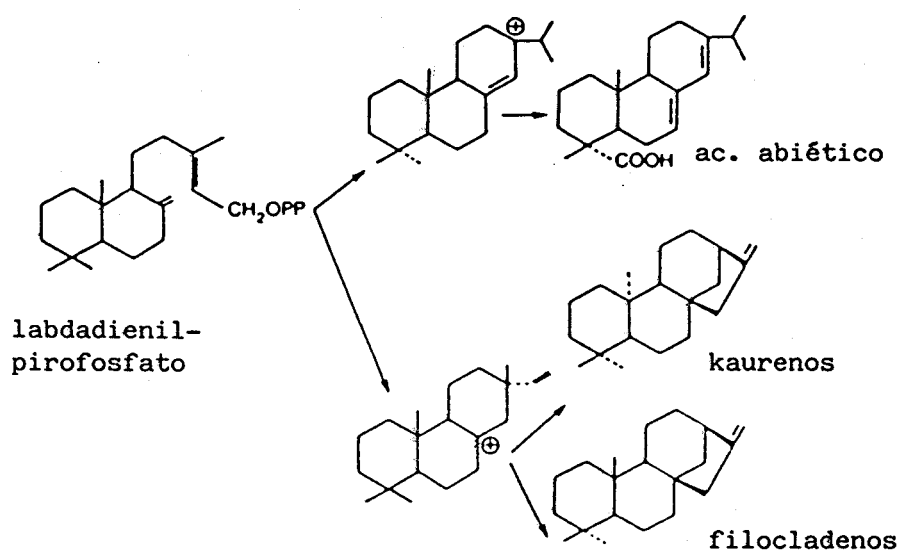


Fig. IV.41.- Ruta de formación de compuestos diterpénicos tri- y tetracíclicos a partir de un precursor común, (Venkatesan et al., 1986).

contribución de componentes de detritus de resinas terrestres en el medio sedimentario y es un buen indicador molecular de este proceso, (Simoneit, 1986).

Junto al ácido dehidroabiético, se han identificado en la turba dos compuestos con pico base a m/z 146 y un peso molecular de m/z 316, que pueden corresponder a los dos isómeros del ácido secodehidroabiético de acuerdo con las asignaciones hechas por Takeda et al. (1968) y Ekman (1979a) para compuestos con espectros de masas idénticos. Las estructuras y los espectros de masas de estos compuestos se muestran en la Fig. 50 (a,b). Otro ácido diterpénico identificado en la turba, por comparación con el publicado por Chang et al. (1971), es el ácido isopimárico (Fig. IV.47).

En la muestra LAR-A aparecen unos compuestos en cantidades trazas cuyos espectros de masas parecen corresponder a estructuras de ácidos diterpénicos, con fragmentos característicos a m/z 121, 141, 161, (Chang et al., 1971), pero que no se han identificado individualmente debido a la escasa abundancia de los picos cromatográficos. La presencia de estos ácidos en esta muestra y no en la de LAR-B se explicaría por ser una capa más reciente del yacimiento y por tanto se reflejaría mejor en ella la vegetación que dio lugar al sedimento.

En las muestras LAR-A y LAR-B, se han identificado otros hidrocarburos diterpénicos insaturados y aromáticos. Así, se ha encontrado un hidrocarburo con el mismo ión molecular que los kaurenos a m/z 272 y pico base a m/z 257, similar al publicado por Simoneit y Mazurek, (1982) para el abieta-7,13-dieno (Fig. IV.45); este compuesto sólo se encuentra en LAR-B en gran abundancia. Dos compuestos aromáticos, cuyos espectros de masas presentan un ión molecular m/z 238 y pico base a m/z 223 para uno y M^+ 242 y pico base 227 para el otro, identificados respectivamente como tetrahidroreteno (Fig. IV.49) y 13-metilpodocarpa-8,11,13-trieno (Fig. IV.51), se han encontrado únicamente en las muestras de lignitos y no en la turba. El tetrahidroreteno es un intermedio en la degradación de los diterpenos de esqueleto abietano hasta reteno, mientras que el 13-metilpodocarpa-8,11,13-trieno proviene de la aromatización de los pimaradienos, según el esquema de la Fig. IV.51.

En síntesis, se puede concluir que la presencia de los compuestos diterpénicos en estas muestras es característico de una influencia de plantas superiores, principalmente coníferas, en la formación de la turba y el lignito estudiados (Noble et al., 1985, Venkatesan et al., 1986). Igualmente podemos constatar que en la turba hay un mayor predominio de ácidos diterpénicos que en el lignito, mientras que en este último predominan los diterpenos

defuncionalizados y más aromatzados, lo que concuerda con su mayor grado evolutivo. Entre las dos muestras de lignito, LAR-B muestra una ligera menor proporción de ácidos diterpénicos y un mayor contenido en diterpenos aromatzados, lo que sugiere una ligera mayor evolución que LAR-A.

Por otra parte, la presencia conjunta de compuestos diterpénicos tricíclicos y tetracíclicos en el mismo sedimento, sugiere que ambos tipos de compuestos podrían haber tenido el mismo o similares precursores, como propusieron Venkatesan et al. (1986), para diterpenos aislados de turbas. El precursor básico sería el labdadienil pirofosfato que se forma por ciclación del geranil-geranil-pirofosfato. La eliminación del pirofosfato, seguido de ciclación y transposición, da lugar al ácido abiético (Fig. IV.41). Un esquema similar via otro producto intermedio inestable, puede conducir a una configuración enantiomérica a C-10, el cual se estabiliza por ciclación y resulta en la formación del kaureno, o a la configuración normal a C-10, resultando la formación de filocladeno.

La intervención simultánea de más de un mecanismo de formación, daría lugar a la producción de más de un compuesto. Así, los productos derivados de la diagénesis del ácido abiético, y también los kaurenos, podrían haberse originado de la misma, o similares especies de plantas

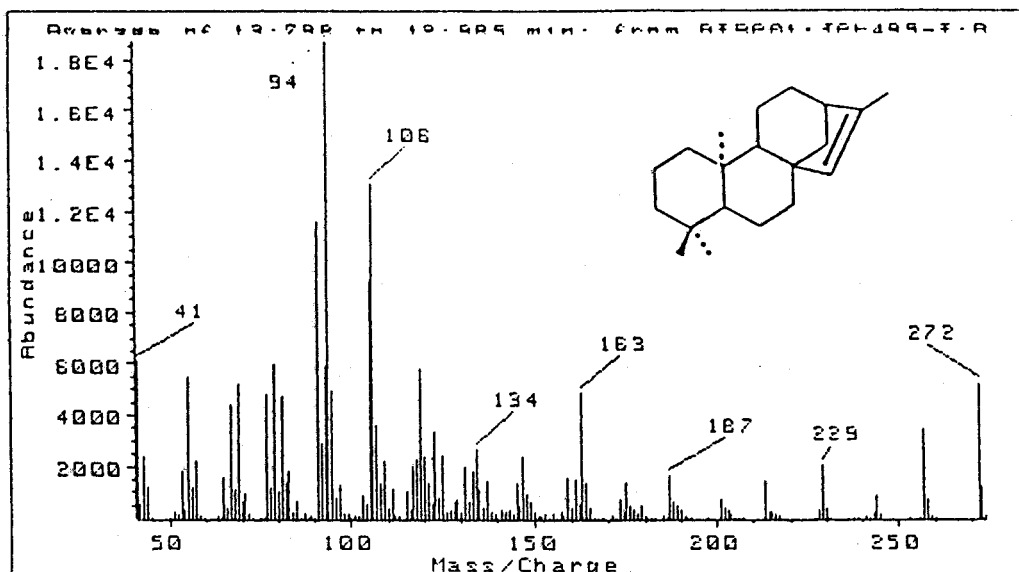


Fig. IV.42.- Espectro de masas y estructura del kaur-15-eno.

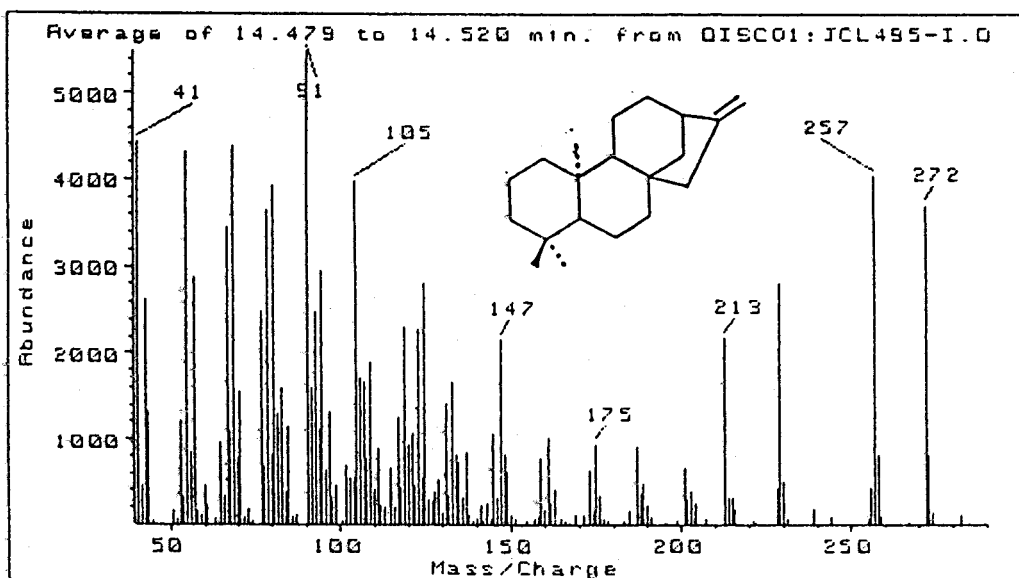


Fig. IV.43.- Espectro de masas y estructura del kaur-16-eno.

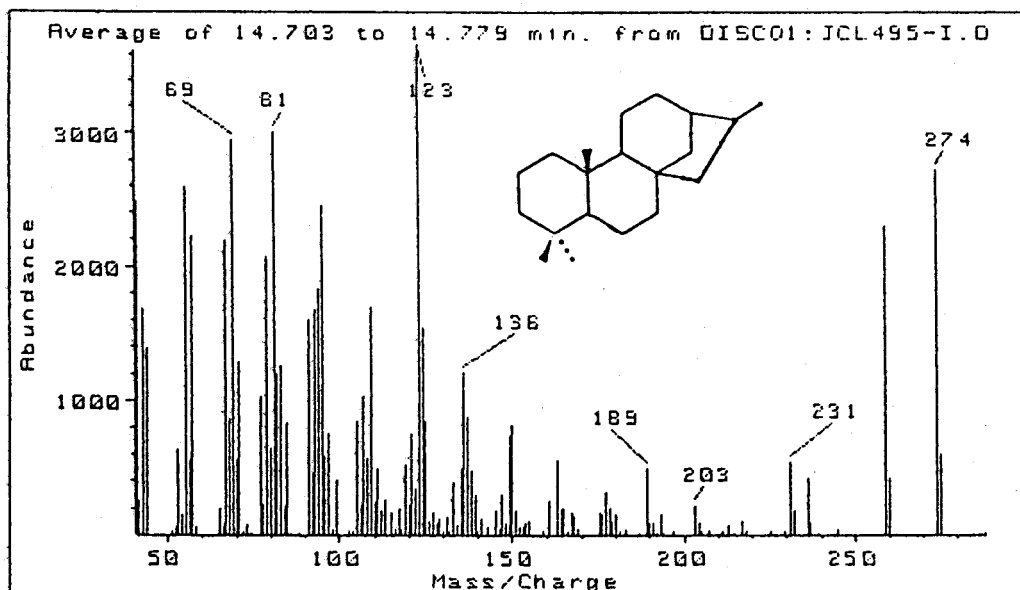


Fig. IV.44.- Espectro de masas y estructura del 16 α (H)-filocladano.

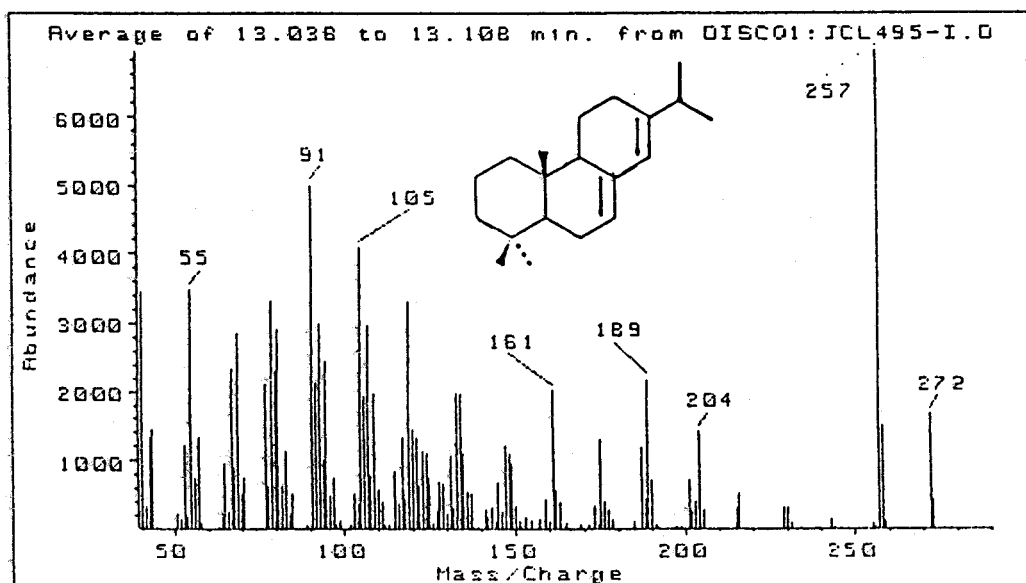


Fig. IV.45.- Espectro de masas y estructura del abieta-7-13-dieno.

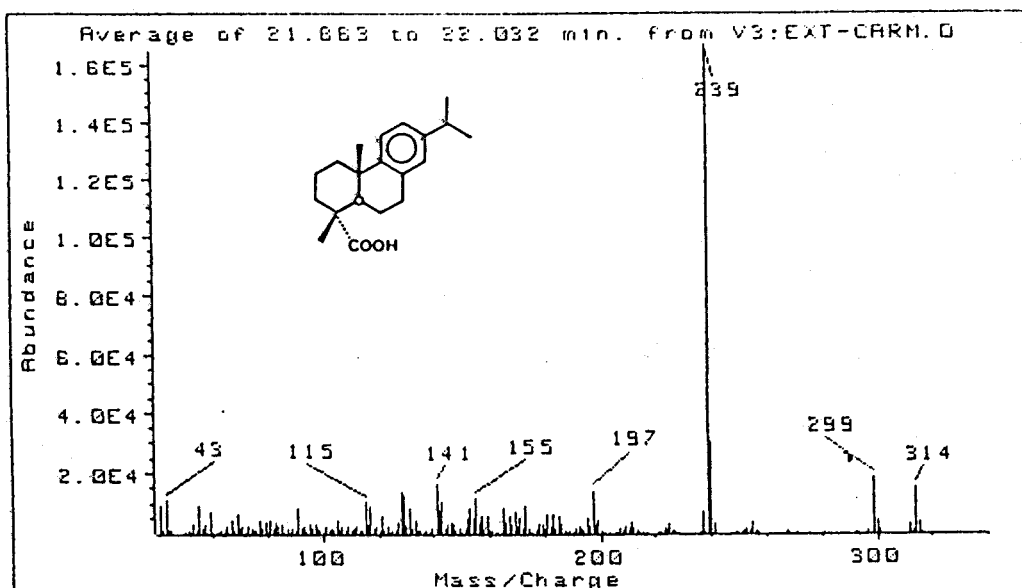


Fig. IV.46.- Espectro de masas y estructura del ácido dehidroabiético (metilado).

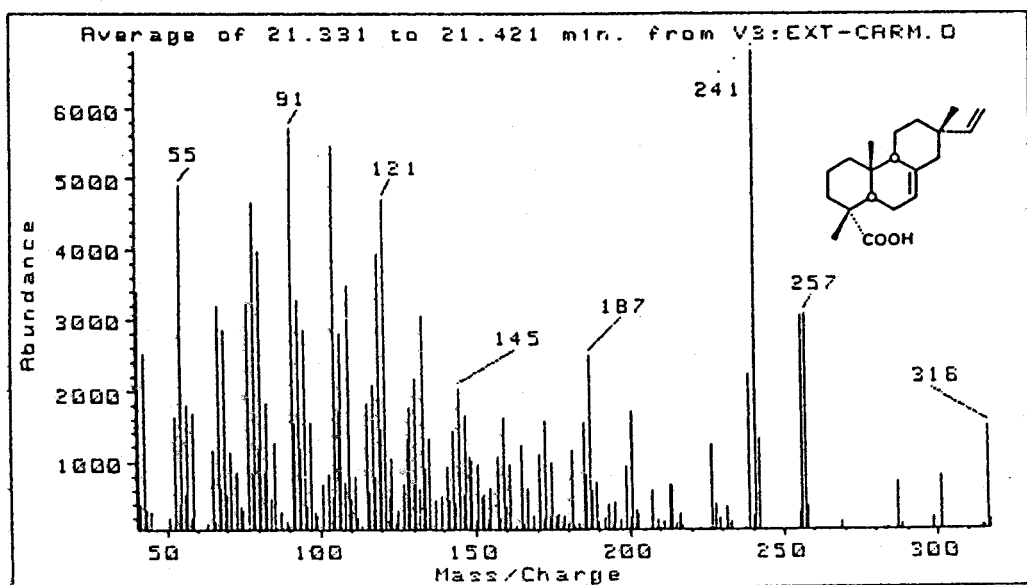


Fig. IV.47.- Espectro de masas y estructura del ácido isopimárico (metilado).

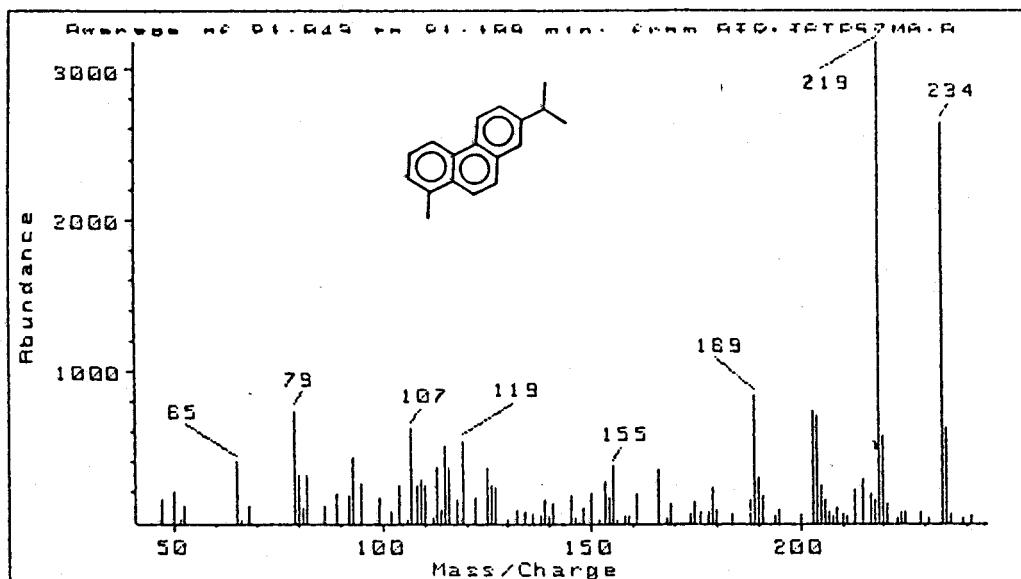


Fig. IV.48.- Espectro de masas y estructura del reteno.

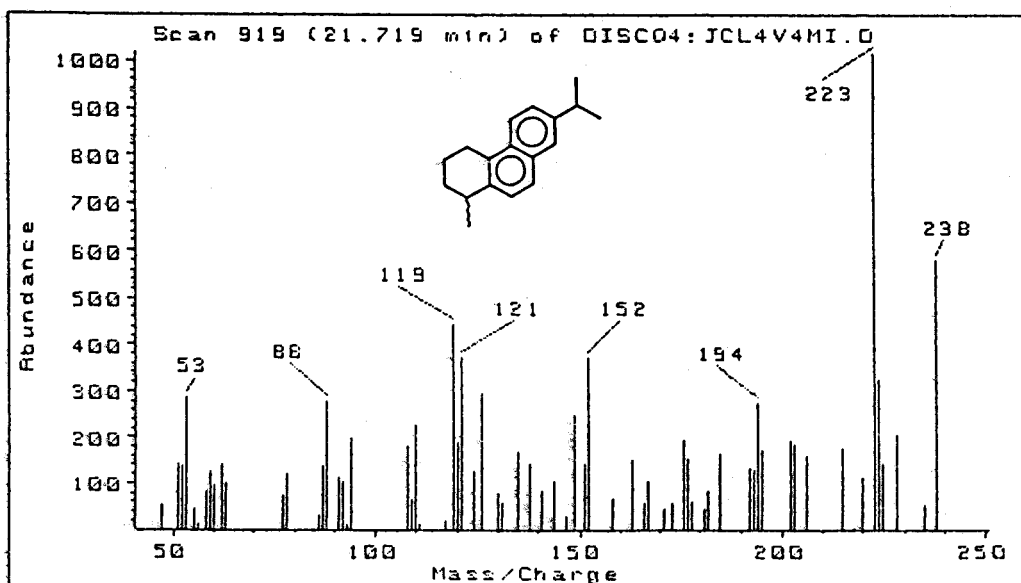


Fig. IV.49.- Espectro de masas y estructura del tetrahidroreteno.

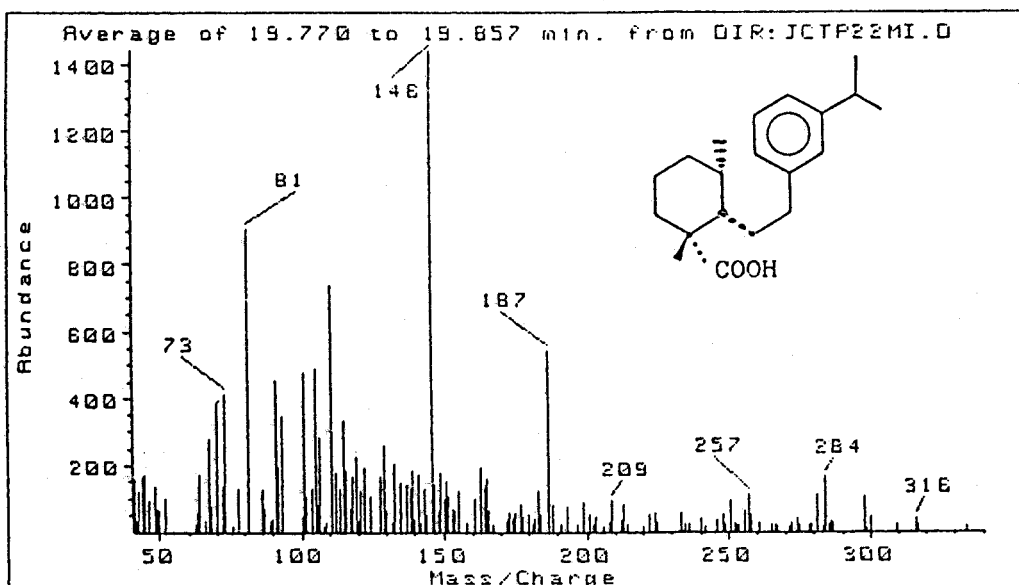


Fig. IV.50(a).- Espectro de masas y estructura del ácido 2S-seco-dehidroabiético, (metilado).

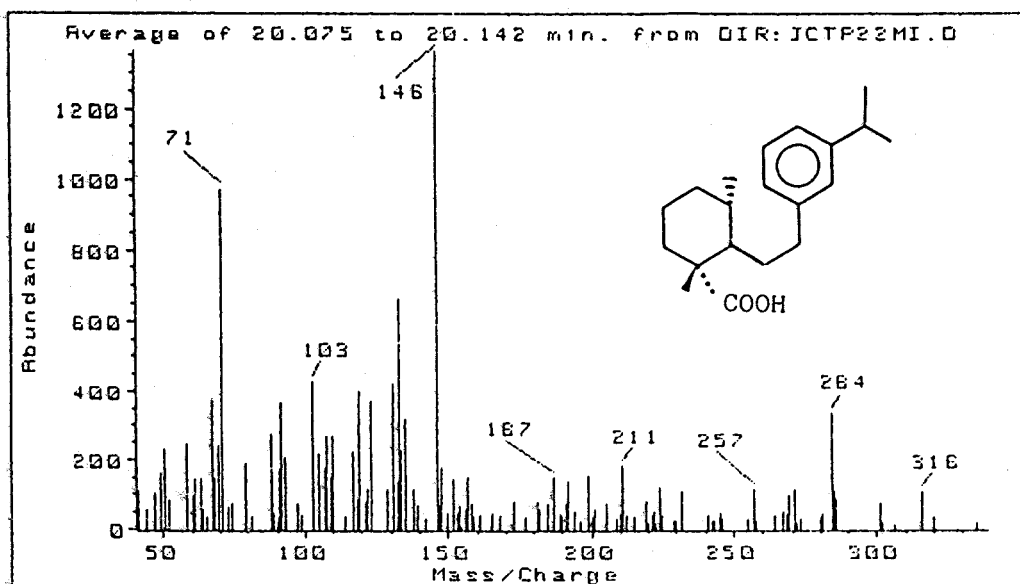


Fig. IV.50(b).- Espectro de masas y estructura del ácido 2R-seco-dehidroabiético, (metilado).

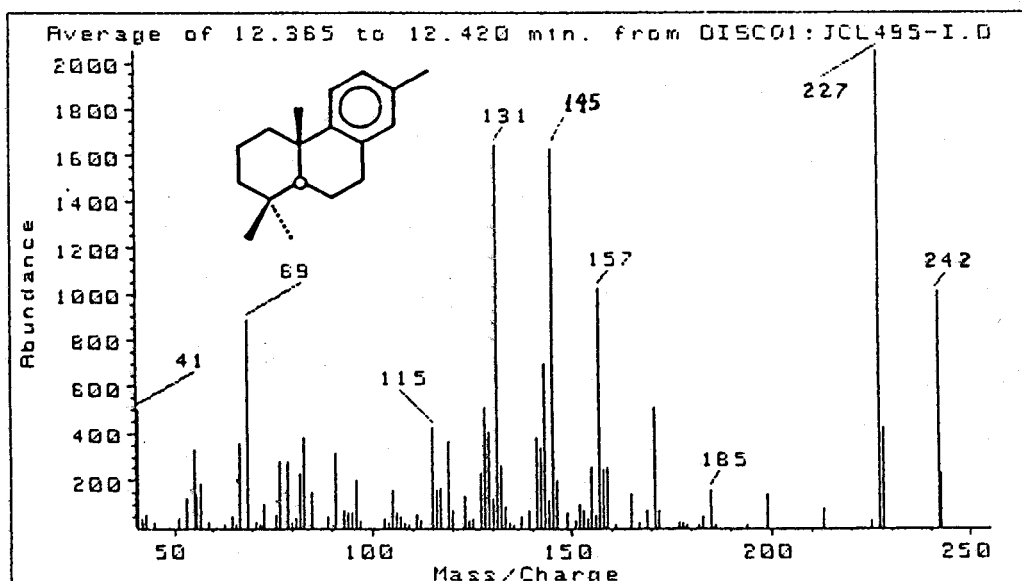
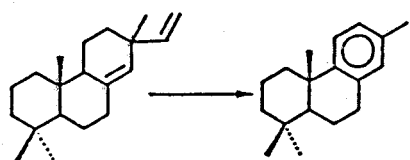


Fig. IV.51.- Espectro de masas y estructura del 13-metilpodocarpa-8,11,13-trieno.

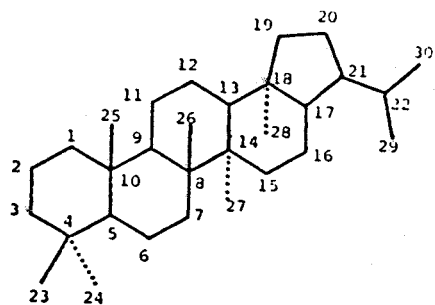
(Venkatesan et al., 1986), aunque no puede excluirse un origen múltiple de diversas plantas.

IV.2.2.8.- COMPUESTOS TRITERPENICOS

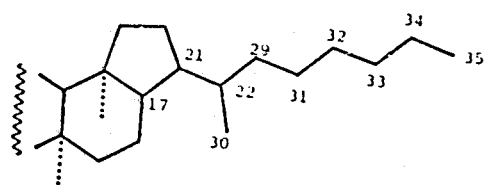
Los compuestos triterpénicos existentes en la naturaleza presentan alrededor de 30 tipos de esqueletos diferentes. Derivados de estos productos naturales se han identificado en turbas, carbones y otros medios sedimentarios donde la materia orgánica deriva principalmente de un origen terrestre, (Allan et al., 1977; van Dorsselaer et al., 1977; Ourisson et al., 1979; Philp y Saxby, 1980; Venkatesan et al., 1986; Dobson et al., 1988).

Una clase de triterpenos de particular interés son los de esqueleto hopano (Fig. IV.52). En los carbones se han identificado tanto hopanos con menos de 30 átomos de carbono, derivados de precursores potenciales existentes en helechos, líquenes y otras plantas, como hopanos extendidos de más de 30 átomos de carbono, que parecen derivar en su totalidad de organismos procarióticos (especialmente bacterias) (DeRosa et al., 1971; Rohmer, 1975; van Dorsselaer et al., 1977; Orisson et al., 1979; Chaffee, 1981; Dobson et al., 1988).

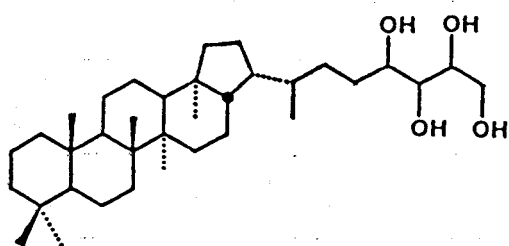
Dos precursores comunmente aceptados para estos hidrocarburos son el diplopteno (Fig. IV.52), presente en



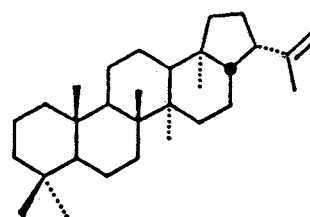
Esqueleto general de hopanos



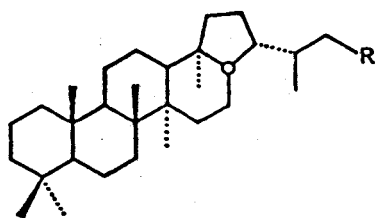
Hopanos extendidos



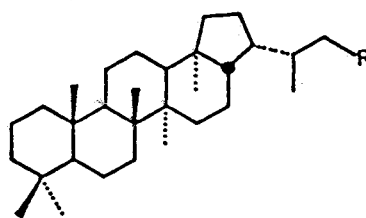
C₃₅-tetrahidroxihopano



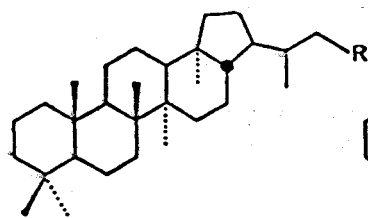
Diplopteno



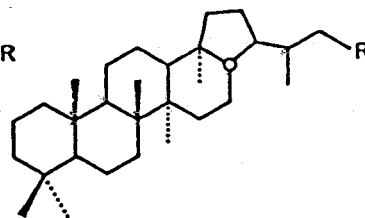
17 α (H), 21 β (H)-hopanos



17 β (H), 21 β (H)-hopanos



17 β (H), 21 α (H)-moretanos



17 α (H), 21 α (H)-moretanos

Fig. IV.52.-

algunos organismos contemporaneos y el C_{35} -tetrahidroxihopano (Fig. IV.52), identificado en microorganismos y sedimentos recientes.

Los precursores de origen biológico tienen la estequiometría $17\beta,21\beta$ (Fig. IV.52), que es la configuración termodinámicamente menos estable (Ensminger et al., 1974; Dastillung y Albrecht, 1976). A lo largo del proceso de maduración de la materia orgánica tiene lugar una defuncionalización y formación de hopanos saturados con la configuración $17\alpha,21\beta$ (Fig. IV.52), termodinámicamente más estable que es la que presentan los hopanos de la mayoría de los petroleos y sedimentos maduros. Al mismo tiempo, también ocurre la formación de otra serie de hopanos análogos, conocidos como moretanos, con la configuración $17\beta,21\alpha$ (Fig. IV.52). La serie de $17\alpha,21\alpha$ -moretano (Fig. IV.52) no se ha encontrado en muestras geológicas, lo que se ha confirmado por comparación con patrones de esta estequiometría sintetizados en laboratorio (Wardroper et al., 1977). De la serie 17β -hopano solo se encuentra un solo estereoisómero a C-22 con la configuración 22R (Rohmer et al., 1980), característica de un origen microbiano. En cuanto a los homólogos extendidos (mayores de C_{30}), que en los precursores biológicos presentan la configuración 22R, se forman mezclas de los epímeros 22S y 22R al aumentar la maduración, que alcanza en el equilibrio la razón aproximada 60:40 (22S:22R) (Dastillung y Albrecht, 1976;

Allan et al., 1977; van Dorsselaer et al., 1977; Seifert y Moldowan, 1980).

Gallegos (1975) examinó también la serie de hopanos producidos en la pirólisis de carbones, demostrando que la razón de los isómeros 17β respecto a los 17α decrecía con la madurez de éstos.

Otros compuestos triterpénicos identificados en carbones son miembros de las familias de lupano, oleanano, ursano, friedalano y fernano (Fig. IV.53) (Chaffee, 1981; Hollerbach, 1980). La presencia de estas estructuras moleculares, aunque extremadamente improbable, es indicativa de una contribución específica de angiospermas dicotiledonias, y por tanto solo han podido encontrarse en carbones formados después del desarrollo evolutivo de las angiospermas (aproximadamente en el Terciario) (Simoneit, 1986).

En las resinas de las muestras TP, LAR-A y LAR-B se detectaron fácilmente los hopanos saturados mediante GC/MS y SIM. Los espectros de masas de estos compuestos presentan dos fragmentos mayoritarios a m/z 191 y m/z 148 + R, que se forman según la rotura que se presenta en la Fig. IV.53(b). El fragmento a m/z 191 se forma por la rotura de los anillos A y B de la molécula (ver estructura). El segundo fragmento a m/z 148+R se basa en los anillos D y E y su masa dependerá

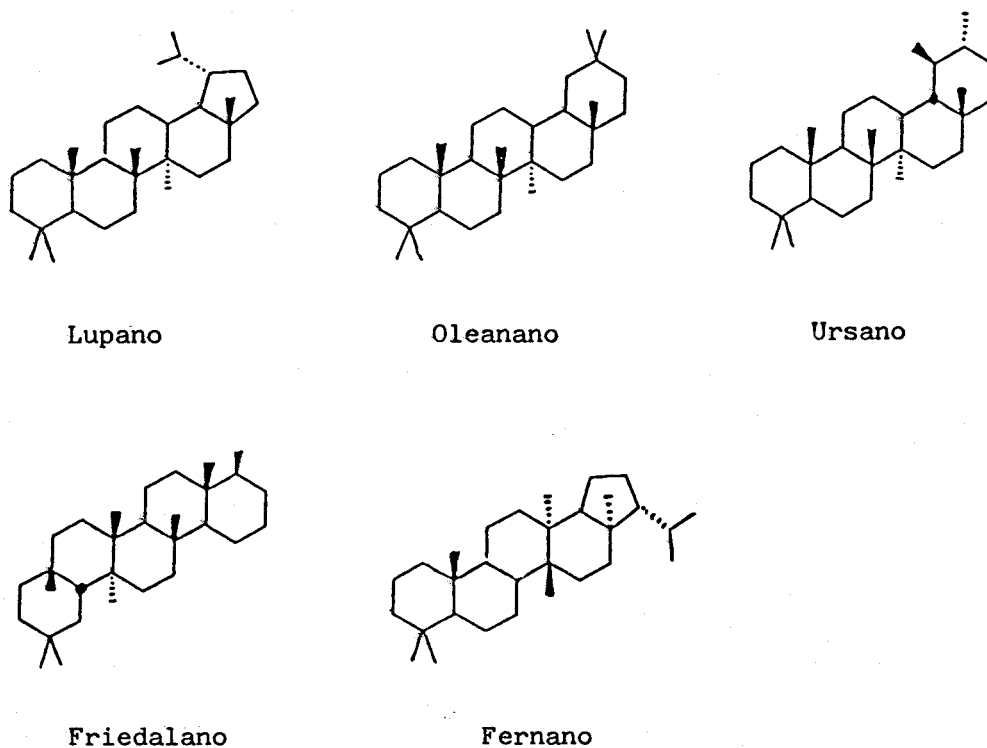


Fig. IV.53.- Estructuras de compuestos triterpénicos.

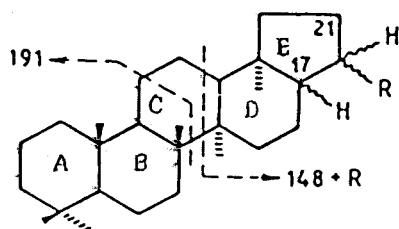


Fig. IV.53(b).- Esquema de la rotura de los hopanos por MS.

de los sustituyentes de la cadena R (Philp y Gilbert, 1986).

La determinación de la estequiometría en las posiciones C-17 y C-21 en la molécula original se basó en las abundancias relativas de estos dos fragmentos mayoritarios (Vitorovic y Saban, 1983; Philp, 1985). Así, para los isómeros de configuración $17\beta, 21\beta$, el fragmento m/z 148+R es mayor que m/z 191, mientras que para los isómeros $17\beta, 21\alpha$, el fragmento m/z 148+R es ligeramente más abundante que el ion m/z 191, y para los isómeros de configuración $17\alpha, 21\beta$ el ion m/z 148+R es menor que el ion m/z 191. En la Fig. IV.54 (a,b) se muestran los espectros de masas de los isómeros $17\alpha(H), 21\beta(H)$ y $17\beta(H), 21\beta(H)$ del norhopano.

La distribución de los hopanos se analizó, por tanto, mediante monitorización del ion m/z 191. En la Fig. IV.55 se muestran los cromatogramas de SIM del ion m/z 191. Los números correspondientes a la identificación de cada pico cromatográfico se detallan en la Tabla IV.12, junto con su concentración en la muestra total.

Las distribuciones de los hopanos en TP y LAR-B son parecidas y destacan en ellas la serie de los $17\beta, 21\beta$ -hopanos desde C_{27} a C_{30} , con excepción del homólogo C_{28} (picos nº 4, 9 y 11 en los cromatogramas) y los $17\beta, 21\beta$ -hopanos extendidos C_{31} y C_{32} , con un único diastereoisómero en posición C-22, posiblemente el biológico

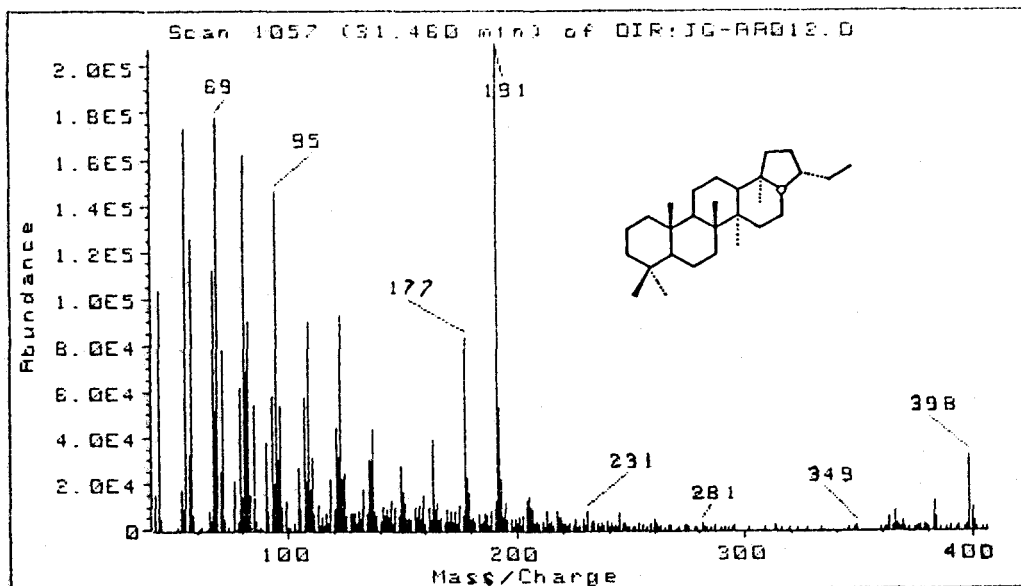


Fig. IV.54.- Espectro de masas y estructura del 17 α (H),21 β (H)-norhopano (C₂₉).

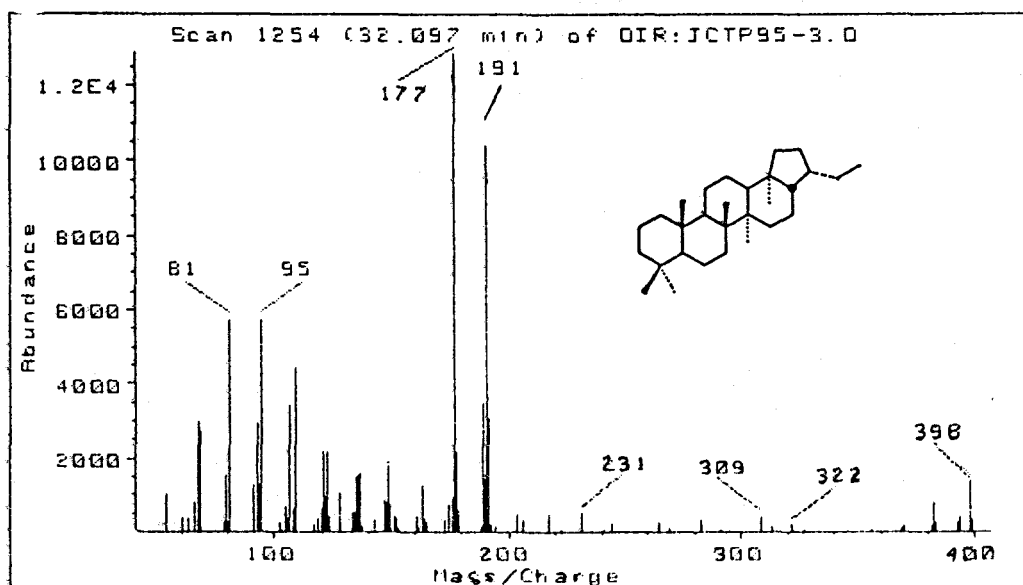


Fig. IV.54(b).- Espectro de masas y estructura del 17 β (H),21 β (H)-norhopano (C₂₉).

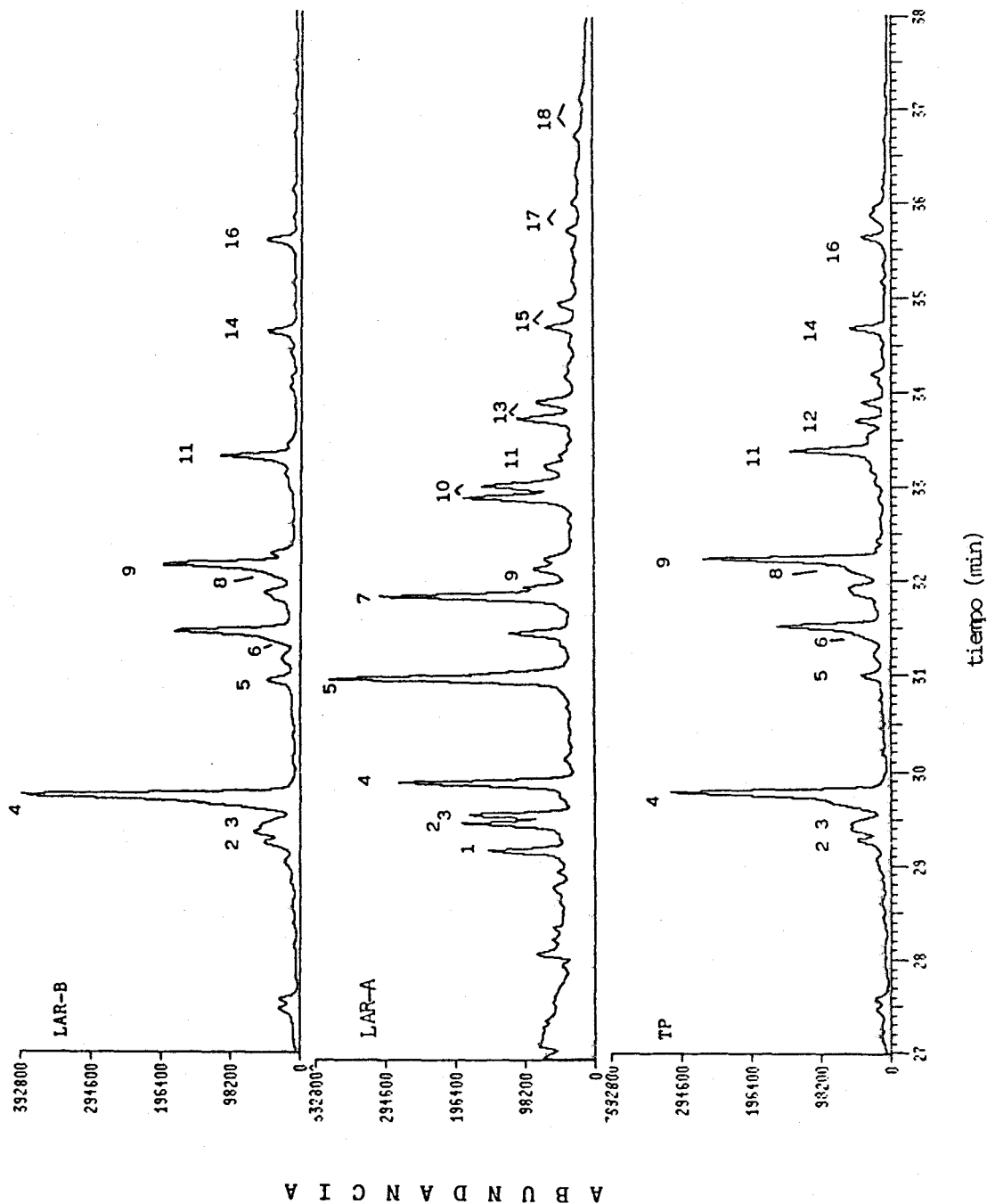


Fig. IV.55.- Cromatogramas reconstruidos del ion m/z 191 de la fracción de la placa de R_f 0.9-1.0 de las resinas de las muestras estudiadas, mostrando la distribución de los hopanos.

Tabla IV.12. Relación y cuantificación de los hopanos identificados en las resinas de TP, LAR-A y LAR-B (*)

nº	compuesto	TP	LAR-A	LAR-B
1	18 α (H)-trisinorhopano	-	69	-
2	trisinorhop-17(21)-eno	9	88	6
3	17 α (H)-trisinorhopano	20	65	14
4	17 β (H)-trisinorhopano	80	140	165
5	17 α (H),21 β (H)-norhopano	6	240	15
6	hop-17(21)-eno	27	-	13
7	17 α (H),21 β (H)-hopano	-	186	-
8	C ₃₀ hopeno	25	-	10
9	17 β (H),21 β (H)-norhopano	52	40	87
10	17 α (H),21 β (H),homohopanos (22R + 22S)	-	170	-
11	17 β (H),21 β (H)-hopano	31	34	42
12	hop-22(29)-eno (diplopteno)	8	-	-
13	17 α (H),21 β (H)-bishomohopanos (22R + 22S)	-	76	-
14	17 β (H),21 β (H)-homohopano	9	-	23
15	17 α (H),21 β (H)-trishomohopanos	-	39	-
16	17 β (H),21 β (H)-bishomohopano (22R)	7	-	22
17	17 α (H),21 β (H)-tetrakishomohopanos (22R + 22S)	-	16	-
18	17 α (H),21 α (H)-pentakishomohopanos (22R + 22S)	-	6	-

(*) ng/g de carbón seco y libre de cenizas

22R, (picos n- 14 y 16). En ambas muestras aparece también el $17\alpha,21\beta$ -norhopano (C_{29}) (pico nº 5) en menor cantidad. El lignito LAR-A presenta una distribución muy distinta de la del LAR-B y TP, con un gran predominio de los hopanos de estequiometría $17\alpha,21\beta$, presentándose los dos epímeros a C-22 (22S y 22R) para los homólogos superiores. Esta distribución, características de muestras más evolucionadas, indica una madurez anómala de LAR-A respecto de LAR-B, lo que parece estar en contradicción con las distribuciones de otras series homólogas y otros marcadores biológicos que indican que se trata de una muestra relativamente reciente y en una etapa baja de diagénesis.

En las tres muestras se encontraron también hopanos insaturados (Fig. IV.56). En LAR-A se identificó únicamente el trisnorhop-17(21)-eno, mientras que en LAR-B y TP se detectaron, junto con éste, otros hopanos insaturados de $C_{30:1}$. Junto con el $17\beta,21\beta$ -norhopano se detectó un hopano insaturado $C_{30:1}$, que, en proporción con los hopanos saturados, es más abundante en TP que en LAR-B. Su estructura no ha podido establecerse con seguridad por falta de patrones adecuados. Se identificó otro hopano insaturado, caracterizado por el fragmento típico a m/z 367 y asignado tentativamente al hop-17(21)-eno. En la muestra TP es más abundante que en LAR-B. Además, en la turba aparece el diplopteno (hop-22(29)-eno), que no se ha identificado en el lignito LAR-B.

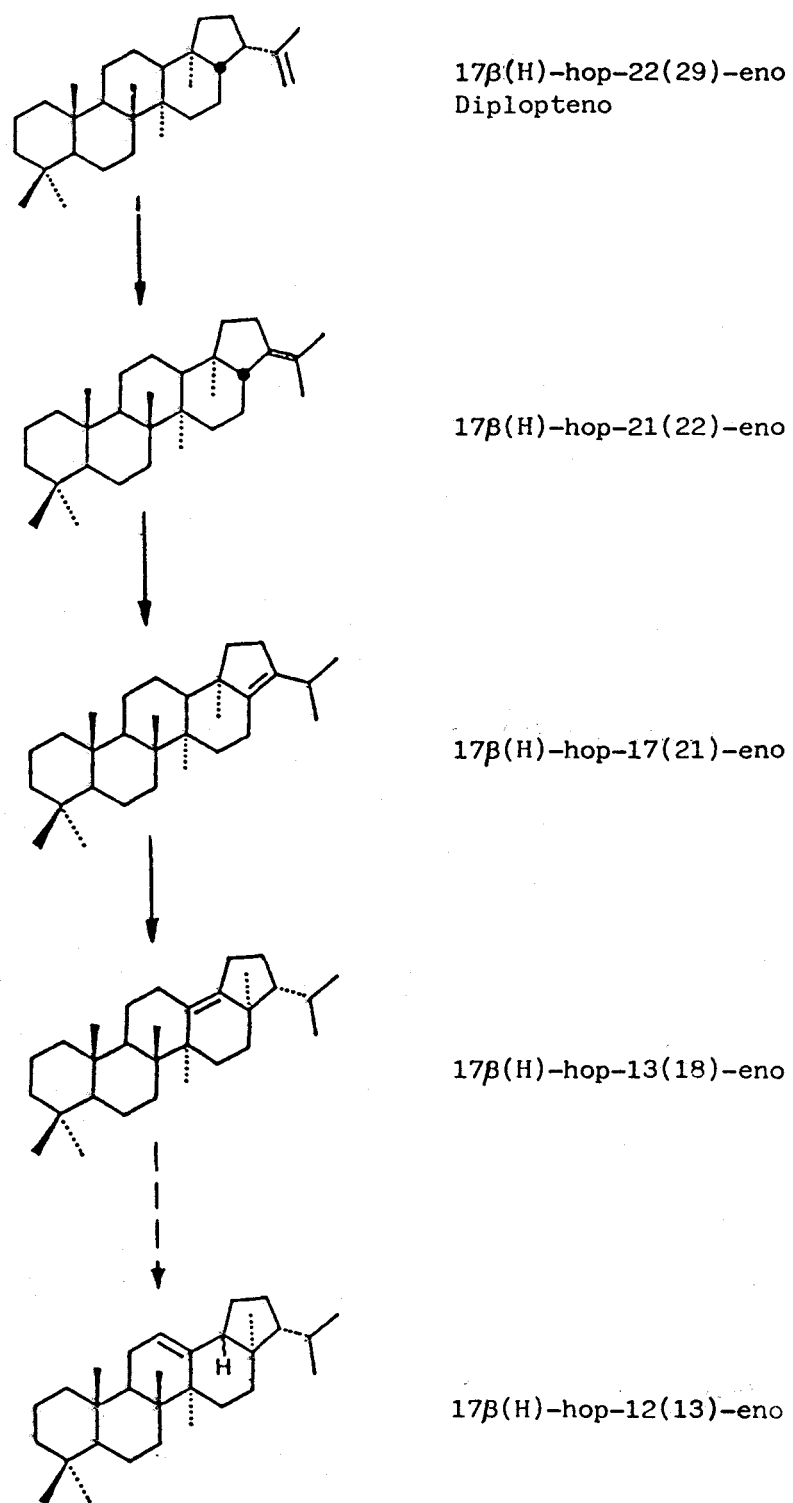


Fig. IV.56.- Estructuras y diagénesis de los hopanos insaturados.

El principal origen de los hopenos, especialmente diplopteno, en muestras sedimentarias, es la actividad bacteriana. Los diversos hopenos están interrelacionados como productos diagenéticos del diplopteno, el cual se convierte en el hop-21(22)-eno y después en el hop-17(21)-eno y bajo condiciones más rigurosas en isohop-13(18)-eno y posiblemente en neohop-12(13)-enos (Simoneit, 1986) según el esquema de la Fig. IV.56. El diplopteno se encuentra fundamentalmente en organismos vivos y muestras ambientales muy recientes y sus productos diagenéticos se encuentran solo en sedimentos recientes.

La presencia en las muestras TP y LAR-B de la serie de hopanos de estequiometría 17 β (H), 21 β (H) es característica de una actividad microbiana reciente (DeRosa et al., 1971; Cardoso et al., 1976; Ourisson et al., 1979; Rohmer, 1980) e indica que ambos depósitos han sufrido una historia térmica suave durante la deposición y el enterramiento (Ensminger et al., 1975; Dastillung y Albrecht, 1976; Simoneit y Kaplan, 1980). La distribución anómala del lignito LAR-A puede deberse a la acidez de los materiales arcillosos presentes en la misma que provoca isomerizaciones en la configuración de las moléculas de hopanos (Van Dorsselaer et al., 1977), descartándose una contaminación por hidrocarburos de muestras más evolucionadas, como son los aceites minerales, petroleos, etc (Simoneit y Kaplan, 1980). La presencia en la turba de hopanos insaturados, considerados normalmente como

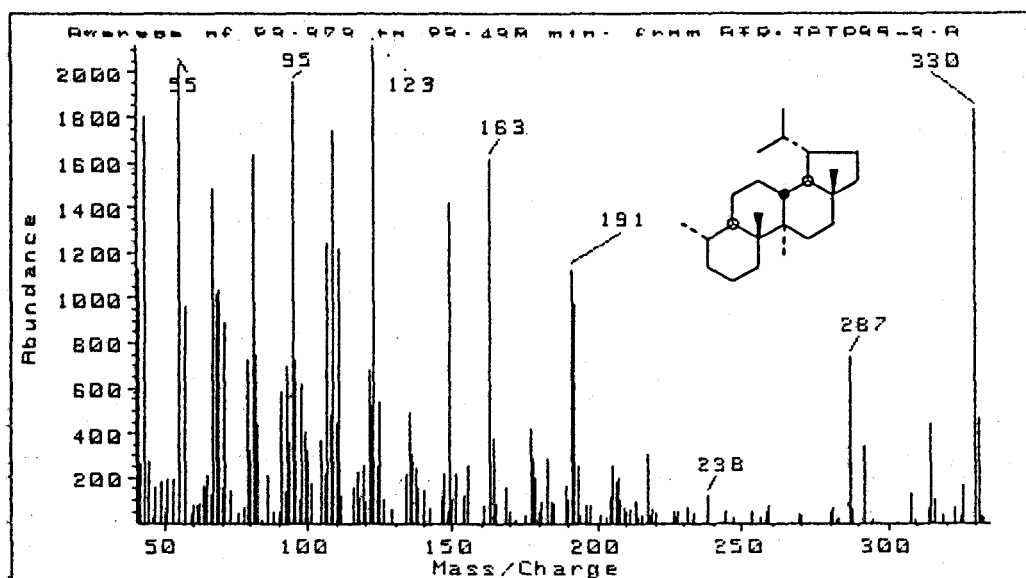


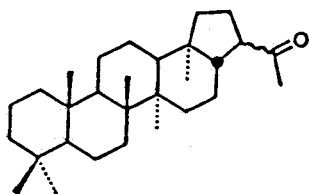
Fig. IV.57.- Espectro de masas asignado tentativamente al De-A- lupano.

precursores de los hopanos saturados en los sedimentos, demuestra que la actividad microbiana ha sido más reciente que en el lignito, confirmándose que se trata de un depósito menos evolucionado y en una etapa de diagénesis inferior a la de este.

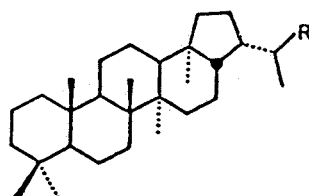
En la muestra de turba se ha identificado un compuesto que presenta el espectro de masas mostrado en la Fig. IV.57, y que podría corresponder a un triterpano tetracíclico de 24 átomos de carbono y con la estructura detallada en la misma figura. Este triterpano tetracíclico, De-A-lupano, conserva parte de un esqueleto de tipo lupano, y parece un producto de degradación de la lupan-3-ona (Corbet et al., 1980).

Cetonas triterpénicas

En la fracción de la placa de Rf 0.7-0.9 se han encontrado una serie de cetonas triterpénicas desde C₂₇ a C₃₃, con la ausencia de los homólogos C₂₈ y C₃₀. Los espectros de masas de estos compuestos presentan también un pico base característico a m/z 191, por lo que para su identificación se monitorizó éste ión. En la Fig. IV.59 (a) se muestra el espectro de la trisnorhopan-21-ona. De las muestras de lignito, sólo en la LAR-B se ha identificado la serie de cetonas triterpénicas en concentración relativamente alta, y cuya distribución se muestra en el cromatograma reconstruido del ión m/z 191 de la Fig. IV.59 (b).



17β-29-norhopan-22-ona
(adiantona)



17β-homohopan-29-ona, R= COCH₃

17β-bishomohopan-31-ona, R= CH₂COCH₃

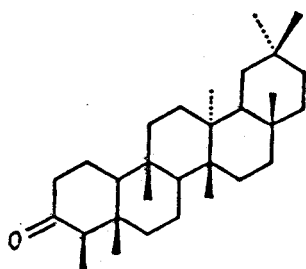
17β-trishomohopan-32-ona, R= C₂H₅COCH₃

17β-tetrakishomohopan-33-ona, R= C₃H₅COCH₃

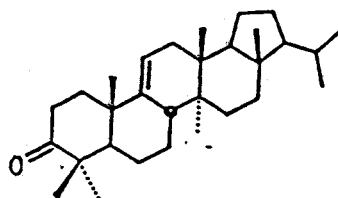
17β-pentakishomohopan-34-ona, R= C₄H₉COCH₃

17β-homohopan-31-ona, R= CH₂CHO

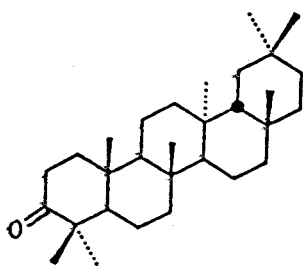
17β-bishomohopan-32-ona, R= C₂H₅CHO



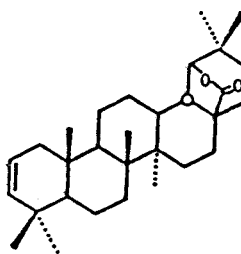
Friedelín



Arborinona



Taraxerona



Oxialobetulin-2-eno

Fig. IV.58.- Estructura de cetonas y aldehidos triterpénicos.

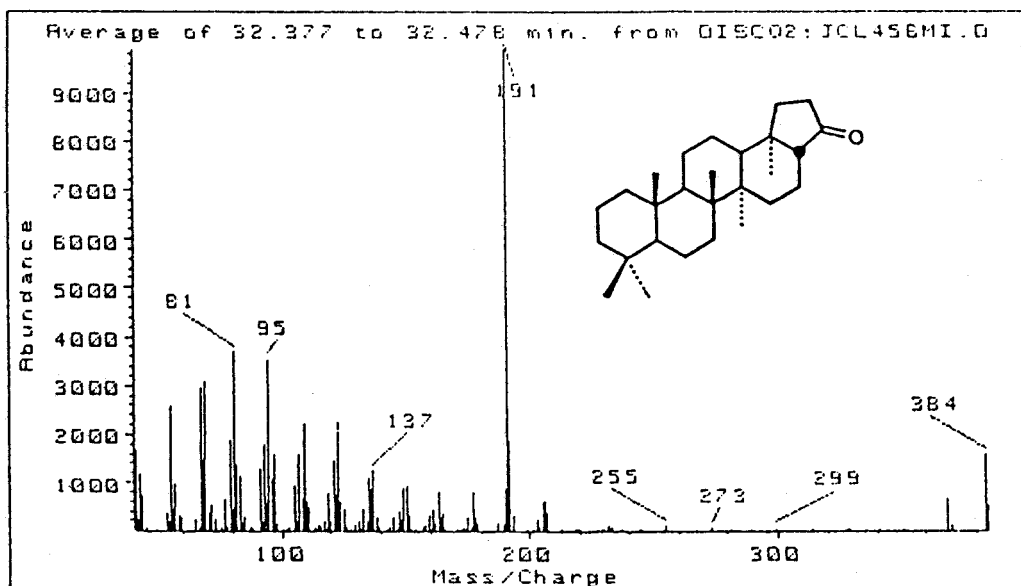


Fig. IV.59(a).- Espectro de masas y estructura de la trisnorhopan-21-ona.

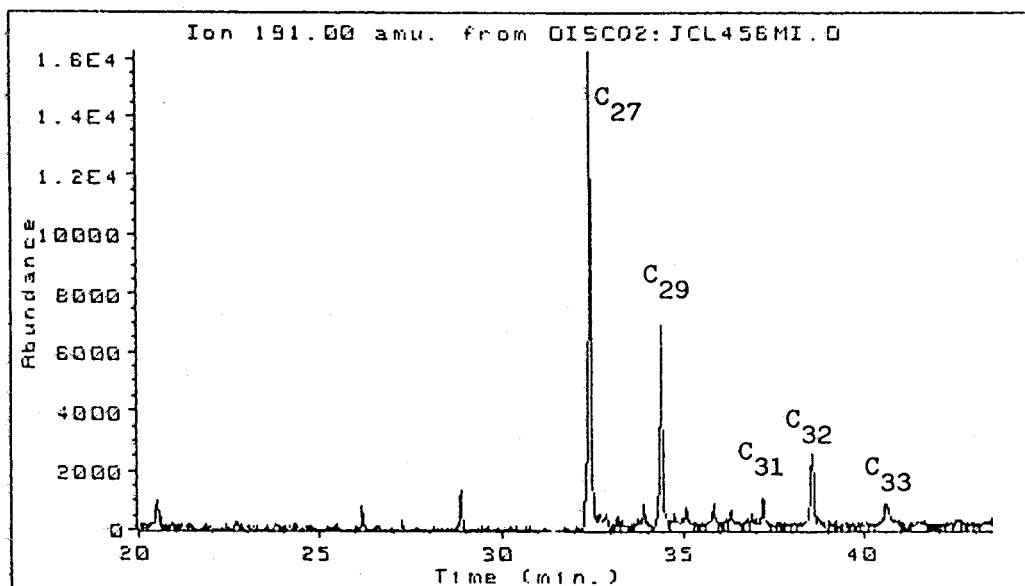


Fig. IV.59(b).- Cromatograma reconstruido del ion m/z 191 de la fracción de la placa de Rf 0.7-0.9 de las resinas de LAR-B.

En las muestras TP y LAR-A se han identificado en cantidades trazas, posiblemente por estar diluidas en la fracción cetónica. En las resinas de LAR-B se presenta un máximo para la cetona C₂₇, seguida de la C₂₉. Igual ocurre en las resinas de TP, mientras que en LAR-A hay un predominio de C₂₉. Las hopanonas derivan de los bacteriopolioles por alteraciones diagenéticas o microbianas (Ourisson et al., 1979) lo que vuelve a reflejar la actividad microbiana en el sedimento.

Aldehidos y cetonas triterpénicas no se han identificado frecuentemente en muestras geológicas. Las principales han sido las cetonas y aldehidos con esqueleto hopano (Fig. IV.58) (Dastillung et al., 1980). Las cetonas hopanoides se han encontrado normalmente desde 17 β (H)-29-norhopan-22-ona (adiantona, C₂₉) hasta 17 β (H)-pentakishomohopan-34-ona (C₃₅), y los aldehidos encontrados son fundamentalmente 17 β (H)-homohopan-31-ona (C₃₁) y 17 β (H)-bishomohopan-32-ona (C₃₂). De la serie 17 α , sólo se ha encontrado en la geosfera la 17 α (H)-trisorhopan-21-ona (Arpino, 1973; Simoneit, 1974; Dastillung et al., 1980). Otras triterpenonas, provenientes probablemente de plantas superiores, se han encontrado también en varios sedimentos, normalmente junto a las hopanonas. Friedelin, arborinona y taraxerona (Fig. IV.58) se han descrito en muestras geológicas (Jarolim et al., 1961, 1963; Mattern et al., 1970) y la oxialobetulin-2-eno

(Fig. IV.58) se ha identificado en destilados de petroleos, siendo todos indicadores de la influencia de plantas superiores.

IV.2.2.9.- HIDROCARBUROS POLICICLICOS AROMATICOS

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) se han identificado en una gran variedad de muestras de carbón de diverso tipo y rango (Hayatsu et al., 1978; Chang et al., 1988; Püttman et al., 1988). En concreto, en carbones de bajo rango, los hidrocarburos aromáticos aislados provienen probablemente de transformaciones químicas y/o microbiológicas de precursores terpénicos de plantas superiores (Caffee et al., 1986) que pueden ocurrir muy pronto en el ciclo turbidificación/carbonización, ya que muchos de estos compuestos se han encontrado en sedimentos muy recientes (Laflamme y Hites, 1979; Wakeham et al., 1980).

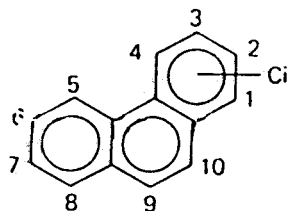
Los PAH se identificaron principalmente en la fracción de las resinas de Rf 0.4-0.6, y su relación y concentración se detalla en la Tabla IV.13. En la Fig. IV.60 se muestran los principales tipos de estructuras aromáticas identificadas. Estos compuestos se identificaron facilmente por espectrometría de masas debido a que presentan un ion molecular muy intenso. En el caso de isómeros, la identificación individual se realizó por coinyección con

Tabla IV.13.- Compuestos policíclicos aromáticos identificados en las resinas de las muestras TP, LAR-A y LAR-B (*)

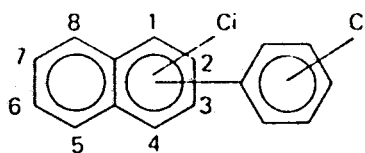
Compuesto	TP	LAR-A	LAR-B
Fenantreno	0.90	0.50	0.70
C1-Fenantrenos	0.60	0.65	2.25
C2-Fenantrenos	0.09	0.25	0.55
C3-Fenantrenos	0.01	0.12	0.65
C4-Fenantrenos (**)	0.15	0.35	1.65
C2-Bifenilos	-	-	0.20
Fenilnaftalenos	-	-	1.10
C1-Fenilnaftalenos	-	-	4.50
C2-Fenilnaftalenos	-	-	0.25
C1-Fluorenos	-	-	0.15
Pireno	0.45	0.22	0.30
Fluoranteno	0.32	0.12	0.80
C1-Pirenos	0.17	-	1.50
C1-Fluorantenos			
Benzofluorenos			
C2-Pirenos	-	-	0.13
C2-Fluorantenos			
C1-Benzofluorenos			
Criseno	-	-	0.12
Benzoantraceno			
Benzofenantreno			
Perileno	-	0.90	0.20
Quinonas			
Benzo(de)antracén-7-ona	0.07	0.09	0.17
Benzo(a)antracén-7,12-diona	-	0.11	-
Tioxantenona	-	-	0.12
Azufrados			
Dibenzotiofeno	0.14	0.09	-
C1-Dibenzotiofeno	-	0.25	-
C2-Dibenzotiofeno	-	0.23	-
Fenil-benzotiofeno	0.12	-	0.80
Difeniltiofeno	-	-	0.25
Benzonaftotiofenos	-	0.11	0.13
Naftalenil-benzotiofeno	-	0.08	0.16

(*) $\mu\text{g/g}$ de carbón seco y libre de cenizas

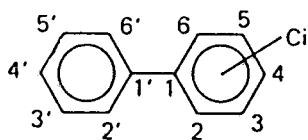
(**) incluido reteno



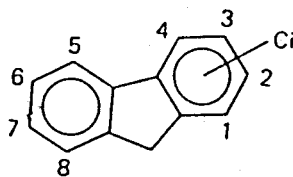
Fenantrenos $C_n H_{n-18}$



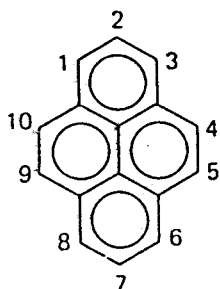
Fenilnaftalenos $C_n H_{n-20}$



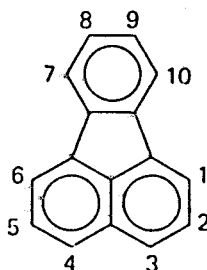
Bifenilos $C_n H_{n-14}$



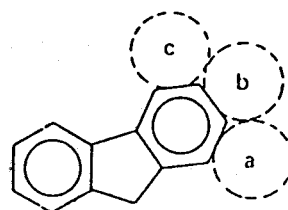
Fluorenos $C_n H_{n-16}$



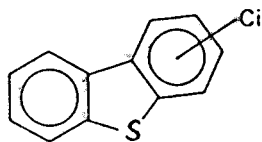
Pirenos $C_n H_{n-22}$



Fluorantenos $C_n H_{n-22}$



Benzofluorenos $C_n H_{n-22}$



Dibenzotiofenos $C_n H_{n-16} S$

Principales tipos de estructuras aromáticas identificadas en las resinas.

Fig. IV.60.-

estándares y por comparación con los tiempos de retención relativos dados en la bibliografía.

En general, podemos observar un mayor predominio de PAH en las muestras de lignito que en la de turba, como corresponde a materiales más evolucionados. Dentro de los primeros, los PAH predominan en el horizonte LAR-B.

Es de destacar la ausencia, en las muestras estudiadas, de naftaleno y alquilnaftalenos, que derivan directamente de la degradación estructural de triterpenoides de tipo oleanano presentes en angiospermas y propuestos como marcadores de esta clase de plantas (Radke et al., 1982; Alexander et al., 1985; Stracham et al., 1988; Chaffee et al., 1986). Igualmente es de destacar la ausencia de compuestos pentacíclicos, tri- y tetraaromáticos en las muestras estudiadas y que han sido identificados anteriormente en carbones pardos por Chaffee y Johns (1983), y que están relacionados diageneticamente con triterpenoides presentes en la biosfera.

Los PAH alquil-sustituidos, son constituyentes comunes tanto de sedimentos recientes como antiguos y parecen derivar parcialmente de la degradación de precursores naturales no aromáticos (Bair y Barnewall, 1967) y su distribución es controlada después de la deposición por la madurez térmica del sedimento. Se han utilizado las

variaciones en las abundancias relativas de las series metiladas de compuestos aromáticos para obtener información de la madurez térmica de los sedimentos como carbones o petroleos. Radke et al., (1982) han demostrado la relación entre las distribuciones relativas de los metilfenantrenos, dimetilfenanantrenos y metildibenzotiofenos con la reflectancia de vitrinitas. Alexander et al., (1985) han mostrado también la correlación entre dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos e isómeros de alquilbifenilos con la profundidad del sedimento. Garrigues et al., (1988b) estudiaron la variación de hidrocarburos aromáticos metil-sustituidos en diversos carbones.

La diagénesis de los diterpenos da lugar a la formación de diversos derivados de fenantreno, los cuales son constituyentes significativos de los carbones y su distribución se ha usado para correlacionar la madurez de la materia orgánica (Radke et al., 1982). El predominio del 1-metilfenantreno y 1,7-dimetilfenantreno en las muestras TP, LAR-A y LAR-B se puede explicar por el alto contenido en material resínico. Ambos compuestos pueden ser productos diagenéticos derivados de la degradación del reteno. Mientras en TP hay un mayor predominio de fenantreno que de sus alquilderivados, en LAR-A y LAR-B predominan los C1 y C4-alquilfenantrenos.

En las tres muestras se han identificado pireno,

fluoranteno y derivados alquílicos, los cuales se consideran a menudo provenientes de un origen pirolítico. Sin embargo, los derivados de pireno presentes en rocas sedimentarias provienen presumiblemente de precursores naturales desconocidos, o liberados de la matriz del querógeno (Garrigues et al., 1988b). Los metilcrisenos se han encontrado en petroleos y son difíciles de distinguir de otros isómeros metil-tetraaromáticos.

Los compuestos aromáticos extractables con disolventes orgánicos presentan un origen dual. En carbones de bajo rango, derivan principalmente de moléculas biológicas precursoras y no aromáticas entrapadas en el carbón, las cuales sufren un proceso de aromatización sucesiva de los anillos saturados durante la carbonización (este es el caso del reteno y de compuestos pentacíclicos tri- y tetraaromáticos que derivan de terpenos precursores). En carbones de alto rango la mayor parte de los aromáticos extraídos deriva más probablemente de la matriz macromolecular del carbón por rotura parcial de la frama polimérica durante la carbonización (Hayatsu et al., 1978; Radke et al., 1982).

En ambas muestras de lignito se ha identificado un compuesto que parece corresponder al perileno, que es uno de los hidrocarburos policíclicos aromáticos que se han identificado más extensamente en productos sedimentarios

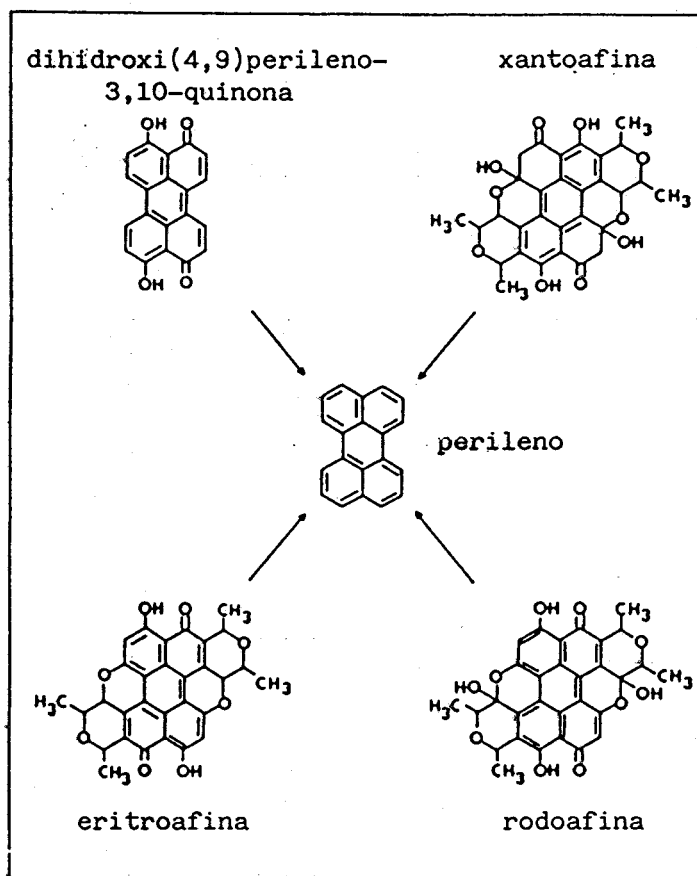


Fig. IV.61.- Pigmentos de quinona considerados como posibles precursores de perileno en los sedimentos, (Garrigues et al., 1988).

(Garrigues et al., 1988; Venkatesan, 1988), considerándose derivado de productos biogénicos (Tan y Heit, 1981). Se ha sugerido que el perileno, benzo(ghi)penteno y coroneno son el resultado de una reducción química de los pigmentos de eritroantina (Fig. IV.61), y por tanto se observarán solo en sedimentos altamente reductores (Aizenshtat et al., 1973), sin embargo su proveniencia exclusiva de este origen ha sido cuestionada por Hites et al., (1980).

En las resinas de las tres muestras se han identificado diversos compuestos azufrados, principalmente benzotiofenos y dibenzotiofenos, que están recogidos en la Tabla IV.13. Se observa una mayor abundancia de los mismos en las resinas de LAR-A y LAR-B que en las resinas de TP, a pesar de que los análisis elementales indican una mayor proporción de azufre en esta última. Este dato sugiere que no todo el azufre se concentra en las resinas.

Existen diversos precedentes de la identificación en extractos de carbón de compuestos azufrados del tipo de tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, y fenantrotiofenos y se conocen derivados alquílicos de éstos desde C1- a C3- (Hayatsu et al., 1978; White y Lee, 1980; Chaffee y Johns, 1986).

White y Lee (1980) han sugerido que estos compuestos organosulfurados podrían formarse por reacción de

hidrocarburos aromáticos con el azufre elemental S_8 presente en muchos carbones. Según estos autores, éste es un proceso geoquímicamente posible que transcurre probablemente bajo condiciones térmicas relativamente suaves, según ha podido comprobarse en laboratorio. Esta hipótesis está de acuerdo con la frecuente presencia de compuestos aromáticos heterocíclicos de azufre en carbones bituminosos y de mayor rango. Aizenshtat et al. (1983) demostraron que los compuestos orgánicos que contienen azufre pueden formarse muy pronto en la secuencia diagenética bajo condiciones apropiadas. Casagrande y Ng (1979) y Casagrande et al. (1979) han demostrado también que tanto el azufre elemental como el ácido sulfhídrico se incorporan finalmente en la turba como azufre orgánico bajo condiciones suaves de laboratorio. Aminoácidos conteniendo azufre también están presentes en muchas plantas que contribuyen a la formación de las turbas y pueden representar otro origen de azufre orgánico (Casagrande y Ng, 1979).

IV.2.2.- ESTUDIO DE LAS FRACCIONES CEREAAS

Las ceras están constituidas fundamentalmente por ésteres de ácidos y alcoholes grasos de elevado peso molecular, por lo que para su estudio fue necesario ante todo recurrir a un tratamiento de saponificación. Se obtuvieron así fracciones ácidas y neutras cuyos cromatogramas se presentan en las Figs. IV.62, IV.63 y IV.64 y cuya composición en las ceras de las muestras en estudio discutimos a continuación por separado.

IV.2.3.1.- FRACCION ACIDA

Los cromatogramas de las fracciones ácidas, metiladas y silanizadas muestran la complejidad de las mismas. En las tres muestras se identificaron prácticamente los mismos tipos de compuestos, aunque con algunas diferencias en sus distribuciones. Las series de compuestos encontradas fueron principalmente ácidos grasos lineales, ramificados, saturados e insaturados, ω -hidroxiácidos y α,ω -diácidos carboxílicos.

a) Acidos grasos lineales saturados e insaturados:

En la cera de TP se identificó la serie de ácidos grasos lineales de C_{14} a C_{30} , con un fuerte predominio de los homólogos con cadena par de átomos de carbono que se

Fig. IV.62.- Cromatogramas de las fracciones neutra y ácida de la cera de TP.

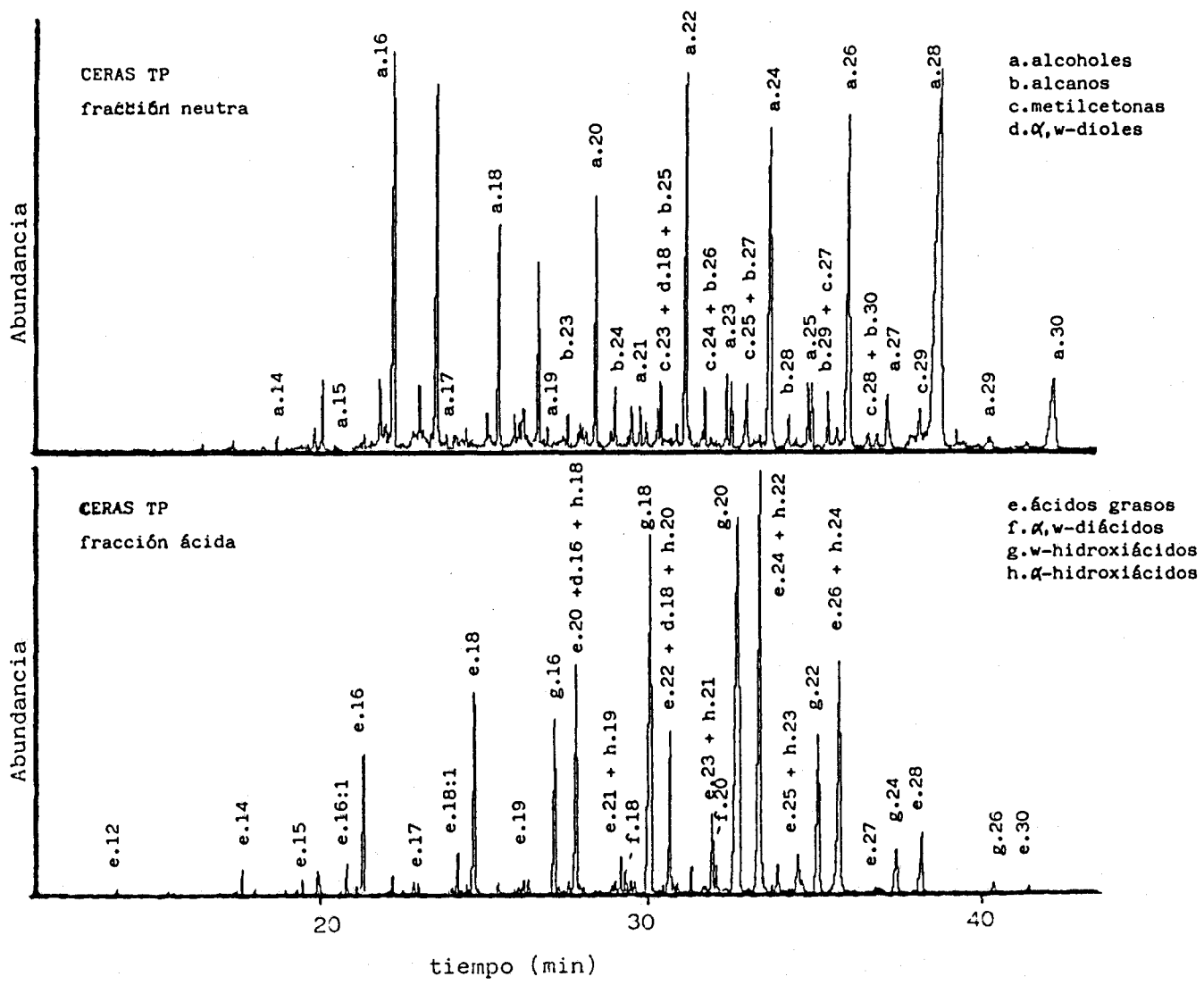


Fig. IV.63.- Cromatogramas de las fracciones neutra y ácida de la cera de LAR-A.

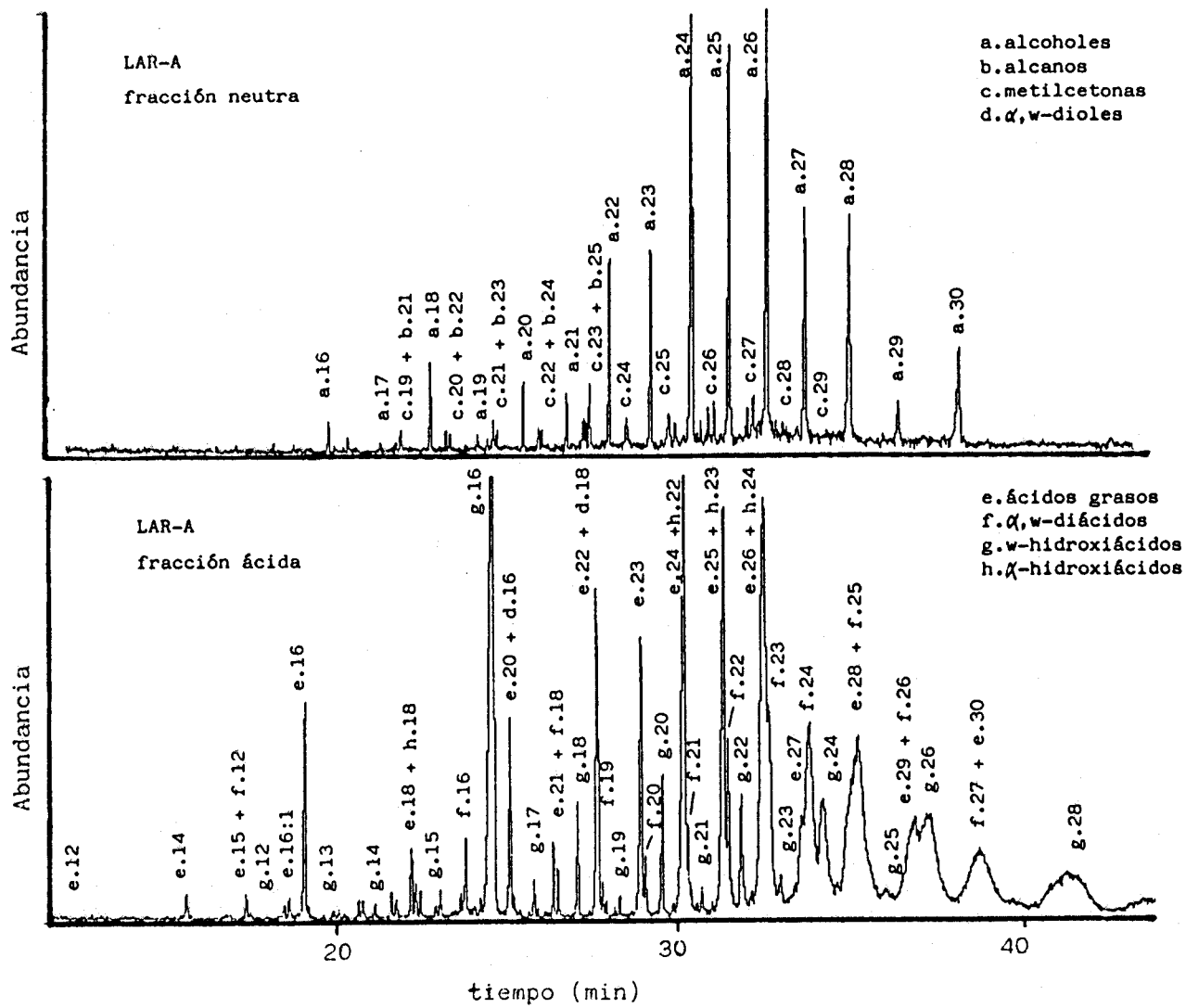
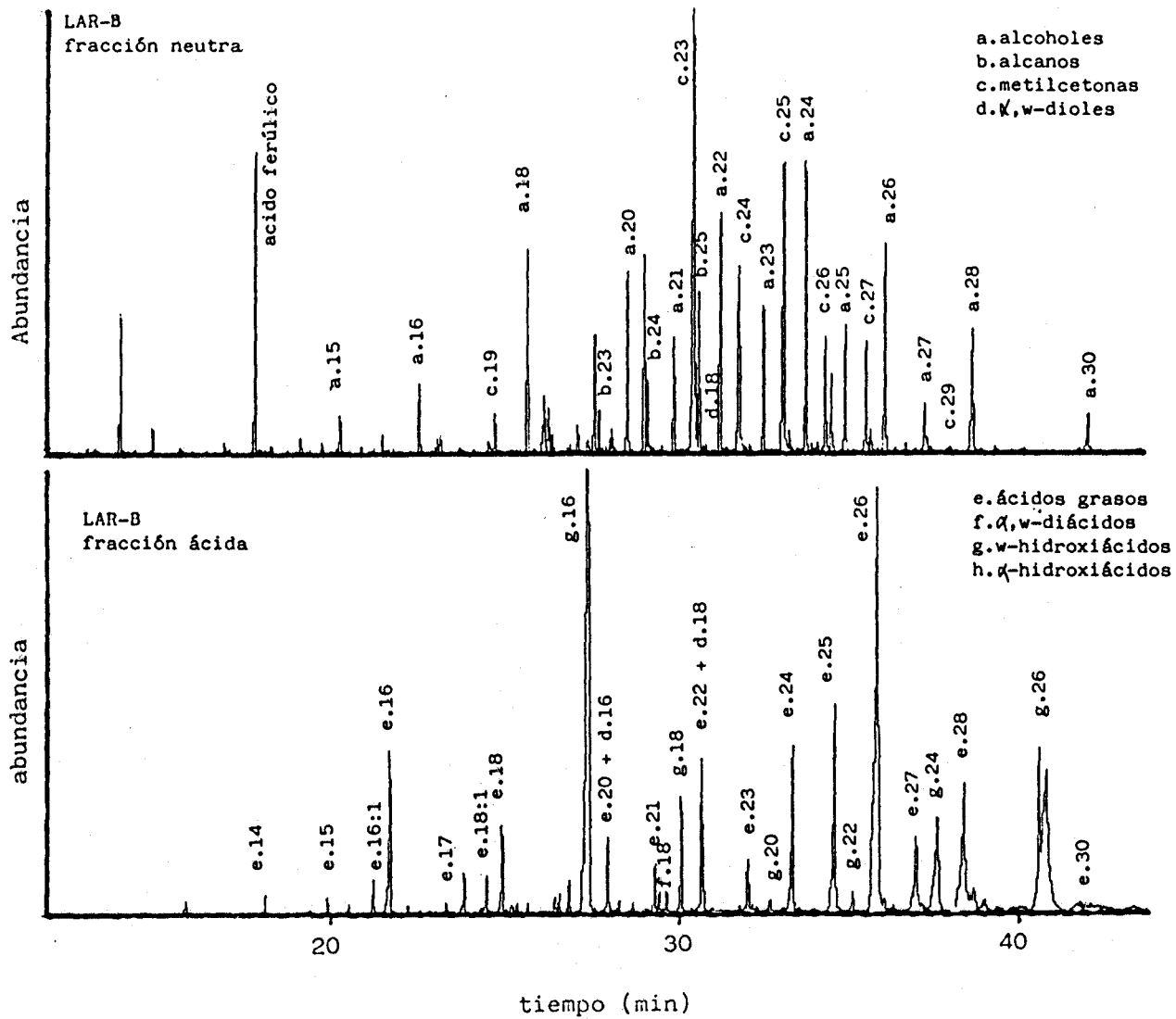


Fig. IV.64.- Cromatogramas de las fracciones neutra y ácida de la cera de LAR-B.



refleja en un alto valor del IPC de 9.7. Esta serie presenta un máximo para el ácido C_{24} y otro más pequeño entre el C_{18} y el C_{20} . 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 del lignito LAR-A, los ácidos grasos se encontraron en el rango de C_{12} a C_{32} , con un ligero predominio de los homólogos de cadena par (IPC= 2.0) y una distribución bimodal con máximos a C_{16} y C_{26} . En cuanto a los ácidos grasos insaturados, solo se identificó el $C_{16:1}$. En el caso de la cera de LAR-B, se identificaron en el rango de C_{14} a C_{28} , también con un predominio de los homólogos de cadena par, (IPC= 3.4) y distribución bimodal con máximos a C_{16} y C_{26} . En este caso se identificaron los ácidos insaturados $C_{16:1}$, $C_{18:1}$ y el $C_{18:2}$ en menor proporción.

La cera de la turba presenta un gran predominio de los ácidos grasos mayores de C_{22} , observado también en las ceras de otras turbas (Ekman, 1977), donde predominaban los ácidos C_{22} , C_{24} y C_{26} . Estos ácidos son característicos de una contribución de plantas superiores (Tulloch, 1976), si bien Ekman (1977), estudiando ceras de las plantas superiores que pudieron haber originado turbas, observó que en éstas predominaban los ácidos grasos C_{16} , C_{18} y C_{20} . Una probable explicación de este hecho puede ser la poca resistencia de los ácidos grasos de cadena más corta a la degradación por

microorganismos. Además, también es posible que los ácidos grasos de cadena larga sean sintetizados por microorganismos (Fuchsman, 1980). En las dos muestras de lignito, la distribución bimodal de los ácidos grasos de la cera parece indicar un doble origen de plantas superiores y microorganismos y/o algas (Oró et al., 1965; Parker et al., 1967).

Con respecto a los valores de IPC, se observa la misma caída drástica de su valor que la observada en las resinas, al pasar de los lignitos a la turba. Este hecho sugiere que las ceras de la turba refleja en cierta medida la contribución reciente de materiales vegetales, mientras que los lignitos estarían en un estado más evolucionado. Se observa también que los valores de los IPC de los ácidos grasos de las ceras son ligeramente mayores que los de las resinas, excepto para el caso de LAR-A, que es prácticamente idéntico. Esto sugiere que los ácidos grasos libres son más propensos a la degradación química y/o microbiológica que aquellos que están esterificados.

b) Ácidos α,ω -dicarboxílicos:

Estos compuestos son fácilmente identificables ya que los espectros de masas de sus ésteres metílicos presentan fragmentos característicos a m/z M-31, M-73 y M-105, así como un fragmento mayoritario que a veces resulta ser el

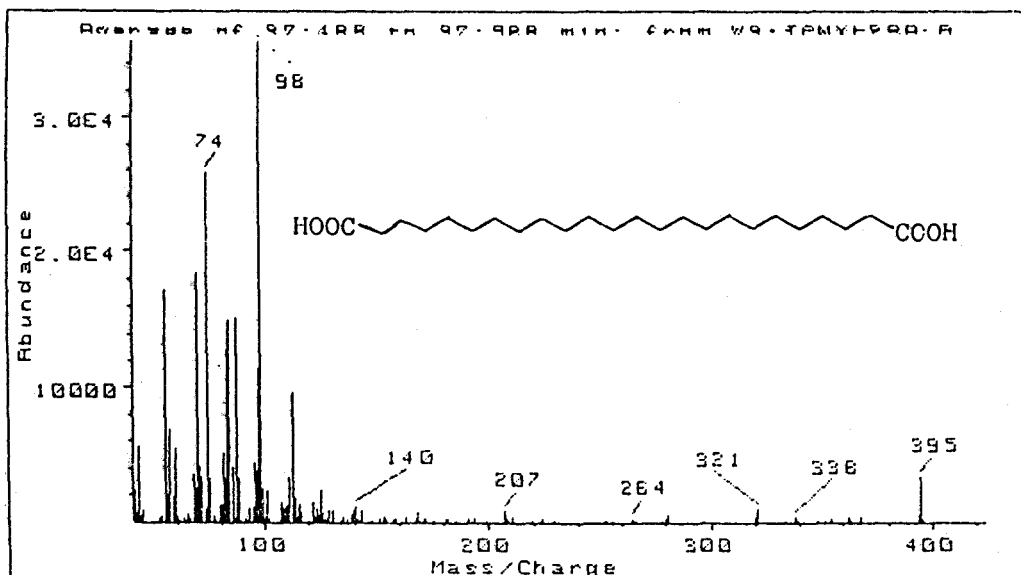


Fig. IV.65.- Espectro de masas del ácido α,ω -tetracosanodioico, metilado.

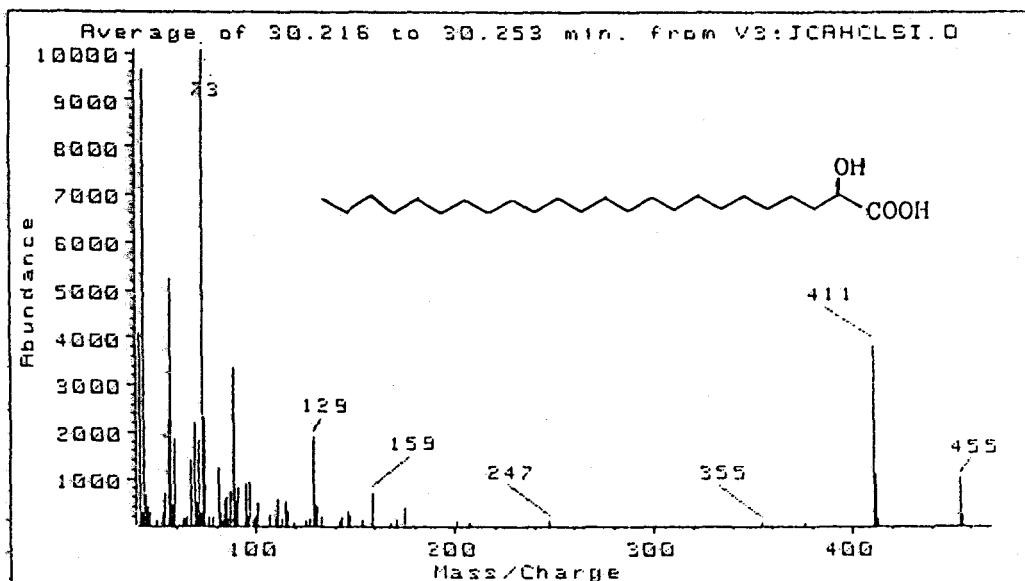


Fig. IV.66.- Espectro de masas del ácido α -hidroxitetraicosanoico, metilado y silanizado.

pico base a m/z 98. El ión molecular es muy debil y apenas perceptible. En la Fig. IV.65 se presenta el espectro de masas del ácido α, ω -tetracosanodioico (como dimetil éster).

Las series de ácidos α, ω -dicarboxílicos aislados en las subfracciones ácidas presentan grandes diferencias de una muestra a otra como se observa en los cromatogramas de las fracciones ácidas de las Figs. IV.62, IV.63 y IV.64. Mientras las ceras de TP contienen solo trazas de los diácidos C_{18} y C_{20} , en las ceras del lignito LAR-A estos compuestos constituyen una serie mayoritaria y se encuentran en el rango de C_{12} a C_{29} , con un ligero predominio par, y un máximo para el homólogo a C_{24} y otro más pequeño para el C_{16} . En la cera del lignito LAR-B, por contra, sólo se observan trazas de los α, ω -diácidos C_{16} y C_{18} .

Ekman y Ketola (1981) y Ketola et al. (1981) identificaron también α, ω -diácidos en ceras de turbas como componentes mayoritarios, en el rango C_{16} a C_{24} , siendo los predominantes el C_{20} y C_{22} .

Los α, ω -diácidos no se observaron anteriormente en las resinas, por lo que se encuentran en los bitúmenes en forma esterificada. El origen de estos ácidos dicarboxílicos puede ser muy variado. Existen en la naturaleza en el rango C_2 - C_{23} , siendo los de cadena más larga menos abundantes. Los α, ω -diácidos son constituyentes notables de la suberina de

plantas superiores (Kolattukudy, 1980, 1981), su presencia en extractos bituminosos de sedimentos es consistente con una contribución directa de plantas superiores. Kester y Foster (1963) y Haugh et al., (1967) sugirieron que su presencia en muestras geológicas podría ser debida a oxidaciones microbianas de hidrocarburos y/o ácidos monocarboxílicos. En la cera del lignito LAR-A, la distribución de los ácidos α, ω -dicarboxílicos es similar a la que presentan los ácidos grasos, por lo que no es descartable que la oxidación microbiana de éstos sea el principal origen de los α, ω -diácidos en esta cera, tendencia que no se observa en las otras muestras debido a su baja abundancia. Eglinton (1968) sugirió además que estos ácidos pueden derivar de la oxidación de los ω -hidroxiácidos de la cutina y la suberina.

c) Hidroxiácidos:

En las ceras de las tres muestras, se encontraron una serie de hidroxiácidos, que por sus espectros de masas, se identificaron como ω -hidroxiácidos.

Como ya se comentó al discutir su presencia en las resinas, están ampliamente distribuidos en la naturaleza y son constituyentes característicos de los polímeros cutina y suberina (Kolattukudy, 1980, 1981), por lo que su presencia en materia orgánica sedimentaria, tanto en forma libre como

esterificada no es infrecuente.

En la turba se identificaron en el rango $C_{16}-C_{26}$, con un fuerte predominio de los homólogos de cadena par y máximos para el C_{18} y C_{20} , mientras que en la cera del lignito LAR-A, se han identificado en el rango $C_{12}-C_{28}$ también con un fuerte predominio par y máximos a C_{16} y $C_{18}-C_{20}$. En la cera del lignito LAR-B se identificaron la serie entre $C_{16}-C_{26}$ con máximo para el C_{16} y también para el C_{26} . Las distribuciones encontradas por Ekman y Ketola, (1981) y Ketola et al., (1987) en turbas finlandesas en el rango $C_{12}-C_{28}$, con un predominio de los de cadena par y máximos para los homólogos C_{22} , C_{24} y C_{26} , es más similar al lignito LAR-A que a las otras dos muestras.

En las ceras de LAR-A y LAR-B es de destacar el gran predominio del C_{16} , mientras que en TP, no es mayoritario. Por consiguiente, en el caso de la muestra de turba, la poca abundancia de los w-hidroxiácidos de cadena más corta, normalmente más abundantes, con respecto a los de cadena más larga podría ser debido a una degradación preferencial por microorganismos.

Los w-hidroxiácidos en el rango $C_{20}-C_{26}$ son raros en la cutina y componentes minoritarios en la suberina, aunque algunas veces se han encontrado como componentes mayoritarios en este biopolímero. Grandes proporciones de

w-hidroxiácidos de cadena larga con máximos a C_{22} , C_{24} , C_{26} o C_{28} ocurren en lípidos ligados de los musgos formadores de turbas (Mendoza et al., 1987). Las bacterias no contienen w-hidroxiácidos pero algunos microorganismos aerobios son capaces de hidroxilar los ácidos monocarboxílicos en la posición w, lo que parece confirmarse por la similitud entre las distribuciones de éstas dos series en las ceras de las tres muestras.

En la cera de la turba 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 la Fig. IV.66 se muestra el espectro de masas del ácido α -hidroxitetraecosanoico (metilado y silanizado). En el lignito LAR-A solo pudieron identificarse los homólogos C_{22} y C_{23} . Estos compuestos pueden provenir de la degradación de los ácidos grasos (Eglinton et al., 1966; Cranwell, 1981, aunque los homólogos C_{10} a C_{20} pueden ser sintetizados también por bacterias gram-negativas (Mendoza et al., 1987). Al igual que los ácidos α, w -dicarboxílicos, los α -hidroxiácidos no se identificaron en las resinas, por lo que solo se encuentran en forma esterificada.

IV.2.3.2.- FRACCION NEUTRA

Está constituida por la serie de compuestos insolubles en la fase metanólica de la saponificación. Entre las

sustancias que integran dicha fracción destacan series de alcoholes de cadena normal, hidrocarburos saturados lineales y n-alcan-2-onas de cadena larga.

a) Alcoholes grasos:

Como era de esperar, este es el grupo de compuestos predominante en la fracciones neutras de las diferentes ceras.

En la cera de la turba de Padul se ha encontrado distribuciones de alcoholes desde C_{16} a C_{30} , con un predominio de los homólogos de cadena par, reflejado en un alto valor de IPC de 12.8, y una distribución bimodal con máximos para los homólogos a C_{16} y C_{28} , siendo también muy predominantes los C_{22} , C_{24} y C_{26} .

En la cera de LAR-A se observó la serie desde C_{16} a C_{30} con un máximo para el alcohol C_{26} y otro más pequeño a C_{18} , y un predominio par poco acusado, con un valor del IPC de 2.0. En la cera de LAR-B, los alcoholes se identificaron desde C_{16} a C_{30} , también con un ligero predominio par (IPC= 2.6) y con una máximo para el C_{24} y otro más pequeño para el C_{18} .

Ekman, (1977) 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 consonancia con los diferentes grados de madurez de las muestras, podemos observar que hay una disminución muy acusada en los valores de IPC al pasar de la turba a los lignitos, como ocurre en otras series homólogas presentes en las ceras y también en las resinas. Los valores de los IPC son parecidos a los que presentan los alcoholes libres en las resinas.

En todas las ceras se identificaron también los α, ω -dioles C_{16} y C_{18} , estando en el caso de la cera del lignito LAR-B en menor abundancia que en las demás. En la Fig. IV.67 se muestra el espectro de masas del α, ω -octadecanodiol (C_{18}), caracterizado por los fragmentos a m/z 75 y 149. Los α, ω -dioles pueden provenir de la cutina y la suberina de las plantas superiores (Kolattukudy, 1980).

b) 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 aromático, ferúlico. No se observaron series de n -aldehidos.

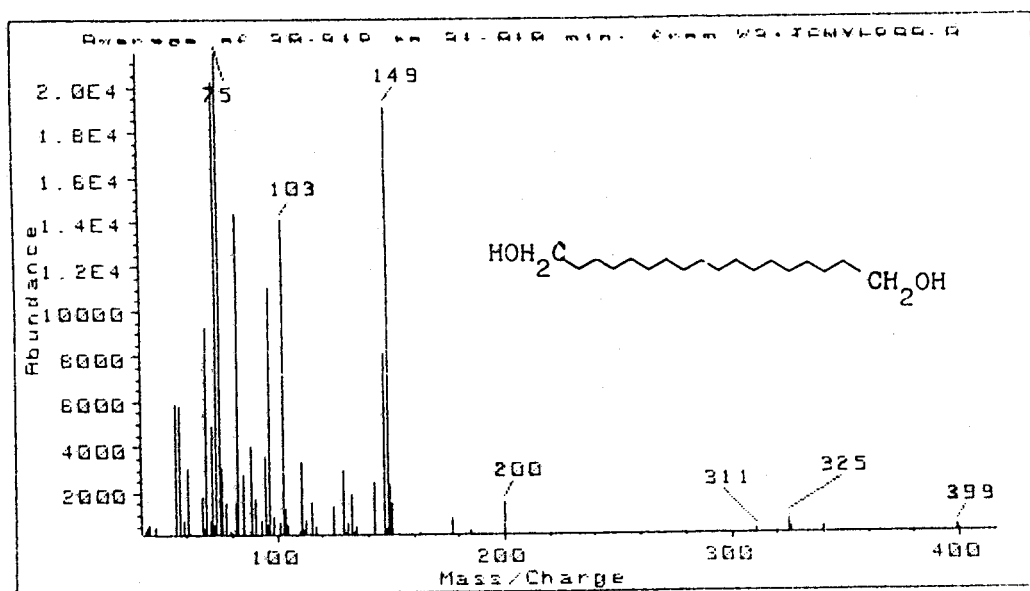


Fig. IV.67.- Espectro de masas del α,ω -octadecanodiol, silanizado.

Las n-alcan-2-onas se han detectado también en las resinas de todas las muestras. En las ceras de la turba 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 LAR-A y LAR-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 turba. Los valores de IPC son de 2.4 para la cera de la turba y de 2.1 y 1.8 para las muestras de lignito LAR-A y LAR-B respectivamente. Aunque, como es lógico, el valor del IPC de la turba es mayor que el de los lignitos, sin embargo no se observa la gran diferencia entre ellos que presentan otras series homólogas.

En las ceras de las tres muestras se identificó también la serie de n-alcanos 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 en 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 (Eglinton y Hamilton, 1967).

En la cera del lignito LAR-B, se identificó además un ácido aromático, el ácido ferúlico, que sin embargo no se

pudo identificar en las ceras de la turba TP y del lignito LAR-A. Ekman y Ketola, (1981) identificaron también los ácidos ferúlico y cumárico en turbas. Este ácido forma parte de la estructura de la suberina (Kolattukudy, 1980).

Podemos concluir diciendo que la presencia de una alta proporción de compuestos de cadena larga como ω -hidroxiácidos, ácidos grasos, α, ω -diácidos, así como alcoholes, conteniendo más de 20 átomos de carbono, distingue a las ceras de las muestras TP, LAR-A y LAR-B de los biopolímeros cutina y suberina de las plantas superiores. La cutina generalmente no contiene monómeros mayores de C_{18} , y la suberina, que es algo más compleja, presenta monómeros con longitud de cadena hasta el C_{22} (Kolattukudy, 1980, 1981). Los diversos tipos de compuestos encontrados en estas ceras pueden estar esterificados según las diversas estructuras propuestas por Ketola et al (1986).

IV.3.- ESTUDIO DE LAS SUSTANCIAS HUMICAS

Los extractos alcalinos de las muestras TP, LAR-A y LAR-B presentan elevados niveles de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) (ver Tabla IV.7). La mera presencia de Sustancias Húmicas (SH) en un material sedimentario es indicativa de su bajo grado de madurez (Huc y Durand, 1977). La presencia de AF en las muestras de lignito es digna de ser tenida en cuenta como característica distintiva de este lignito frente a otros carbones de bajo rango (lignitos negros) que no contienen AF (Martin et al., 1987). El dato sugiere una elevada proximidad entre la turba y el lignito.

Clásicamente se ha considerado que las fracciones húmicas representan un "sistema de polímeros" que varía de forma sistemática en análisis elemental, acidez, grado de polimerización y peso molecular (Stevenson, 1982), asociándose generalmente un mayor grado de aromaticidad a los AH que a los AF. Estos conceptos son, sin embargo, motivo de polémica hoy día (Bracewell, 1988). La discusión se ha incrementado en los últimos años con la aplicación de métodos no degradativos como la RMN de ^{13}C al análisis estructural de esta clase de sustancias. Así, algunos autores abogan por un predominio de las unidades aromáticas en las sustancias húmicas (Ruggiero et al., 1979, 1981; Hatcher et al., 1981; Martín et al., 1984), mientras que otros concluyen que la mayor parte de los ácidos húmicos son

principalmente alifáticos (Wilson et al., 1980; Farmer y Pisianello, 1984), por lo que es necesario determinar en cada caso en qué y en que grado se diferencian las fracciones húmicas.

Como ya se expuso, se sabe que las SH son macromoléculas de elevado peso molecular y elevado grado de polidispersidad, que presentan una extrema complejidad química. No es posible asignarles una estructura definida, ya que no están formadas por una repetición de subunidades monoméricas, sino que más bien constituyen una mezcla heterogénea de componentes diversos, por lo que su caracterización presenta notables dificultades. En nuestro caso, su estudio se ha abordado por los métodos que se exponen a continuación.

IV.3.1.- Análisis Elemental

La composición elemental es una información que puede emplearse, dentro de una serie de limitaciones derivadas de la metodología o de la inherente complejidad química de las SH (Huffman et al., 1985; Steelink, 1985), para inferir la naturaleza y el origen de las mismas. En la Tabla IV.14 se muestran los análisis elementales de las fracciones de AH y AF extraídas de las muestras TP, LAR-A y LAR-B, incluyéndose a efectos comparativos datos de otros AH y AF (Preston et al., 1984; Cubero, 1985).

Tabla IV.14.- Análisis elementales de los AH y AF de las muestras, (%).

	C	H	N	O	H/C	O/C	cenizas
AH (TP)	53.02	4.95	1.32	38.71	1.12	0.55	3.50
AH (LAR-A)	58.66	4.55	2.43	34.36	0.93	0.45	5.82
AH (LAR-B)	59.23	4.08	2.03	34.65	0.83	0.44	3.50
AH turba (a)	53.30	5.60	4.00	35.80	1.26	0.50	-
AH lignito (b)	59.90	4.30	1.20	34.70	0.86	0.43	-
AF (TP)	48.98	5.86	1.25	43.91	1.43	0.67	0.95
AF (LAR-A)	51.05	5.36	1.45	42.13	1.26	0.62	1.15
AF (LAR-B)	51.53	5.59	1.84	41.04	1.30	0.60	1.50
AF turba (a)	44.70	6.70	3.40	44.20	1.79	0.74	-

(a) Preston et al., (1984)

(b) Cubero (1985)

Se observa una diferenciación clara entre AH y AF, que consiste en un mayor contenido en carbono y menos proporción de hidrógeno y oxígeno en los primeros. Igualmente, entre las respectivas fracciones de cada muestra se observa menos carbono y más contenido en oxígeno e hidrógeno en TP que en LAR-A y LAR-B.

La interpolación de las razones atómicas H/C y O/C de las fracciones húmicas de las tres muestras (Fig. IV.68) en el diagrama de van Krevelen (1961), permite observar con mayor claridad que los análisis elementales de estas fracciones son similares a los de otros AH y AF de origen parecido, estando además los AH en un nivel de evolución superior que los respectivos AF. En este diagrama se observa que al pasar de la turba TP a los lignitos LAR-A y LAR-B, se produce básicamente un proceso de deshidratación, al igual que ocurría en las muestras totales. Este hecho también se observa al pasar desde los AF en general a los AH. Los AH reflejan las características de los carbones globales, mientras que en los AF parece evidenciarse la importancia de una componente de polisacáridos.

En cualquier caso, es necesario hacer la salvedad de que los datos de análisis elemental sólo pueden interpretarse de manera muy genérica dada la complejidad de estos materiales. De acuerdo con Hayes y Swift (1978), para extraer conclusiones de tipo estructural por comparación

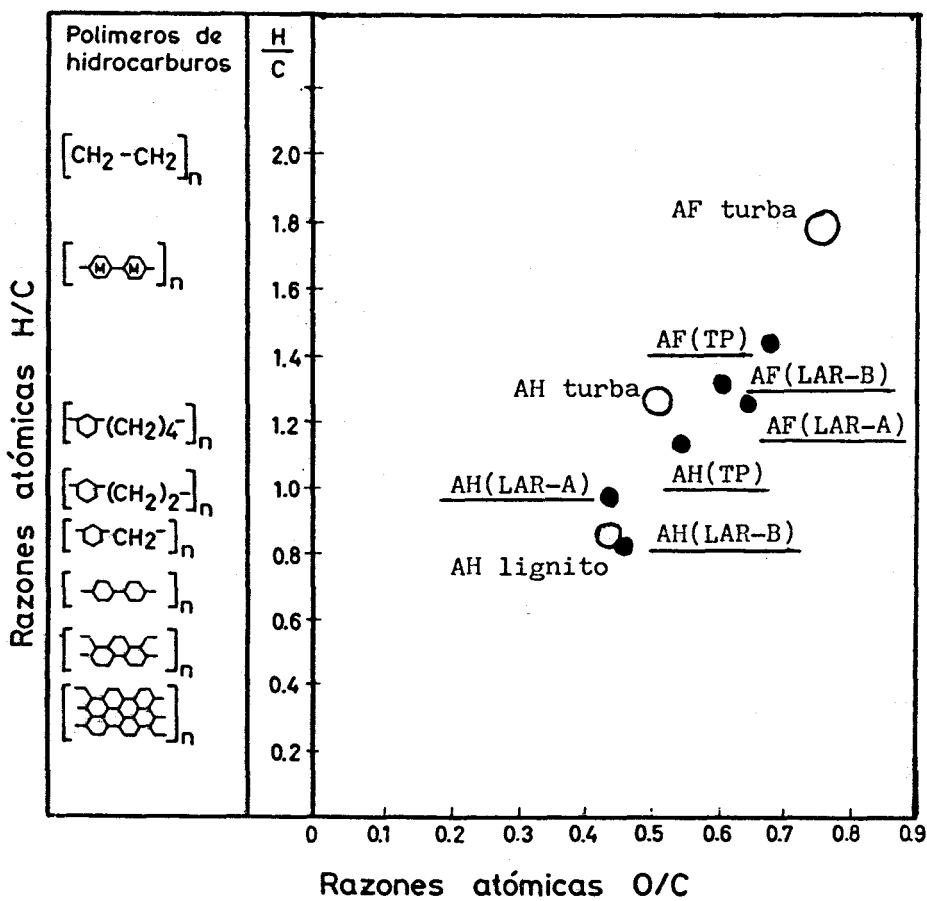


Fig. IV.68.- Interpolación de los análisis elementales de las fracciones húmicas de las diversas muestras.

entre análisis elementales de SH es necesario que contengan un porcentaje similar de los mismos grupos funcionales, una distribución similar de fracciones de igual peso molecular y estructuras terciarias comparables, requerimientos difíciles de cumplir en materiales tan complejos.

IV.3.2.- ESTUDIO DE LAS SUSTANCIAS HUMICAS POR METODOS ESPECTROSCOPICOS

IV.3.2.1.- Análisis por Espectroscopía de Infrarrojos (FT-IR)

La espectroscopia FT-IR ha sido aplicada con profusión al estudio de materiales húmicos de suelos y sedimentos (Stevenson, 1982; MacCarthy y Rice, 1985) y de carbones de diverso rango (Verheyen y Johns, 1981; Ibarra et al., 1982, 1989) con el objetivo primordial de obtener información sobre la naturaleza, reactividad y agrupamiento estructural de los grupos funcionales oxigenados, así como sobre la eventual presencia de restos de proteínas, ligninas, hidratos de carbono y material inorgánico.

En las Figs. IV.69 y IV.70 se presentan los espectros de FT-IR de los AF y AH extraídos de la turba TP y de los lignitos LAR-A y LAR-B. Las asignaciones de las distintas bandas de absorción son similares a las detalladas en la Tabla IV.1 para las muestras totales.

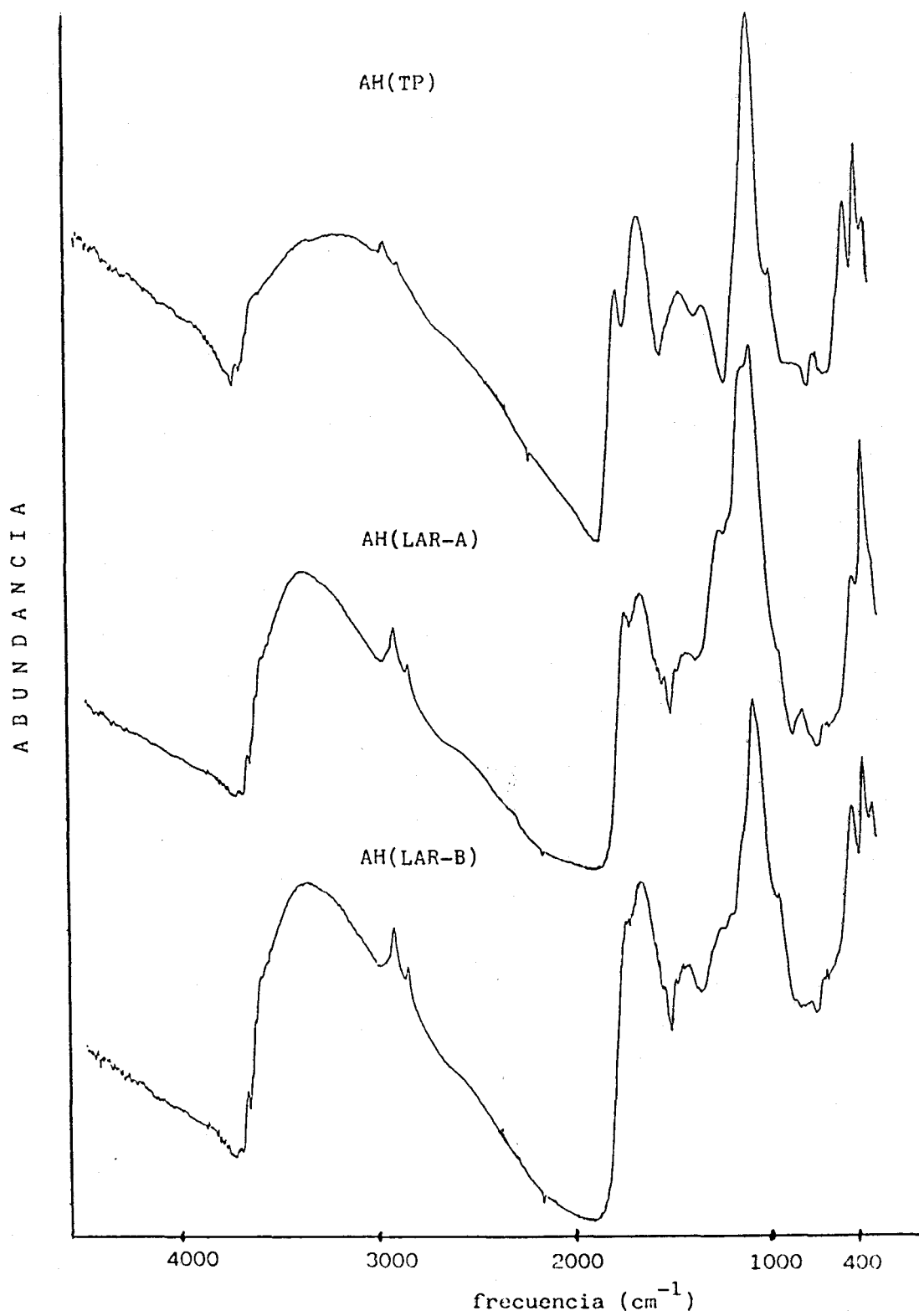


Fig. IV.69.- Espectros FT-IR de los ácidos húmicos aislados de las muestras estudiadas.

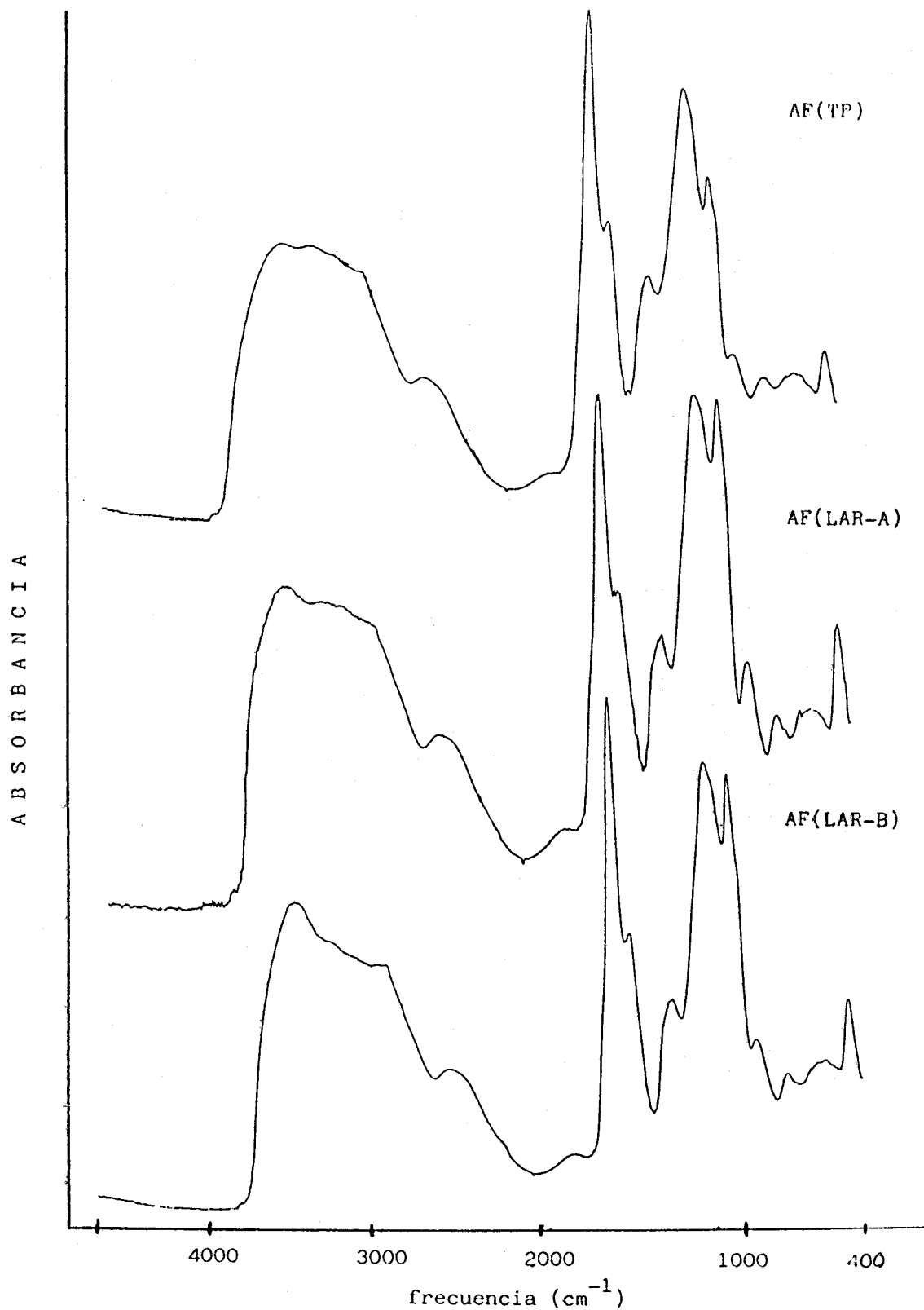


Fig. IV.70.- Espectros FT-IR de los ácidos fúlvicos aislados de las muestras estudiadas.

Los AH muestran un espectro FT-IR muy parecido al de la muestra total, como ya se ha observado en los análisis elementales. Esta similitud es debida a que constituyen la fracción mayoritaria de su materia orgánica. En los espectros de las fracciones de AF y AH de las tres muestras se observan prácticamente las mismas bandas de absorción, si bien existen diferencias significativas en sus intensidades de un espectro a otro. Asimismo, también se observan diferencias entre los AF y AH de cada muestra, que prácticamente coinciden en cada una de ellas.

En los espectros de los tres AH (Fig. IV.69) se observa una banda ancha en la región de hidroxilos, que en el AH de TP centra el máximo de absorción a 3200 cm^{-1} (hidroxilos asociados de tipo quelato), mientras que en los lignitos LAR-A y LAR-B lo hace a 3400 cm^{-1} (hidroxilos asociados intermolecularmente, incluidos los de COOH). No obstante, teniendo en cuenta que en las tres muestras se han detectado minerales de arcillas en sus cenizas, puede atribuirse a los mismos parte de las absorciones a 3640 cm^{-1} . La banda de hidroxilos es ligeramente más ancha en el AH de TP que en los AH de LAR-A y LAR-B, sugiriendo una mayor presencia de grupos hidroxilos en el primero. Los espectros FT-IR de los AF (Fig. IV.70) presentan en esta región del espectro una banda de absorción fuerte y ancha con máximo centrado entre 3430 y 3400 cm^{-1} y otra a 2580 cm^{-1} , que según Holmgren y Norden (1988) se atribuye a una asociación extensa en

solución de los hidroxilos de los grupos COOH, cuando éstos se encuentran en gran abundancia. Al igual que ocurre en los AH, la banda de hidroxilos se hace ligeramente más estrecha al pasar de TP a LAR-A y LAR-B, indicando una posible disminución de grupos hidroxilo en este sentido.

En los espectros de los AH se observan bandas de intensidad moderada a 2930 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de C-H en grupos CH_2 y CH_3 . La intensidad de estas bandas parece menor en el AH de TP que en los AH de LAR-A y LAR-B, lo que, en principio, sugiere una mayor alifaticidad en estos últimos. En los espectros de los tres AF, las bandas de tensión de C-H alifáticos aparecen sólo como pequeños hombros, prácticamente solapados con las absorciones de hidroxilos. Dado que estas bandas de absorción se consideran tradicionalmente como una medida del carácter alifático de los materiales húmicos (Stevenson, 1982), sorprende el bajo grado de alifaticidad que, según este parámetro, presentarían los AF. El dato contrasta aún más al observar las bandas bien definidas que presentan en esta región las fracciones de AH, consideradas generalmente más aromáticas y/o menos alifáticas que los AF en la mayoría de los medios investigados (Aiken et al., 1985).

Además de las bandas anteriores, las vibraciones de grupos alquílicos también son responsables de bandas a $1410\text{--}1420$ y 1360 cm^{-1} , asignadas respectivamente a

deformaciones de C-H de grupos metilos y metilénicos, que se observan de forma nítida en los espectros de los AF y los AH, con similar intensidad. No obstante, Stevenson (1982) sugiere que a las intensidades de estas bandas pueden contribuir vibraciones de grupos vanillil y siringil típicos de la lignina, y las propone como indicativas de la participación de este material vegetal en la composición de la muestra.

En el caso de los AH, se observa una banda de absorción a 1720 cm^{-1} , característica de grupos COOH, que es más acusada en el AH de TP y prácticamente un hombro en los AH de LAR-A y LAR-B. En los espectros de los AF esta banda es fuerte y aguda, indicando una gran abundancia de grupos COOH en su composición, como ya lo sugería el hombro a 2580 cm^{-1} . Como esta banda tiene prácticamente la misma intensidad en los tres AF, la pérdida de oxígeno detectada en los análisis elementales al pasar del AF de TP a los AF de LAR-A y LAR-B, sería imputable a una pérdida de grupos hidroxilos fundamentalmente. En los AH se observa tanto una reducción de los grupos carboxilo como de los grupos hidroxilo al pasar de la turba a los lignitos.

En asociación con la banda de carboxilos suele presentarse una absorción a 1260 cm^{-1} , asignada a vibraciones del enlace C-O de ácidos y ésteres (con posible contribución de aril-éteres), que aparece bien resuelta en

los espectros de los AF y también se aprecia como hombros en los AH de LAR-A y LAR-B.

En los espectros de los AH destaca la presencia de bandas a $1600-1630\text{ cm}^{-1}$, de marcada intensidad en las tres muestras. También se observan en los espectros de los AF, aunque con mucha menor intensidad. No existe una asignación específica universalmente aceptada para esta banda, pero las contribuciones más frecuentemente propuestas son la tensión C=C de anillos aromáticos y estructuras poliaromáticas, carboxilatos, enlaces olefínicos y la tensión C=O de quinonas unidas a hidroxilos acídicos (Oberlin et al., 1974; Villey et al., 1979; Holmgren y Norden, 1988). En los AH de LAR-A y LAR-B se observa de forma muy débil, una banda a $1510-1520\text{ cm}^{-1}$, que, asociada a la anterior, es indicativa inequívocamente de la presencia de unidades aromáticas (Farmer y Morrison, 1960). En conjunto, la información aportada por estas bandas parece indicar que los AH son más aromáticos que los AF, y entre los primeros los de las muestras de LAR-A y LAR-B lo son más que el de TP. En este mismo sentido se observa también un aumento del carácter alifático.

Las bandas entre $1000\text{ y }1300\text{ cm}^{-1}$ se han asignado de forma genérica a diferentes modos de vibración de enlaces C-O y C-O-H de éteres aromáticos o alifáticos, ésteres y alcoholes, así como al modo de vibración de amida III de

amidas secundarias. En nuestro caso se da la dificultad adicional del enmascaramiento que produce en esta región la banda fuerte y ancha centrada a 1085 cm^{-1} debida a la vibración de enlaces Si-O de minerales de la arcilla. En todo caso, son bandas poco significativas que no permiten establecer diferencias entre las distintas muestras.

En todas las muestras se observan bandas pequeñas entre 815 y 750 cm^{-1} , que se han asignado a vibraciones de tensión de uniones Si-C en los sistemas del tipo $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ (Bellamy, 1980). Otros autores atribuyen estas absorciones a vibraciones de H aromáticos en núcleos bencénicos polisustituidos Ibarra y Juan, (1982), o a deformaciones de C-H fuera del plano (Riesser et al., 1984).

IV.3.2.2.- Estudio por espectroscopia de Resonancia de Spin Electrónico (ESR)

Se ha sugerido que los radicales libres presentes en concentraciones relativamente altas en las SH juegan un papel decisivo en la interacción con polutantes orgánicos o en reacciones de polimerización-despolimerización, por lo que existen numerosos estudios sobre su presencia en estos materiales (Tollin et al., 1963; Senesi y Schnitzer, 1977; Senesi et al., 1989)

Los espectros ESR de las muestras de AH y AF son

similares a los que presentaban las muestras totales (ver Fig. IV.14), es decir, consisten como aquellos, en una resonancia simple y simétrica. En ningún caso se observó la estructura espectral fina que sólo algunos autores encuentran en muestras de fracciones húmicas diferentemente tratadas (Cheshire et al., 1967; Senesi et al., 1983).

En la tabla IV.15 se presentan los valores de concentración de radicales libres por gramo en las muestras junto a los de muestras afines anteriormente publicados.

Tabla IV.15.- Concentración de espines en las diversas fracciones húmicas

Muestra	C(x 10 ⁷ spines/g)	
AH (TP)	10.41	
AH (LAR-A)	4.50	
AH (LAR-B)	7.13	
AH turba	9.2	Steelink, 1987
AH lignito	4.34	Cubero, 1985
AH suelo	1.4-6.7	Volk y Schnitzer, 1973
AF (TP)	0.82	
AF (LAR-A)	2.30	
AF (LAR-B)	1.10	
AF suelo	1-2	Steelink, 1987

Los valores de concentración de espines de los AH estudiados son similares a los de otros AH extraídos de turbas y carbones, y más elevados que los de AH de suelos y otros sedimentos, como también han comprobado otros autores

(Riffaldi y Schnitzer, 1972; Wilson y Weber, 1977; Ishiwatari, 1974; Ertel y Hedges, 1983). Dentro de cada muestra, la concentración de spines es mayor en los AH que en los AF, destacando la gran diferencia que muestran las dos fracciones de TP. Como la concentración de spines puede asociarse directamente al grado de condensación o complejidad molecular de las muestras (Retcofsky et al., 1981), podría concluirse que los AH extraídos de estas muestras son más condensados que los AF, con una mayor proporción de estructuras aromáticas o heteroaromáticas.

Stuermer et al., (1978), asocian las concentraciones de spines en AH sedimentarios al origen de los mismos, y encuentran que las muestras provenientes de plantas superiores tienen mayor concentración de spines que las de origen algal. Extrapolando a nuestros datos las hipótesis de Stuermer, puede afirmarse que las elevadas concentraciones de spines de las fracciones húmicas reflejan la presencia de lignina en el medio, tanto como sustancia precursora como componente de las muestras. La menor concentración de spines del AH de LAR-A, al igual que ocurría en las muestras totales pero en menor proporción, podría indicar una contribución de plankton marino a la formación del sedimento. Este hecho podría estar relacionado con la distribución de esteroides en este horizonte y, como se verá más adelante, con la disminución de los productos de lignina observado en la pirólisis.

En cuanto a los factores g , todas las muestras presentan el mismo valor ($g=2.0037$) e idéntico al observado en los carbones totales, lo que indica que en todos los casos la naturaleza de los radicales libres que lo inducen son similares. La estructura química de los mismos ya fue discutida al tratar las muestras totales.

IV.3.2.3.- Estudio por espectroscopía CP/MAS RMN de ^{13}C

La espectroscopía de RMN de ^{13}C constituye hoy día la técnica más utilizada para la elucidación de características estructurales de SH. En la bibliografía más reciente, las medidas con muestras en estado sólido se equiparan prácticamente en número a las realizadas en disolución. Los espectros obtenidos en ambos casos presentan una similar escasa resolución debido al carácter macromolecular de las SH (Hatcher et al., 1983; Preston y Ripmeester, 1982). En nuestro caso se eligió la medida en estado sólido para facilitar la comparación de las características espectrales de las muestras totales con sus fracciones húmicas, aunque también presenta algunas ventajas frente a las medidas en disolución, tales como evitar los efectos de solvatación y concentración y suponer un límite de alta concentración para interacciones intermoleculares, tales como enlaces de hidrógeno y atracciones electrostáticas (Frye et al., 1987).

En las Figs. IV.71 y IV.72 se presentan los espectros de CP/MAS-RMN de ^{13}C de los AF y AH aislados de las muestras en estudio. Las asignaciones de las distintas señales de resonancia coincide con las presentadas en la Tabla IV.2, discutida al considerarse los espectros de las muestras totales.

El AH de TP (Fig. IV.71,a) conserva la resonancia a 152 ppm, atribuible a átomos de C unidos a O-aril de fenoles y/o éteres aromáticos, que se observaba en la muestra de turba total (Fig. IV.5,a). En general, en los espectros de los AH y AF no aumenta apreciablemente el grado de resolución atribuible a detalles estructurales específicos en comparación con las muestras totales, si se exceptúan las bandas próximas a 175 ppm, asignables a grupos carboxilos, que son intensas en los espectros de los AF. Las fracciones de AH, las más importantes cuantitativamente, reflejan con gran aproximación las características de las muestras totales, mientras que los AF son más diferentes y se caracterizan por prominentes bandas O-alquil y de COOH.

La proporción de los diversos tipos de átomos de carbono presentes en las muestras, determinada por integración de los espectros, se presenta en la Tabla IV.16.

Se observa la tendencia esperada de que, dentro de un mismo sustrato, los AF contengan más grupos carboxilos

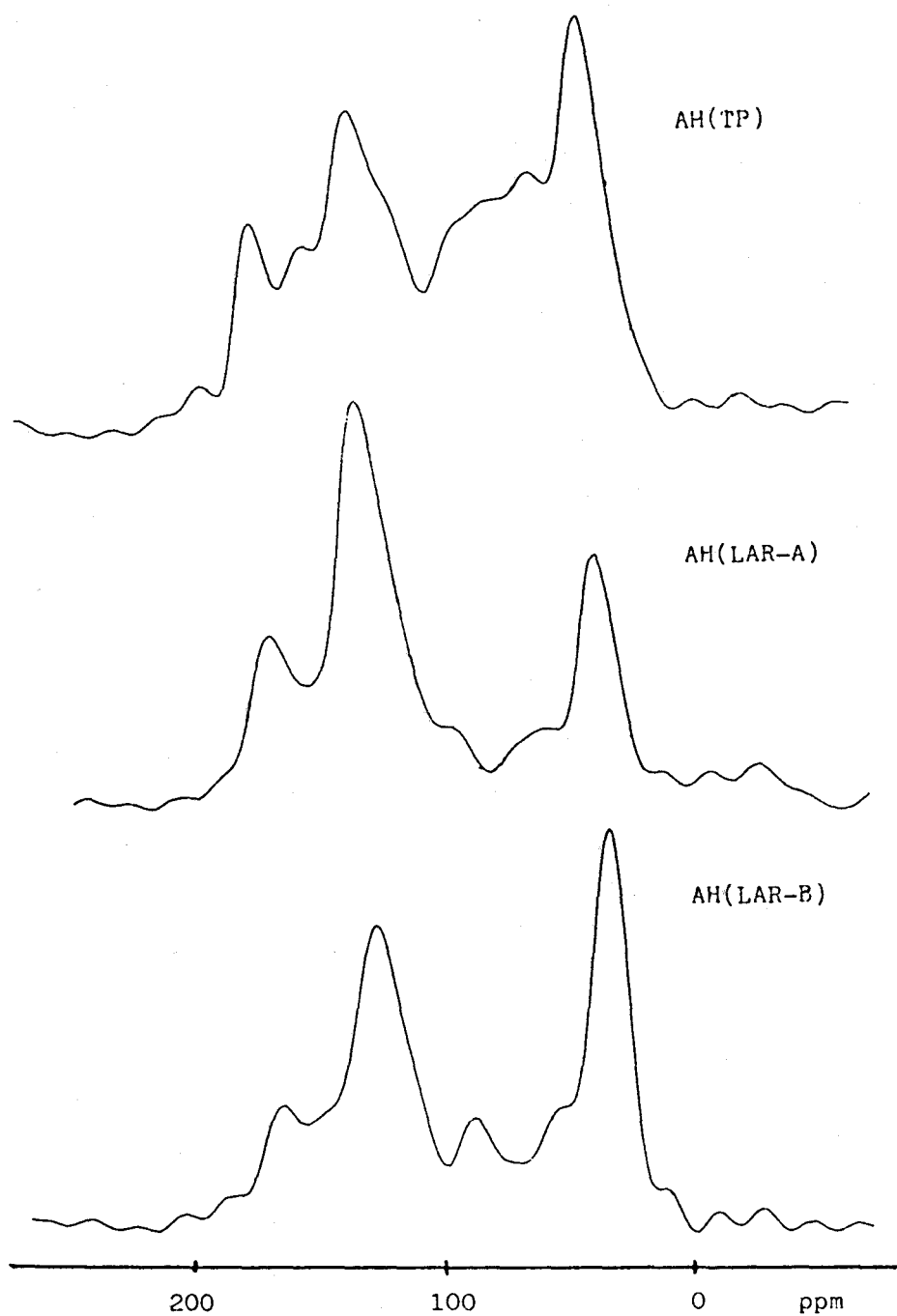


Fig. IV.71.- Espectros CP/MAS-RMN de ¹³C de los ácidos húmicos aislados de las muestras estudiadas.

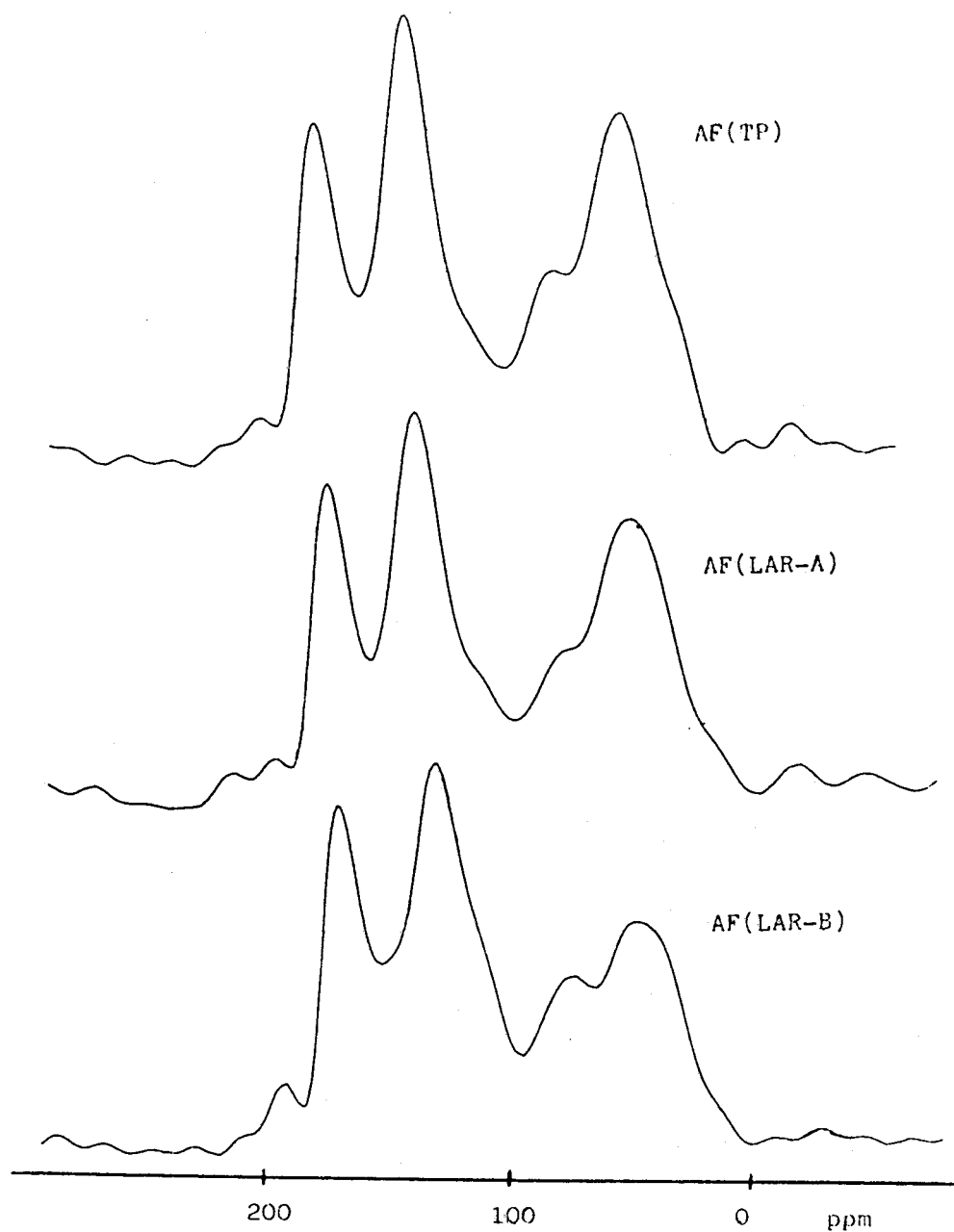


Fig. IV.72.- Espectros CP/MAS-RMN de ¹³C de los ácidos fúlvicos aislados de las muestras estudiadas.

TABLA IV.16. Cuantificación de los diferentes tipos de átomos de C presentes en los espectros de las fracciones de AF y AH

Muestras	0-46 ppm	46-110 ppm	110-160 ppm	160-210
AH-TP	25.31	33.63	29.40	11.69
AH-LAR-A	18.53	15.30	51.16	15.04
AH-LAR-B	30.93	21.93	36.91	10.27
AF-TP	21.55	26.60	34.70	17.17
AF-LAR-A	19.78	26.27	35.46	16.47
AF-LAR-B	13.75	28.05	37.60	20.61

(160-210 ppm) que los AH, como ya se comprobó por FT-IR.

El grado de aromaticidad de las muestras, calculado mediante cuantificación de la región de resonancias de C aromáticos (110-160 ppm), no sigue una tendencia regular en contra de lo que cabría esperar de las presumibles similitudes y diferencias entre las muestras. Así, no tiene aparente explicación que las aromaticidades de los AF de TP y LAR-B sean mayores o iguales que los correspondientes AH. Sin embargo, se observa un aumento de la aromaticidad de los AH al pasar de TP a LAR-A y LAR-B, con un máximo para LAR-A, tal como se observaba en las muestras totales.

Todas las muestras presentan contenidos elevados de carbonos O-alquil (46-110 ppm), que no pueden asignarse todos a la presencia de derivados de hidratos de carbono, que difícilmente se conservarían en gran abundancia en los procesos de carbonización, al menos en LAR-A y LAR-B. Estos componentes básicos de la biomasa original se utilizan rápidamente por los microorganismos (Tissot y Welte, 1978) y sólo se han detectado en cantidades traza en los carbones (Vallentyne, 1963). Esta sobreestimación de hidratos de carbono por RMN también ha sido encontrada en muestras de SH de otros orígenes (Martin y González Vila, 1988; Fründ et al., 1989) en las que era más esperable la presencia de estos componentes.

Todos los AH y AF presentan también un marcado carácter alifático, con bandas prominentes entre 0-46 ppm. Esta característica es más evidente por esta técnica que por FT-IR, particularmente en el caso de los AF. Aunque el contenido en este tipo de estructuras es mayor en las SH aisladas de TP que de LAR-A, las diferencias no son lo acusadas que cabría esperar de una progresiva desaparición del material alifático presente en los restos vegetales a medida que progresa el proceso de carbonización. En el AH de LAR-B es mayor el contenido en estructuras alifáticas que en el AH de TP en contra de la tendencia señalada, discrepancia que quizás puede derivar de un mal fraccionamiento del extracto húmico de esta muestra.

IV.3.3.- ESTUDIO POR PIROLISIS FLASH-GC-MS

La técnica de pirólisis (Py), en combinación con cromatografía de gases y espectrometría de masas (Py-GC-MS), ha sido ampliamente utilizada para la caracterización estructural de SH de diferente origen. En la amplia bibliografía sobre este tópicó, recientemente revisada (Irwing, 1982; Meuzelaar et al., 1982; Larter, 1984; Saiz-Jimenez, 1988), no abundan, sin embargo, trabajos sobre SH de carbones de bajo rango.

Las diferentes fracciones húmicas de las muestras en estudio se comportan de forma diferente frente a la pirólisis. Así, los AF dan lugar a pirogramas relativamente pobres, como es habitual en AF de otras fuentes (Wilson et al., 1983; Saiz-Jimenez y de Leeuw, 1986), y prácticamente idénticos entre sí, por lo que obviaremos su discusión. Los AH, sin embargo, producen diferentes mezclas de productos de pirólisis que permiten distinguir entre las muestras.

En las Figs. IV.73, IV.74 y IV.75 se muestran los pirogramas de los tres AH. Los números sobre cada pico corresponden a los compuestos identificados que se relacionan en la Tabla IV.6.

Destaca a simple vista la gran similitud existente entre los pirogramas de los AH de TP y LAR-B, así como el

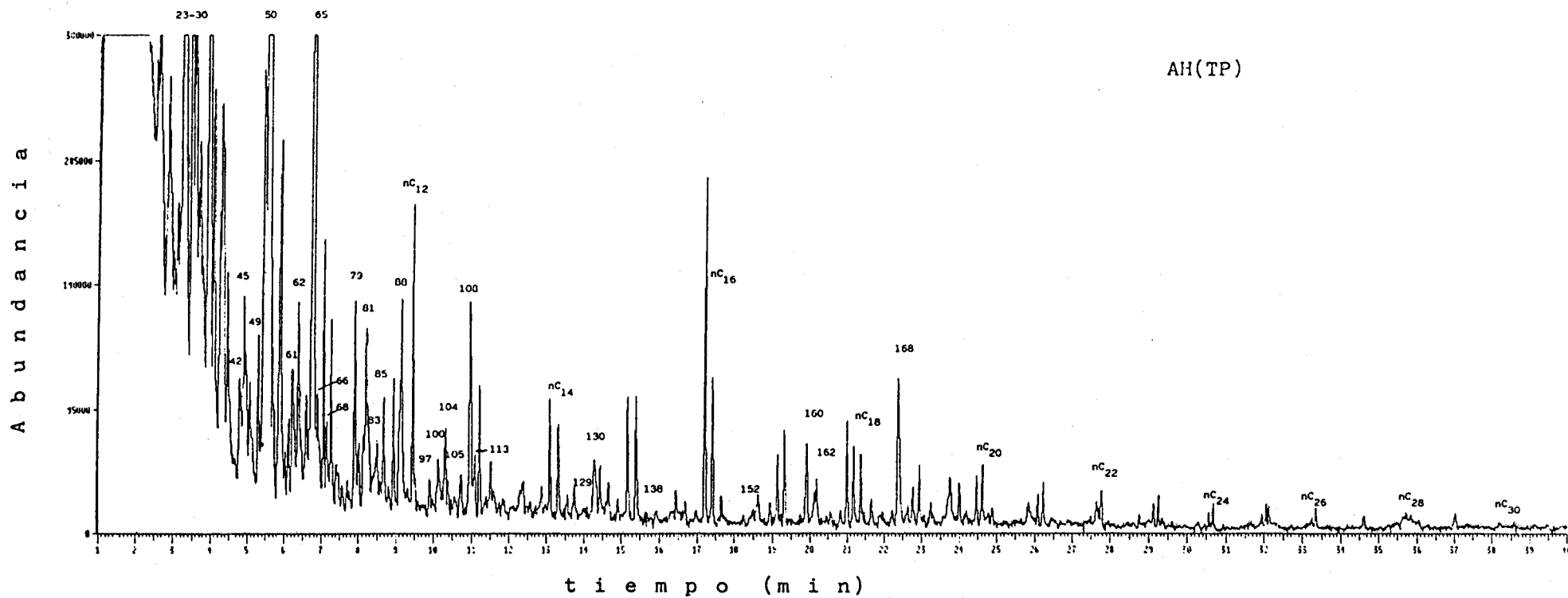


Fig. IV.73.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas del ácido húmico de TP.

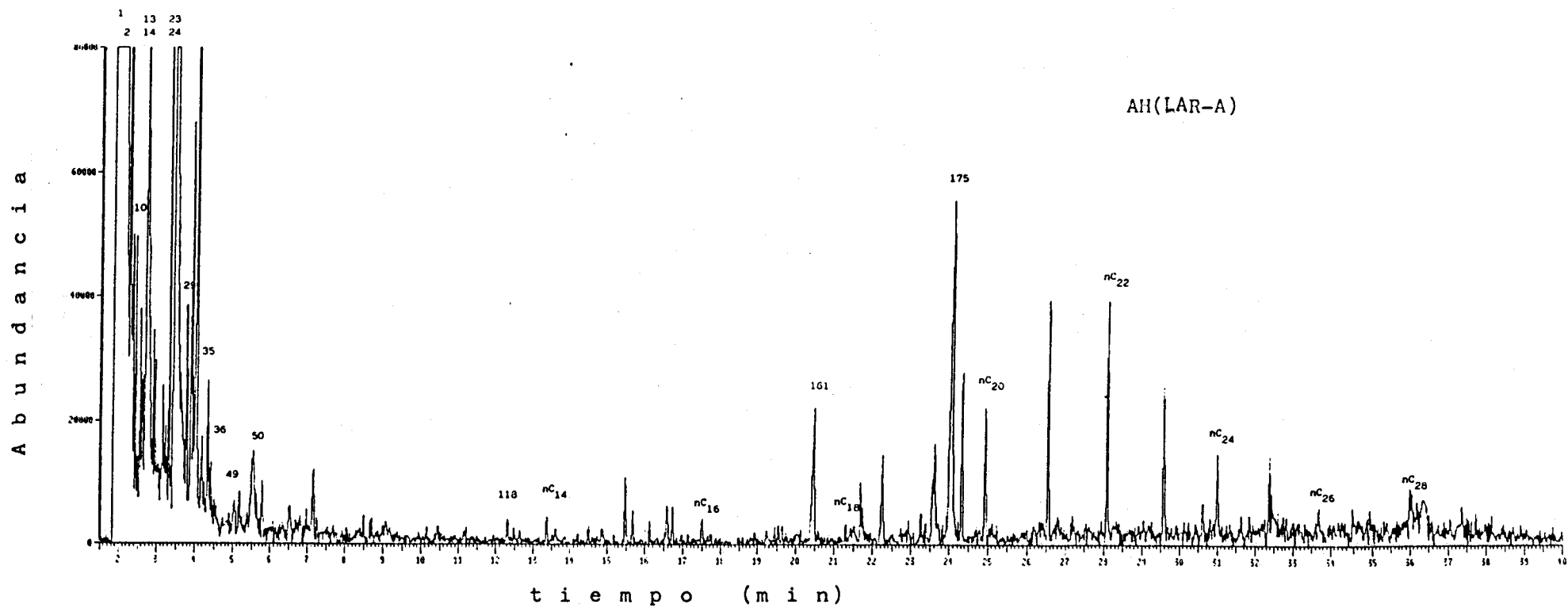


Fig. IV.74.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas del ácido húmico de LAR-A.

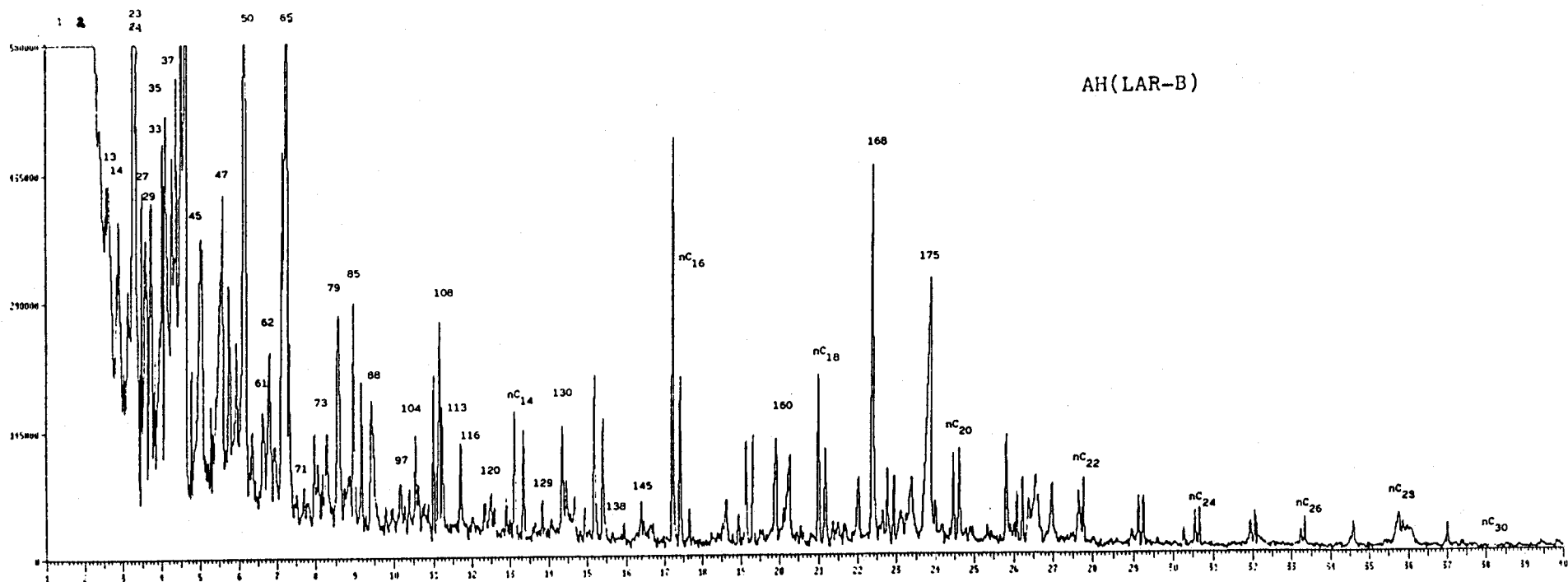


Fig. IV.75.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas del ácido húmico de LAR-B.

parecido de los mismos con los que producian las respectivas muestras totales. La aparente excepción que constituye el AH de LAR-A no es, sin embargo, de tipo cualitativo sino exclusivamente de tipo cuantitativo. Efectivamente, una inspección cuidadosa de su pirograma permite identificar prácticamente los mismos tipos de compuestos, aunque en cantidades mucho menores. Por contra, abundan en el mismo ácidos grasos (C_{14} - C_{20}) que apenas se detectan en las otras muestras y que podrian ser responsables de su peculiar comportamiento. Estos ácidos grasos pueden considerarse productos de termovaporación provenientes del material lipídico atrapado en la matriz molecular del polímero (Schnitzer y Khan, 1978) y se liberarían durante la pirolisis (Martin y González-Vila, 1983).

El origen del resto de productos de pirólisis identificados en los AH ya fué discutido anteriormente, por lo que nos limitaremos a enfatizar las principales diferencias entre las muestras.

En los pirogramas de los tres AH se identificaron compuestos característicos de carbohidratos como furanos y furaldehidos (10, 27, 29, 45), y derivados de proteínas como estireno (36), piridinas (22, 34, 40, 48), pirroles (21, 30, 31), benzonitrilos (49) e indoles (105, 115), con una mayor abundancia de todos ellos en el AH de TP. La identificación de estos productos de pirólisis revela la presencia de

estos materiales poliméricos en la estructura de los tres AH, lo que refleja la contribución de restos vegetales reciente a estos sedimentos, y en especial al de TP (Martín, 1976; Martín et al., 1977; Martín y González-Vila, 1983; Wilson et al., 1983).

En cuanto a los productos derivados de la pirólisis de lignina, se identificaron prácticamente los mismos que en las muestras totales (guayacol (66), metilguayacol (85), vinilguayacol (108), etilguayacol (104), 2,4-dimetoxifenol (113), trans-isoeugenol (129), acetoguayacona (130) y coniferilalcohol (155)), con una distribución similar en los AH de TP y LAR-B. La menor abundancia de fenol (50), cresoles (61, 62, 65) y otros compuestos fenólicos entre los productos de pirólisis del AH de LAR-A puede deberse a que en este caso ha habido una mayor contribución de material marino y planktonico a éste horizonte concreto del lignito, ya que las plantas acuáticas no contienen normalmente lignina (Wilson et al., 1983). Este resultado estaría de acuerdo con la presencia de los esteroides característicos de fitoplankton solo en esta muestra y no en LAR-B, y con la menor concentración de radicales libres medida por ESR.

Entre los productos de pirólisis de los diversos ácidos húmicos destacan las series de n-alk-1-enos y n-álcanos hasta C_{31} , con una distribución similar a la encontrada en la pirólisis de los carbones globales. La presencia de estas

series muestra el caracter alifático de los tres AH, que podría deberse a la presencia del biopolímero no saponificable y altamente alifático identificado en cutículas de plantas actuales y fósiles (Nip et al., 1986) y en las paredes celulares de algunas algas (Largeau et al., 1983, 1985) y que ya fue discutido al estudiar las muestras totales. Este biopolímero podría estar tambien formando parte de la estructura de los tres AH estudiados, como se ha especulado con otros AH de suelos (Saiz-Jimenez y De Leeuw, 1987; Tegelaar et al., 1989).

En todos los casos se identificaron tambien fitadieno (168) y prist-1-eno (160) y prist-2-eno (162), derivados de clorofila y tocoferoles (van de Meent et al., 1980; Goossens et al., 1984).

IV.3.4.- ESTUDIO DE LOS LIPIDOS RETENIDOS EN LOS ACIDOS HUMICOS

Mientras que se ha investigado mucho sobre las interacciones entre las fracciones húmicas sedimentarias con especies inorgánicas (Kerndorff y Schnitzer, 1980; Christman y Gjessing, 1983), se conoce poco sobre su capacidad para retener compuestos orgánicos hidrofóbicos no extraibles directamente del carbón con disolventes orgánicos. Como ya señaló Schnitzer (1978), los AH pueden fijar, estabilizar y preservar mediante diferentes mecanismos, y a través de

largos periodos de tiempo, cantidades relativamente importantes de compuestos orgánicos hidrofóbicos, incluyendo polutantes tóxicos, contribuyendo a su transporte, dispersión y sedimentación en el medioambiente.

En nuestro caso, el tratamiento secuencial de los AH con n-hexano y cloroformo permitió aislar diversas series de compuestos orgánicos. Mientras que en las fracciones de hexano se encontraron solo trazas de alcanos normales y ramificados, en las de cloroformo se identificaron fundamentalmente ácidos grasos saturados, insaturados, cíclicos y ramificados, α - y ω -hidroxiácidos de cadena larga y ácidos α,ω -dicarboxílicos, así como cantidades menores de n-alcoholes, dihidrofitol y la cetona isoprénica C_{18} . No hemos encontrado referencias de la identificación previa de alcoholes, hidroxiácidos, diácidos alifáticos y cetonas SH sedimentarias.

Las distribuciones de las series de n-alcanos, n-ácidos grasos y n-alcoholes identificadas en los extractos de hexano y cloroformo de los diversos AH se muestran en las Figs. IV.76 y IV.77. El AH de LAR-A presentó las mismas distribuciones que LAR-B, por lo que se obvia su presentación. En el AH de TP la serie de n-alcanos se encontró desde C_{13} a C_{27} , mostrando un máximo a C_{17} , mientras que en el AH de LAR-A y LAR-B, se encontró de C_{13} a C_{31} mostrando una extraña distribución con máximo a C_{14} . En

Fig. IV.75.- Series homólogas retenidas en el AH de TP

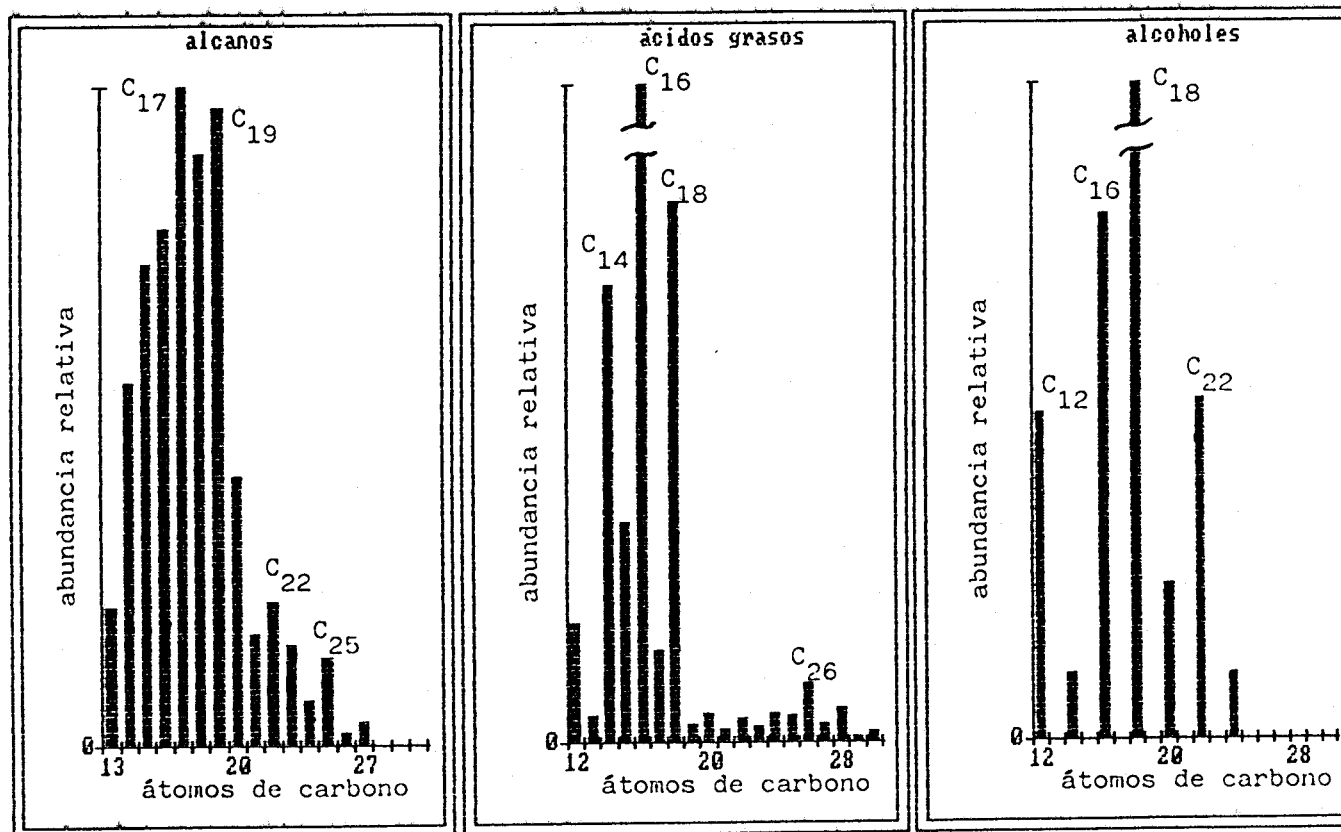
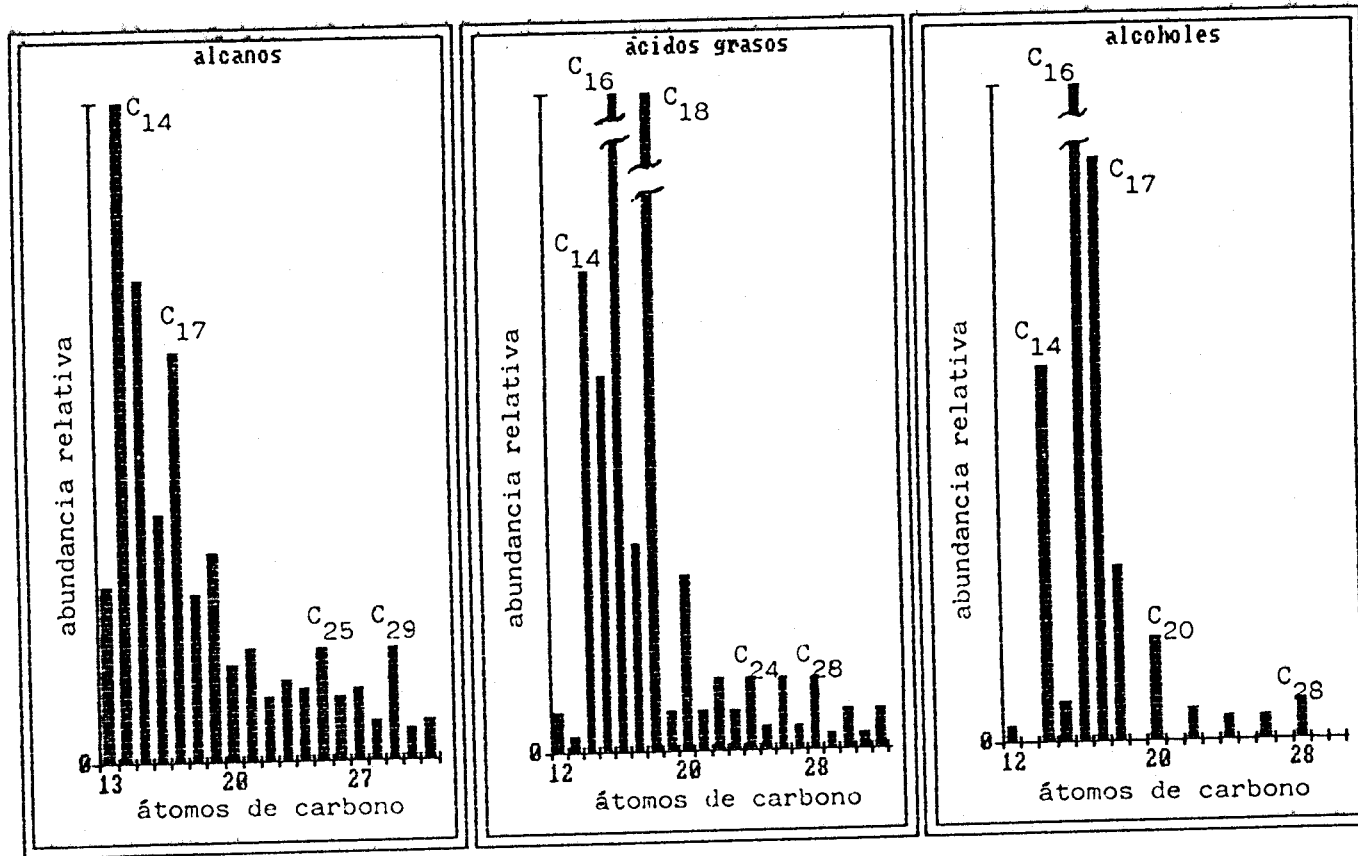


Fig. IV.76.- Series homólogas retenidas en el AH de LAR-B



todos los casos los homólogos menores de C_{20} , que pueden tener un origen bacteriano, predominan sobre los mayores de C_{20} , característicos de plantas superiores. Los alcanos ramificados consisten mayormente en los isoprénicos fitano (Fi) y pristano (Pr), con una relación Pr/Fi de 1.3 para TP y de 1.8 para el caso de LAR-A y LAR-B, típica de carbones pardos (Powell, 1988).

En el AH de TP se identificaron los ácidos grasos de C_{12} a C_{30} , con una distribución bimodal y con máximos a C_{16} y C_{26} , mientras que los ácidos grasos extraídos de los AH de LAR-A y LAR-B se encontraron desde C_{12} a C_{32} con un máximo a C_{16} . Los n-ácidos grasos menores de C_{20} , típicos de organismos vivos, predominan sobre los homólogos mayores de C_{20} , que tienen un origen de alga y/o plantas superiores. Igualmente, en todos los casos se identificaron ácidos grasos ramificados desde C_{14} a C_{19} , junto con los ácidos ciclopropanoicos C_{17} y C_{19} en TP, ambos indicadores de lípidos bacterianos (Cranwell, 1973).

La identificación de los ácidos grasos insaturados $C_{16:1}$, $C_{18:1}$ y $C_{18:2}$ en los extractos de los AH de todas las muestras puede considerarse como un claro indicador de la contribución reciente de materiales de plantas y/o bacterias. Sin embargo, Chaffee et al., (1981) encontraron los mismos ácidos insaturados en carbones pardos tomados a una profundidad de 100 m por debajo de la superficie. Estos

autores no dieron ninguna explicación sobre la presencia inusual de estos compuestos, de presumible alta inestabilidad bajo condiciones geológicas (Rhead et al., 1971).

Los n-alcoholes se encuentran de C_{12} a C_{28} en los extractos de los tres AH con un fuerte predominio de las cadenas de átomos de carbono pares y presentando un máximo para el homólogo a C_{16} . Los n-alcoholes C_{16} - C_{18} pueden reflejar componentes de ésteres de ceras de bacterias o algas mientras que los homólogos superiores son constituyentes comunes de plantas superiores (Kolattukudy, 1976). Se detectaron también algunos alcoholes ramificados de 15 y 17 átomos de carbono en los AH de LAR-A y LAR-B.

Los extractos en cloroformo también contienen pequeñas cantidades de los compuestos isoprénicos dihidrofitol y 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona, ambos típicos productos de la degradación del fitol de la clorofila (deLeeuw et al., 1977).

Los cromatogramas parciales de la Fig. IV.78 muestran las series de los ácidos α,ω -dicarboxílicos y α - y ω -hidroxiácidos identificados en los extractos de cloroformo de las muestras en estudio. En el caso de los compuestos extraídos en los AH de LAR-A y LAR-B, los ácidos α,ω -dicarboxílicos se encontraron en el rango de C_{22} a C_{30} ,

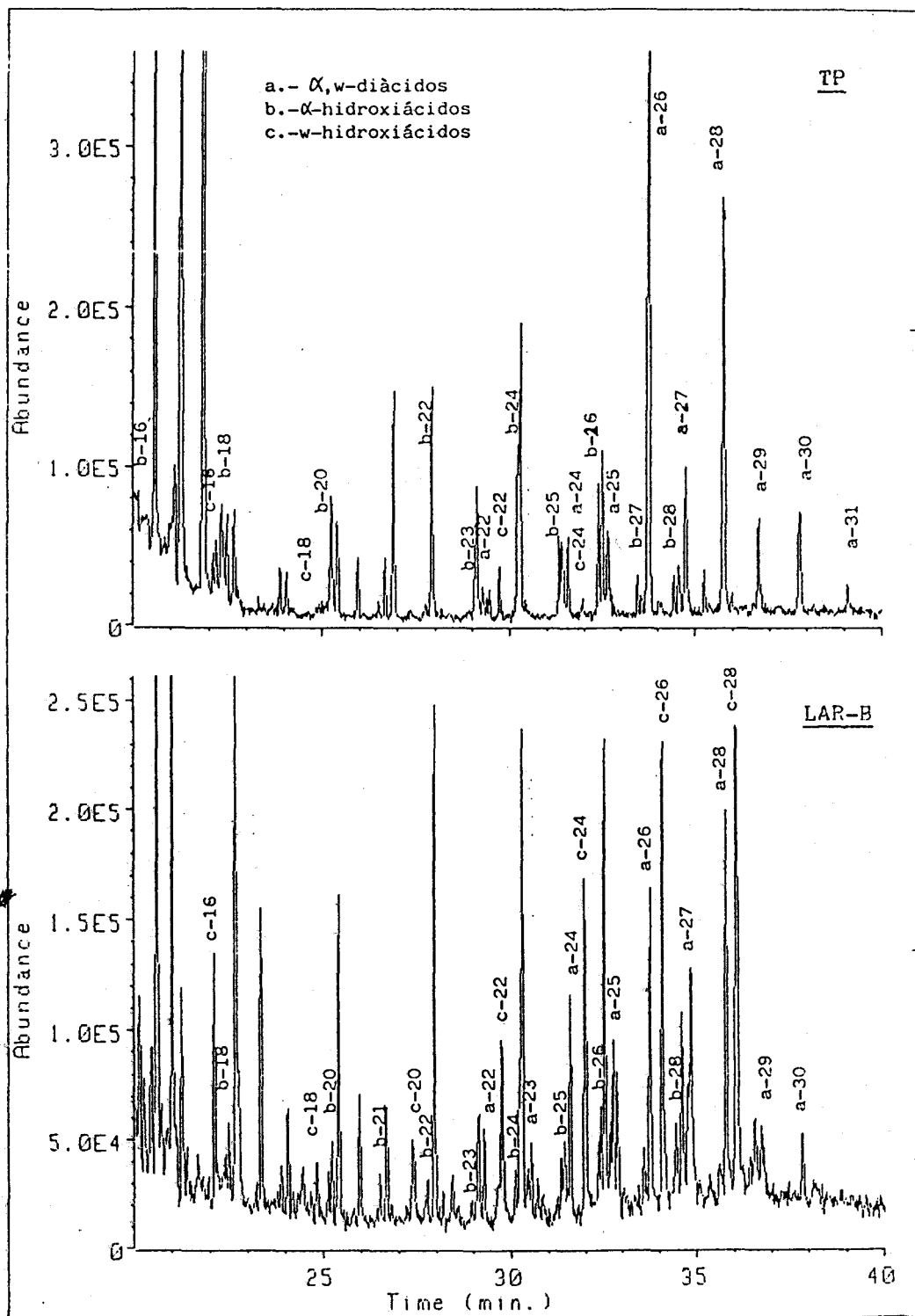


Fig. IV.78.- Cromatogramas parciales de la fracción extraída en cloroformo de los lípidos retenidos en los ácidos húmicos de TP y LAR-B, (metilada y silanizada).

con un predominio de los homólogos de cadena par de átomos de carbono y máximo para el C_{28} , mientras que los ω -hidroxiácidos consisten solo en la serie de los homólogos de cadena par de átomos de carbono desde C_{16} a C_{28} . Aunque ambas series presentan el mismo máximo a C_{28} y distribuciones similares, la relación diagenética entre ambos propuesta por Douglas et al., (1966) no se refleja en nuestro caso. Como los ácidos α,ω -dicarboxílicos también se generan por una oxidación bacteriana de hidrocarburos y/o ácidos monocarboxílicos (Kester y Foster, 1963), su presencia en la fracción de AH de este lignito podría no reflejar la materia orgánica original sino más bien una oxidación microbiana del sustrato apropiado (Eglinton et al., 1968). En el AH de TP, los ácidos α,ω -dicarboxílicos se identificaron de C_{22} a C_{32} , con un predominio de las cadenas pares y con máximo para los homólogos C_{26} y C_{28} . Los ω -hidroxiácidos se encontraron solo los de cadena par entre C_{16} a C_{26} .

En los tres AH se identificaron también una serie de α -hidroxiácidos desde C_{16} a C_{28} , con predominio de las cadenas pares y máximos para el homólogo a C_{24} en el caso del AH de TP y C_{26} para los AH de LAR-A y LAR-B.

Respecto a los posibles mecanismos de retención, podemos considerar diversas hipótesis generales. De acuerdo con el punto de vista clásico de Schnitzer (1978), los

compuestos extraídos deben corresponder a moléculas 'entrapadas' en la estructura húmica o adsorbidos en la misma. Igualmente, los resultados también son consistentes con el modelo generalizado de los AH propuesto por Wershaw (1986). En este modelo, los compuestos hidrofóbicos se repartirían por los interiores hidrofóbicos de las micelas húmicas o estructuras de tipo membrana.

Algunos autores (Monthioux y Landais, 1987; Kawamura y Kaplan, 1987), consideran que en los carbones de bajo rango, y concretamente en los lignitos, moléculas de bajo peso molecular podrían entraparse en estructuras complejas probablemente a través de enlaces de hidrógeno y de tipo éster durante las primeras diagénesis, y quedar parcialmente protegidas de la extracción durante el proceso de separación de los geopolímeros.

El origen mayoritario de las series de compuestos orgánicos identificados en los extractos de los AH podría radicar en una posible saponificación de poliésteres de alto peso molecular presentes en el carbón, y no extraídos con el bitumen, que tendría lugar durante la extracción alcalina de las muestras, sin descartar la presencia de moléculas entrapadas originalmente en la matriz macromolecular de los mismos.

En cualquier caso, de los resultados anteriores se

puede concluir que los AH de los carbones de bajo rango, al igual que los AH de otros medios, tienen la capacidad de retener o fijar una cierta proporción de materiales hidrofóbicos en su estructura, los cuales se pueden separar de estos geopolímeros mediante extracción con disolventes orgánicos.

IV.4.- ESTUDIO DE LOS RESIDUOS INSOLUBLES

Al justificar la inclusión del estudio de esta fracción, se enfatizó que la materia orgánica presente en el residuo estable que queda tras la separación de los componentes solubles en disolventes orgánicos y los extraíbles en medio alcalino, representa una de las formas más fidedignas de la materia orgánica original de los sedimentos, y, por tanto, el conocimiento de su estructura química puede suministrar una valiosa información sobre las fuentes y diagenésis de los mismos. En nuestro caso hemos denominado Residuo Insoluble (RI) a esta materia orgánica para evitar confusionismos terminológicos con el extendido concepto de Querógeno, sólo aplicable a depósitos de materia orgánica fósil exentos de Sustancias Húmicas.

El estudio de los RI plantea el mismo problema de inaccesibilidad analítica de otros geopolímeros, una vez resuelta la dificultad de su aislamiento con el menor grado de alteración posible y con el contenido más bajo posible de material inorgánico al que se encuentra íntimamente ligado.

Siguiendo el protocolo elegido en nuestro trabajo pudieron aislarse RI en los tres depósitos estudiados, en mayor proporción en las dos muestras de lignito (LAR-A 8,1 %, LAR-B 7,7 %) que en la de TP (6,5 %). Los porcentajes pueden considerarse muy bajos en comparación con los altos

niveles de fracciones húmicas presentes en las tres muestras.

La composición elemental de los tres RI fueron muy similares, oscilando entre márgenes estrechos (C, 61.5-62.1 %; H, 1.9-2.3 %; N, 0.2-1.0 %; cenizas 5.3-6.2 %).

Estos datos, como hemos repetido anteriormente, tienen un valor muy limitado en términos estructurales por la elevada complejidad de estos materiales. Tan sólo podemos señalar que el contenido en C cae dentro del margen (60-70%) típico de querógenos ligeramente evolucionados (Huc, 1980), y que el elevado contenido en oxígeno (alrededor del 35%, por diferencia) es una probable indicación de la presencia de grupos funcionales oxigenados en la estructura de los RI, aunque, de acuerdo con Verheyen et al., (1983), no debe descartarse una oxigenación artificial de las muestras como consecuencia del uso de álcalis fuertes para la separación de las SH, si bien se tuvo la precaución de realizar todos los procesos de extracción bajo atmósfera de N₂. De los valores de las razones atómicas H/C y O/C cabe deducir, por lo demás, el carácter altamente aromático de estos materiales.

La aplicación de técnicas de análisis más adecuadas, considerando conjuntamente los tres RI por la similitud de los resultados obtenidos, permitió la obtención de datos

estructurales más significativos, que se discutirá a continuación.

IV.4.1. CARACTERISTICAS ESPECTRALES

Los espectros de FT-IR y CP/MAS-RMN de ^{13}C fueron similares para los tres RI, por lo que solo se presentan en las Figs. IV.79 y IV.80 los espectros de una muestra significativa de RI, concretamente del de la muestra TP.

Los espectros FT-IR presentan una banda ancha de grupos OH, con máximo de absorción a 3430 cm^{-1} correspondiente a hidroxilos asociados intermolecularmente, y que podría ser los responsables del alto contenido en oxígeno de los RI. Además presentan otras dos bandas muy bien definidas y estrechas a 3695 y 3620 cm^{-1} , debidas posiblemente a los grupos OH de silicatos del mineral residual presente.

Una de las características más sobresalientes de los espectros FT-IR de estos residuos insolubles, es la presencia aún de bandas de absorción a 2930 y 2850 cm^{-1} , características de cadenas alifáticas. La presencia de estas bandas, junto a la de 1395 cm^{-1} , asignada a la flexión de metilo, refleja que estos residuos insolubles poseen cierto carácter alifático, como se ha comprobado recientemente para otros residuos insolubles de turbas y carbones de bajo rango (Kotra y Hatcher, 1988). En los espectros también se

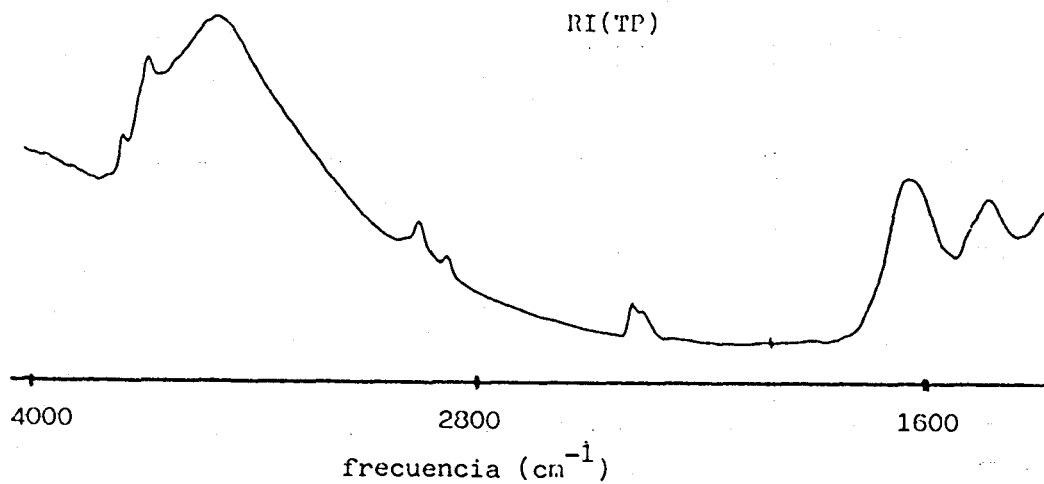


Fig. IV.79.- Espectro FT-IR parcial del residuo insoluble de la muestra TP.

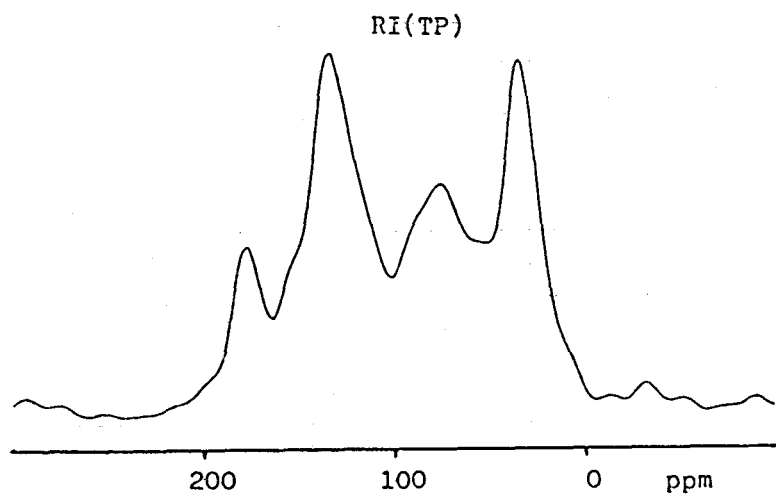


Fig. IV.80.- Espectro CP/MAS-RMN de ^{13}C del residuo insoluble de la muestra TP.

distingue la banda a 1620 cm^{-1} debida a las vibraciones C-C de anillos aromáticos y estructuras poliaromáticas.

El espectro de RMN representativo de los RI (Fig. IV.80) muestra la presencia de estructuras alifáticas (0-100 ppm), aromáticas (100-160 ppm) y grupos carboxilos (175 ppm).

La proporción de las estructuras mayoritarias de caracter alifático y aromático presentes en los diversos RI, determinada por integración de los espectros, se presenta en la Tabla IV.17:

TABLA IV.17.- Cuantificación de los C en estructuras alifáticas y aromáticas presentes en los diferentes RI

Muestras	0-46 ppm	110-160 ppm
RI-TP	24.02	65.12
RI-LAR-A	18.05	66.78
RI-LAR-B	19.43	70.97

Todos los RI se caracterizan por la presencia de bandas más prominentes en la región aromática que en la región alifática. Los RI se muestran en los tres casos como la fracción orgánica más aromática de las aisladas de las muestras totales. La presencia del carbono alifático

endógeno observado por FT-IR y RMN coincide con experiencias anteriores en las que se detectó la liberación de diversos tipos de compuestos alifáticos tras degradar el RI de LAR-A con persulfato potásico y con permanganato potásico (González-Vila et al. 1987).

En la Tabla IV.18 se muestran las concentraciones de spines en las distintas RI determinadas por ESR.

Tabla IV.18.- Concentración de spines en los distintos RI

Muestra	conc. (spin/g)
RI (TP)	5.40×10^{17}
RI (LAR-A)	3.64×10^{17}
RI (LAR-B)	5.81×10^{17}

El contenido en radicales libres es similar al de las muestras totales y AH.

La naturaleza y concentración de radicales libres en RI de diferentes orígenes han sido estudiados por varios autores (Suzuki y Taguchi, 1983; Aizenshtat et al., 1986). Las propiedades ESR de radicales libres en RI son difíciles de estudiar por la complejidad intrínseca de las muestras y la presencia de minerales. Morishima y Matsubayashi, (1978),

reconocen que la concentración de radicales medida por ESR en RI aislados de carbones está probablemente distribuida desordenadamente y presenta una buena correlación con la historia geotérmica de las muestras.

Recientemente, Bark et al., (1988), han propuesto el uso de la concentración de radicales como un parámetro del grado de maduración de RI, pero manejando unas diferencias entre valores que no se encuentran en las muestras estudiadas.

IV.4.2.- PIROLISIS FLASH-GC-MS DE LOS RESIDUOS INSOLUBLES

Entre las técnicas degradativas más frecuentemente usadas en el estudio de querógenos, materiales afines a los RI de nuestras muestras, se encuentra la Py-GC-MS.

En las Figs. IV.81, IV.82 y IV.83 se muestran los pirogramas de los diferentes RI. Los números de los picos cromatográficos corresponden a los compuestos detallados en la Tabla IV.6.

La principal característica de los productos de pirólisis de estos residuos insolubles es la presencia de series homólogas de n-alquenos y n-alcanos hasta cerca del C₃₀, demostrando que este material aún conserva un gran carácter alifático, como se comprobó anteriormente por

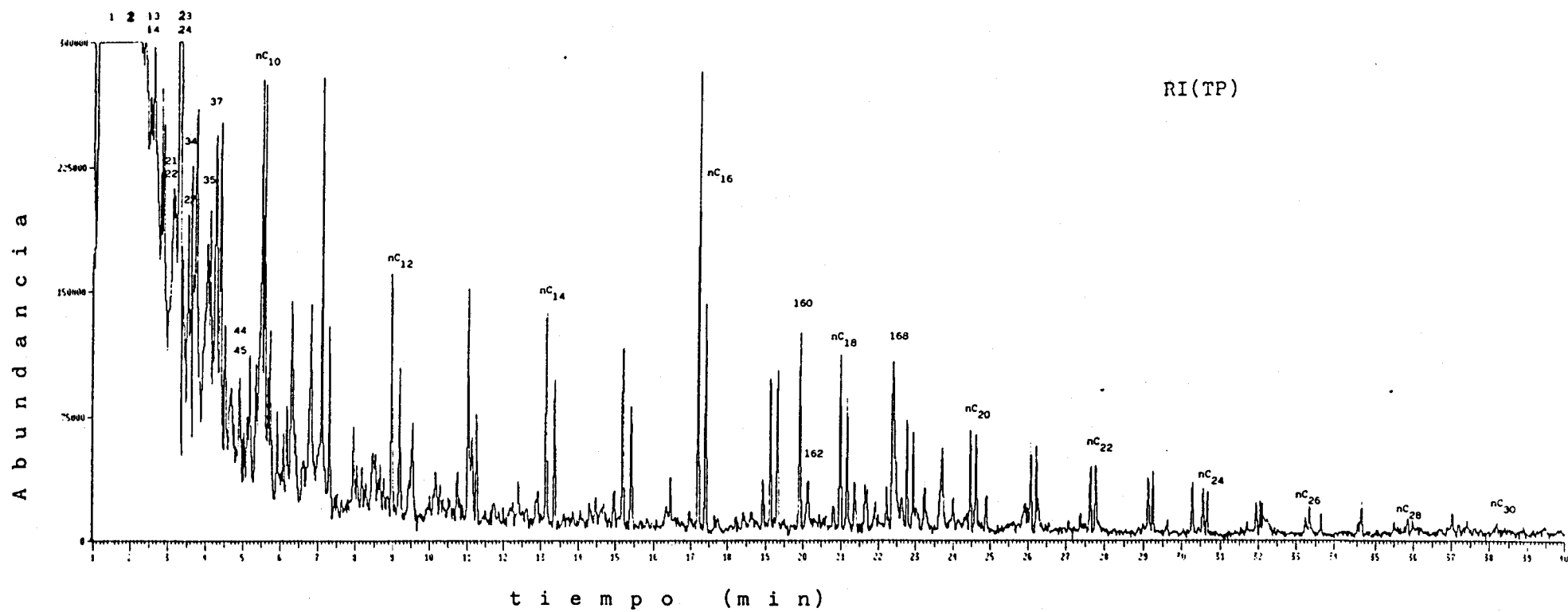


Fig. IV.81.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas del residuo insoluble de TP.

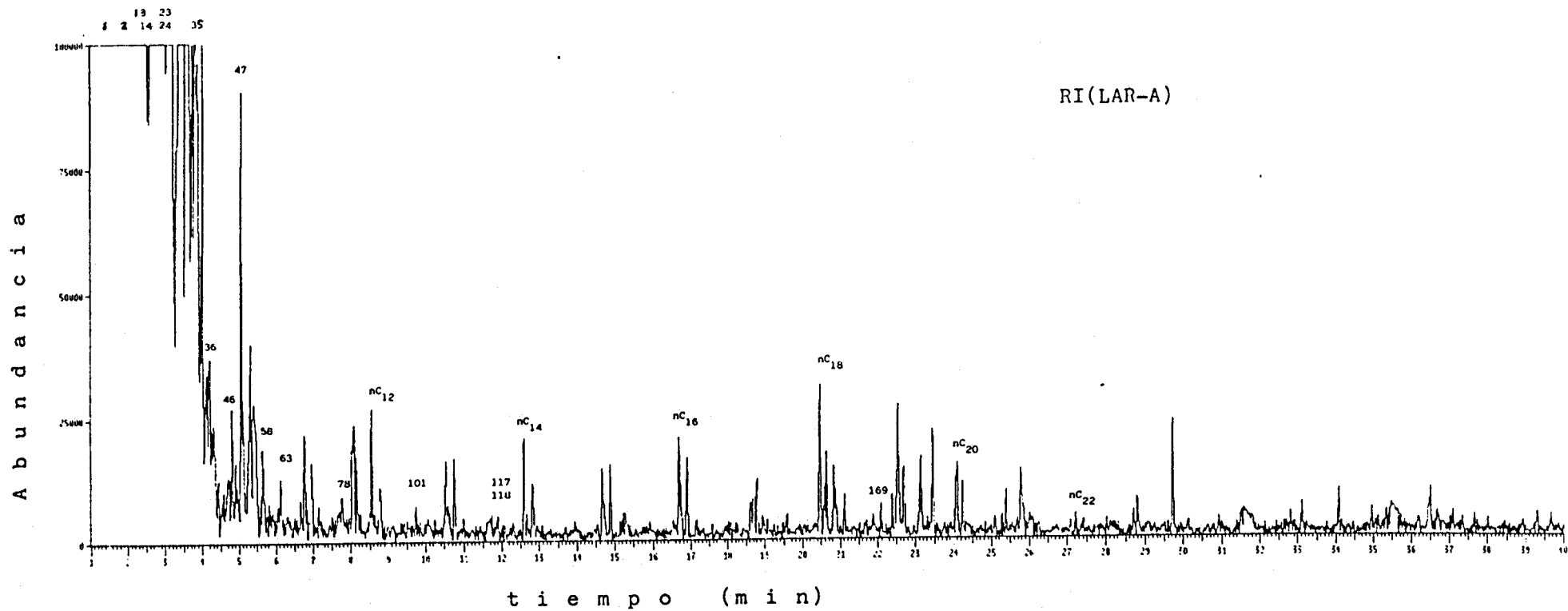


Fig. IV.82.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas del residuo insoluble de LAR-A.

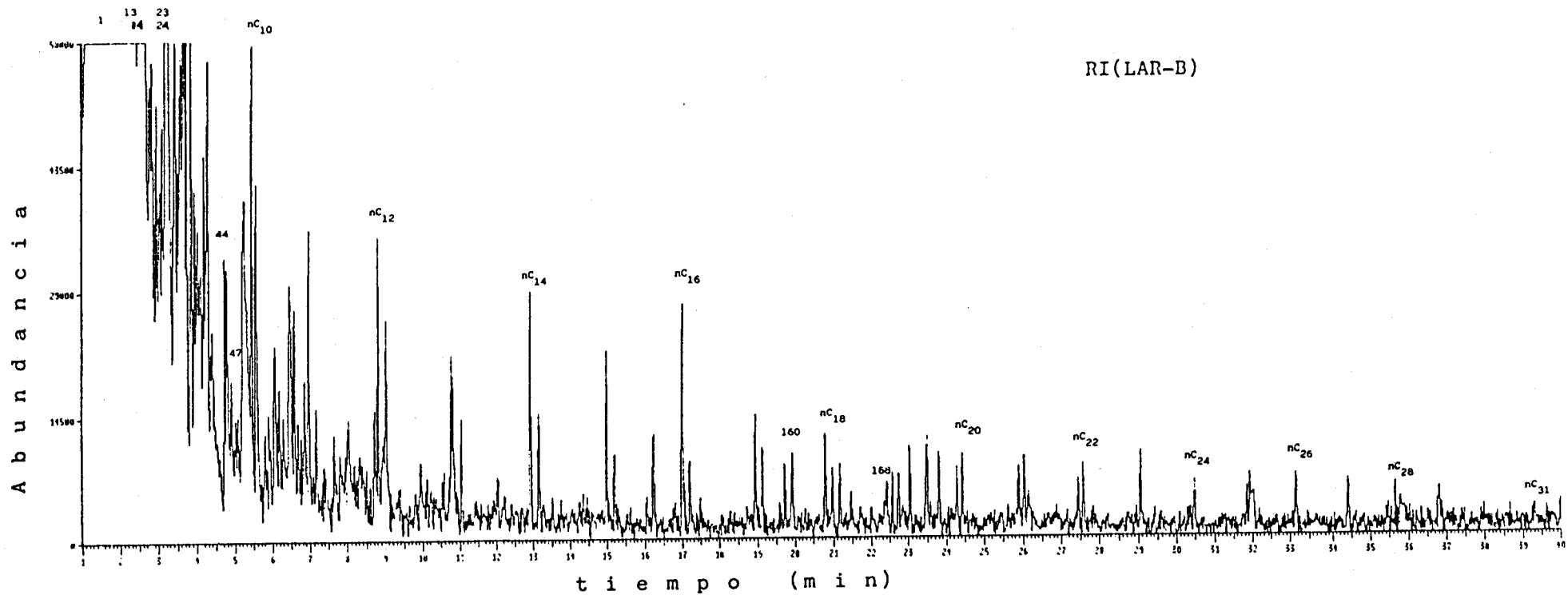


Fig. IV.83.- Pirólisis flash-cromatografía de gases-espectrometría de masas del residuo insoluble de LAR-B.

métodos espectroscópicos. El resultado coincide con el de otros autores, que han mostrado mediante estudios por RMN de ^{13}C (Hatcher et al., 1983) y Py-GC-MS (Kotra y Hatcher, 1988), que los RI de carbones de bajo rango presentan una estructura macromolecular con un gran caracter alifático.

El caracter alifático de los RI, puede derivar de uno o más orígenes, incluyendo la participación en los mismos de biopolímeros altamente alifáticos identificados recientemente en plantas vasculares y algas (Tegelaar et al., 1989), los cuales se asocian, o pueden asociarse con las turbas y los lignitos.

En carbones de bajo rango se ha demostrado que al aumentar el grado de enterramiento, la biomasa más lábil se pierde preferencialmente lo que resulta en una concentración de los materiales más resistentes al ataque químico y microbiológico, como son los biopolímeros alifáticos descritos anteriormente, dando lugar a un RI altamente alifático (Orem y Hatcher, 1987).

Tambien se han identificado entre los productos de pirólisis de los RI prist-1-eno (160) y prist-2-eno (162). La presencia de estos compuestos en los pirolizados de los carbones y su ausencia en los extractos bituminosos permite sugerir, de acuerdo con Philp (1985) que el pristano está unido químicamente a la estructura del carbón.

IV.4.3.- EXTRACCION DE LIPIDOS RETENIDOS EN LOS RESIDUOS INSOLUBLES

La extracción secuencial con hexano y cloroformo de los RI permitió identificar un conjunto de series de compuestos orgánicos tales como alcoholes grasos, alcanos, monoacilglicéridos y ácidos grasos. La mayor parte de los compuestos presentes en ambos extractos son neutros. Los ácidos grasos presentes tienen una distribución similar a la observada en los extractos de los AH, en un rango de C_{12} a C_{32} , con predominio par y distribución bimodal con máximos a C_{16} y C_{24} . Al igual que en los AH, se encontraron también los ramificados C_{15} y C_{17} , y los insaturados $C_{16:1}$, $C_{18:1}$. Es posible que su presencia en el residuo insoluble se deba a un reparto parcial de los ácidos grasos entre el AH y el RI.

Mientras que en los extractos de hexano de los AH, los alcanos se identificaron en cantidades trazas, y eran mayoritariamente de cadena corta, en los extractos de hexano del RI se identificaron en el rango desde C_{14} a C_{33} , como se observa en el cromatograma del ion m/z 57 de la Fig. IV.84. Los homólogos mayores de C_{22} presentan un predominio impar y máximos para C_{25} , C_{27} , C_{29} y C_{31} , siendo característicos de plantas superiores. Los homólogos inferiores presentan un máximo a C_{17} , característico de algas y organismos inferiores.

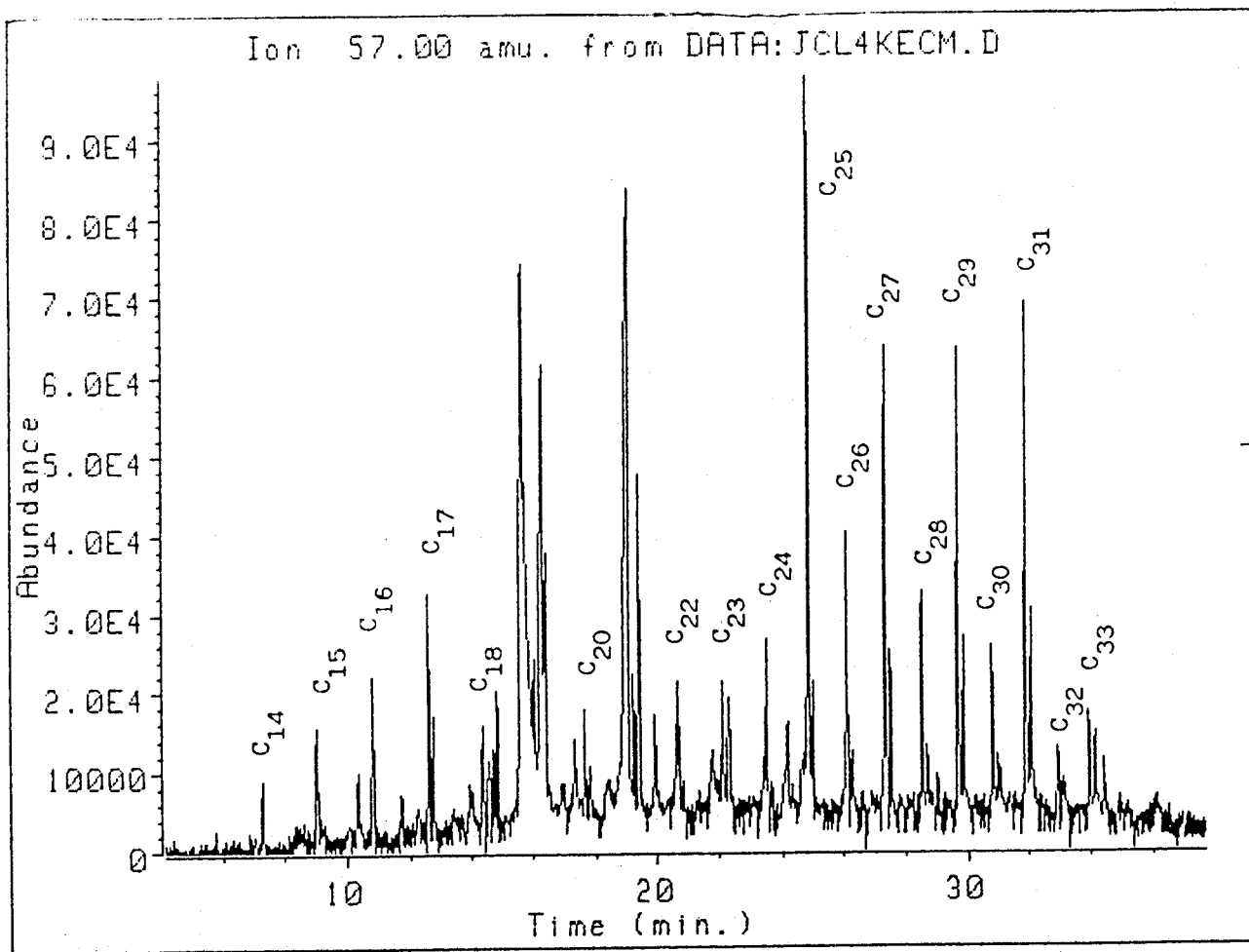


Fig. IV.84.- Cromatograma reconstruido del ion m/z 57 de los lípidos retenidos en el residuo insoluble de LAR-B, mostrando la distribución de los n-alcenos.

Los alcoholes constituyen la serie mayoritaria presente en esta fracción. En la Fig. IV.85 se presenta el cromatograma reconstruido del ión m/z 75 característico de los alcoholes grasos silanizados, los cuales se identificaron en el rango de C_{12} a C_{30} , con un fuerte predominio de los homólogos de cadena par de átomos de carbono y distribución bimodal con máximos a C_{16} y otro más pequeño a C_{22} . También es de destacar la presencia del alcohol isoprenoide dihidrofitol, proveniente de la degradación de la clorofila (Volkman y Maxwell, 1986).

Se encontraron también una serie de compuestos cuyos espectros de masas presentaban picos bases a m/z $117 + (14n)$, con $n = 0, 1, \dots, 8$, posiblemente correspondientes a alcoholes secundarios con el grupo $-OH$ en las posiciones 2-, 3-, ... 10- respectivamente, y cuyos picos cromatográficos están superpuestos en la Fig. 86. En los espectros de masas de estos alcoholes no se observan los iones moleculares, pero parece ser que corresponden a alcoholes de 19 átomos de carbono, ya que eluyen en el cromatograma justo antes del alcohol normal C_{19} . La presencia de esta serie de alcoholes secundarios es inusual ya que en las plantas superiores, los alcoholes secundarios están siempre libres y nunca como ésteres y suelen presentar cadenas impares, principalmente C_{29} y C_{31} (Kolattukudy, 1976).

Se han identificado también dos compuestos que según

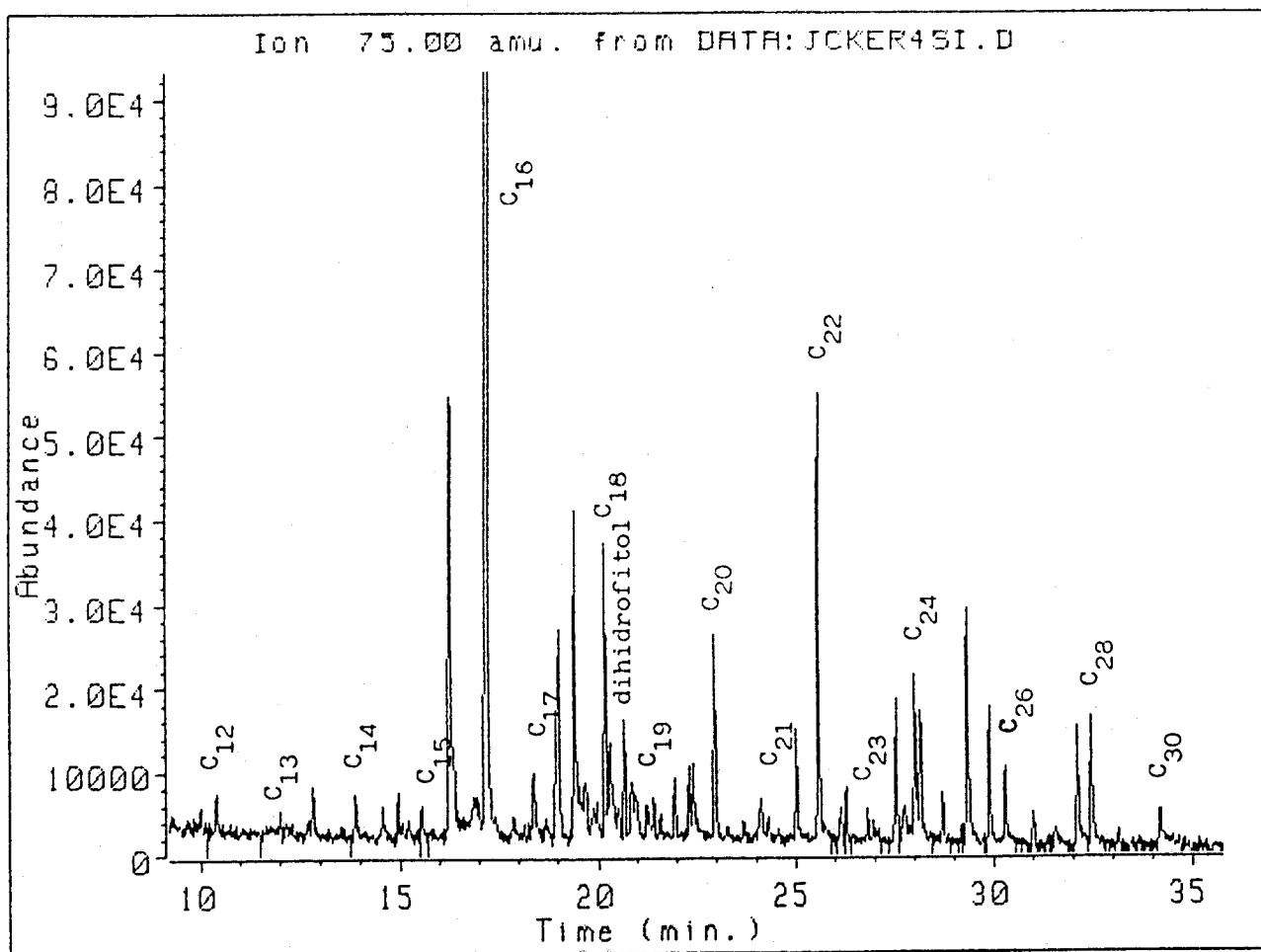


Fig. IV.85.- Cromatograma reconstruido del ión m/z 75 de los lípidos retenidos en el residuo insoluble de LAR-B, mostrando la distribución de los n-alcoholes.

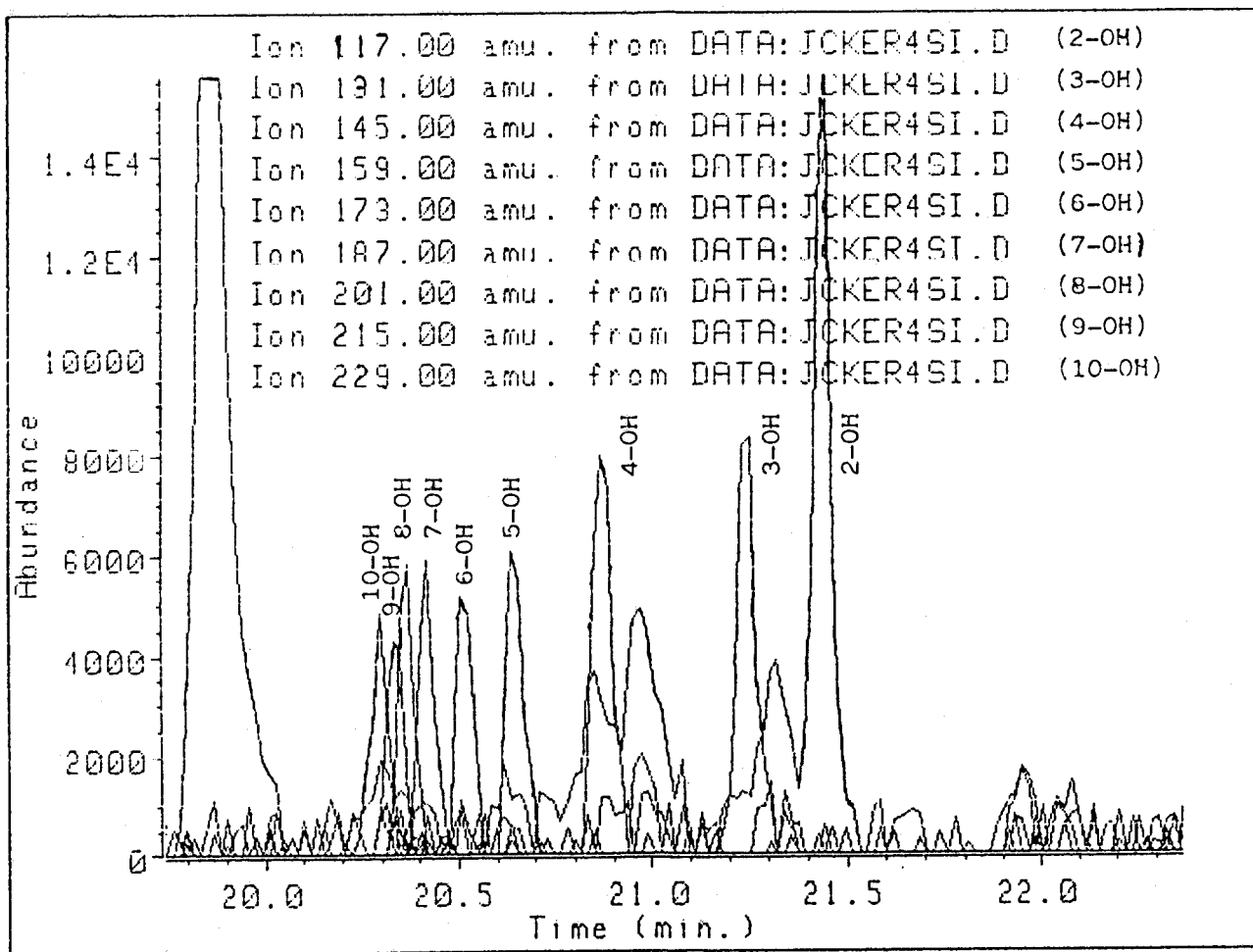


Fig. IV.86.- Cromatogramas reconstruidos y superpuestos de los iones a m/z 117 + 14n, mostrando la serie de alcoholes secundarios.

sus espectros de masas parecen corresponder a dihidroxiácidos, de C_{16} y C_{18} , componentes característicos de la cutina y la suberina de las plantas superiores (Kolattukudy, 1976).

En los extractos del RI se identificaron asimismo derivados del glicerol. Estos compuestos corresponden a monoacilgliceroles de los ácidos C_{16} y $C_{18:1}$, que se encuentran unidos a la molécula de glicerol por la posición 1- o por la 2-. En la Fig. IV.87 se muestran los espectros de masas de los monoacilgliceroles del ácido $C_{18:1}$. La presencia de grandes cantidades de monoglicéridos podría indicar una degradación 'in situ' de los triglicéridos originales por saponificación parcial durante el proceso de extracción de los AH. Estos compuestos provienen posiblemente de los triacilgliceroles, los cuales no se han encontrado en sedimentos de esta antigüedad. Cranwell (1988) los identificó en sedimentos lacustres del Pleistoceno indicando que su supervivencia podría reflejar tanto el origen como el medioambiente deposicional. En bacterias, los glicéridos neutros solo representan un porcentaje minoritario del total de lípidos, estando normalmente en forma de fosfolípidos y glicolípidos (Fulco, 1983). Los glicéridos son muy raros en las plantas superiores. Los triglicéridos son una clase importante de lípidos neutros en flagelados y diatomeas (Holz, 1981; Parrish y Wangersky, 1987; Parrish, 1988). Sin embargo, no pueden usarse como

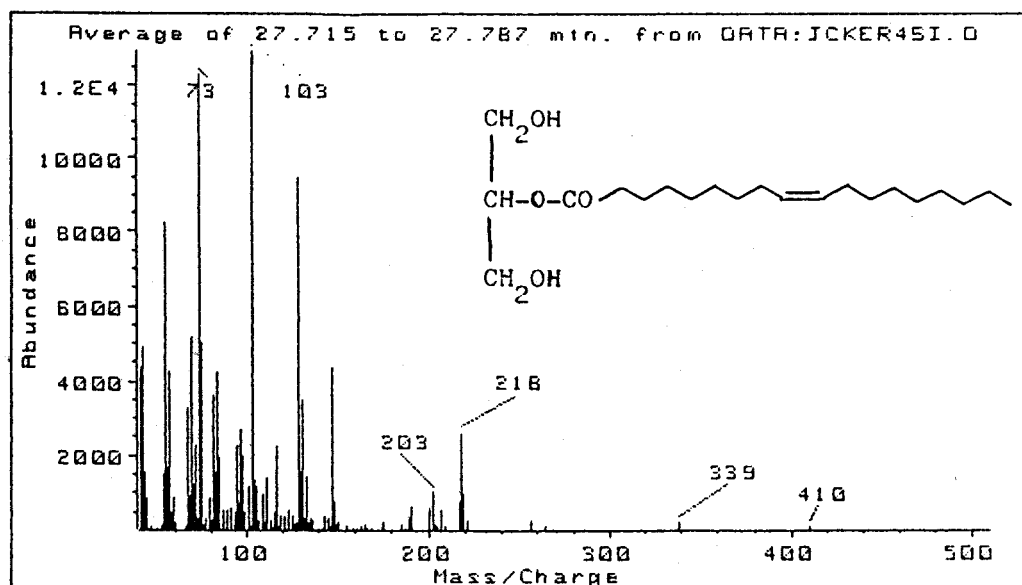
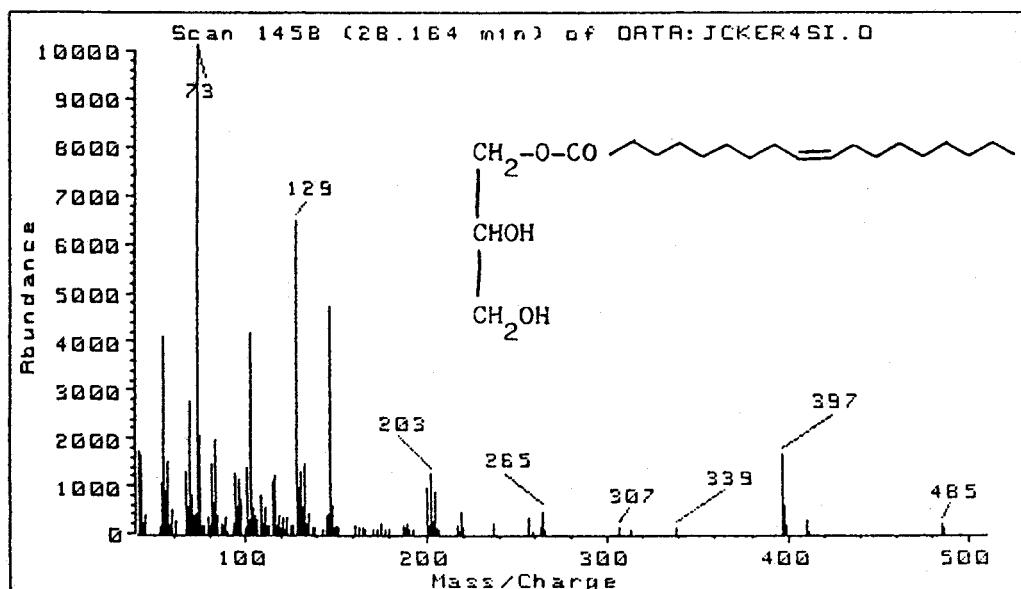


Fig. IV.87.- Espectros de masas de los monoacilglicéridos del ácido oleico (C_{18:1}), silanizados.

indicadores directos de la producción de fitoplankton, ya que se han encontrado en otros organismos también marinos (Henderson et al., 1981; Kattner et al., 1981). Se han encontrado como componentes mayoritarios de los lípidos en superficies marinas y en fitoplankton (Morris et al., 1983; Parrish, 1987), siendo las algas un origen muy posible de triglicéridos en estos casos. Los monoglicéridos y diglicéridos son constituyentes minoritarios en las células, pero son intermedios importantes en las rutas anabólicas y catabólicas de ésteres de ácidos grasos (Gurr y James, 1980; Kindl, 1984).

En resumen, como posible explicación a la detección de las series de compuestos descritas en los extractos de AH y RI, se pueden hacer las siguientes consideraciones. Es conocido que la materia orgánica sedimentaria, incluida la de carbones, contiene también lípidos complejos (poliésteres), que no pueden extraerse fácilmente con disolventes orgánicos debido a su alto peso molecular. En vista de los resultados anteriores se puede concluir que durante la extracción de las SH en medio alcalino, se puede producir una saponificación real de este material lipídico residual, dando lugar a la formación de nuevas series de compuestos tanto ácidos como neutros. Los compuestos de carácter ácido, en medio alcalino, estarán en forma de sales y se disolverán junto con las SH. Al acidificar estas para separar los AH de los AF, se liberarían los diferentes

ácidos grasos y precipitarían junto con los AH quedando retenidos por estos. Los compuestos de carácter neutro, en su mayor parte alcoholes y alcanos, no serán solubles en medio alcalino y quedarán precipitados junto con el RI.

V.- CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha abordado la caracterización geoquímico-orgánica de dos sedimentos carbonosos próximos geográficamente pertenecientes a la cuenca Miocénica de Granada, concretamente la turba de Padul (TP) y dos horizontes del lignito de Arenas del Rey (LAR-A y LAR-B). Del análisis de los resultados experimentales y la discusión de los mismos cabe extraer las siguientes conclusiones generales:

(1) El estudio de las muestras totales por análisis elemental, métodos espectroscópicos (FT-IR, ESR y CP/MAS-RMN de ^{13}C) y degradaciones térmicas (pirólisis lenta y pirólisis flash), permitió apreciar una disminución de la funcionalidad al pasar de la muestra de turba (TP) a las de los dos horizontes de lignito (LAR-A y LAR-B), como consecuencia de pérdidas progresivas de hidratos de carbono y lignina. En el mismo sentido se observan aumentos de la estabilidad térmica y de la aromaticidad de las muestras, aunque todas ellas conservan carácter alifático en mayor o menor medida.

(2) El carácter alifático se debe en todas las muestras a las mitades alifáticas de los restos de plantas superiores, más o menos alterados, que contienen. Además, de acuerdo con otros autores y principalmente en base a los resultados de pirólisis flash, se sugiere que parte del carácter alifático puede deberse a la presencia en la materia orgánica

sedimentaria de biopolímeros altamente alifáticos y no saponificables, presentes en cutículas de plantas actuales y fósiles y en las paredes celulares de algunas especies de algas. Estos biopolímeros, aunque son constituyentes minoritarios de la biomasa vegetal, pueden preservarse y concentrarse selectivamente durante las primeras etapas de diagénesis al estar menos afectados por la degradación química y microbiológica.

(3) La caracterización de los bitúmenes globales por análisis elemental y métodos espectroscópicos (FT-IR y CP/MAS-RMN de ^{13}C) indicó que estaban compuestos fundamentalmente por cadenas polimetilénicas, con una ligera mayor funcionalidad en el bitumen de TP. Las mismas técnicas demostraron que la mera separación de los bitúmenes en resinas y ceras no era suficiente para reducir la extrema complejidad de los mismos ya que ambas subfracciones seguían siendo una mezcla compleja de lípidos sin resolver.

(4) La fracción bituminosa representa solo una pequeña parte de la materia orgánica total en las muestras, pero su estudio en profundidad ha permitido correlacionar cambios pequeños en las distribuciones moleculares de las diversas series de compuestos identificados en cada muestra con cambios en sus respectivos grados de madurez, así como determinar la contribución de los diversos tipos de materiales que dieron lugar a la formación de ambos

sedimentos. El estudio detallado por GC/MS de las fracciones de resinas y ceras permitió identificar las series de compuestos que se relacionan en la Tabla V.1, con indicación de su significación geoquímico-orgánica.

(5) En general, las distribuciones de las series homólogas identificadas en los bitúmenes, expresadas por el número de componentes de las mismas, sus longitudes de cadena y sus índices de preferencia de carbono (IPC), indican tanto una contribución de plantas terrestres superiores (caracterizada por los homólogos superiores a C_{20}) como de organismos inferiores (homólogos inferiores a C_{20}) a la materia orgánica deposicional de los tres depósitos estudiados. Estas contribuciones se reflejan también en la presencia de otros compuestos más específicos. Así, la detección de compuestos diterpénicos, principalmente de esqueletos de abietano, pimarano, filocladano y kaurano, indica la influencia de plantas terrestres superiores, y más concretamente de coníferas. En todas las muestras se observa la influencia de actividad microbiana, manifestada por la identificación de diversos tipos de compuestos entre los que destacan los triterpenos de tipo hopano, los ácidos grasos ramificados y los β -hidroxiácidos.

(6) La distribución de los esteroides identificados indica que en el origen de la materia orgánica de LAR-A y en menor medida LAR-B, pudo haber una contribución de plankton

Tabla V.1.

Compuesto	Origen
n-alcanos	microorganismos ($< C_{20}$), plantas superiores ($> C_{20}$)
n-ácidos grasos	microorganismos ($< C_{20}$), plantas superiores ($> C_{20}$)
ácidos grasos ramificados	bacterias
n-alcan-2-onas	oxidación microbiana de alcanos y/o ácidos grasos.
n-aldehidos	oxidación microbiana de alcoholes
n-alcoholes	plantas superiores
n-alcan-2-oles	oxidación microbiana de alcanos
isoprenoides	fitol (organismos fotosintetizadores)
β -hidroxiácidos	bacterias
w-hidroxiácidos	plantas superiores
esteroles	plankton marino (C_{27}), plantas superiores (C_{29})
estan-3-onas	organismos vivos (5α), degradación de esteroides (5α y 5β)
compuestos diterpénicos	plantas superiores
triterpenos tipo hopano	bacterias (17β , 21β)
triterpenos tipo lupano	plantas superiores (angiospermas dicotiledonias)
hidrocarburos policíclicos aromáticos	degradación de terpenos precursores de plantas superiores

marino, lo cual estaría de acuerdo con otros estudios geológicos realizados sobre este lignito, que sugieren un origen alóctono, pudiendo tratarse de una formación de estuario o delta.

(7) Por otra parte, las distribuciones de las series homólogas identificadas en los bitúmenes sugieren que estos depósitos han experimentado una historia térmica suave durante la deposición y el enterramiento, encontrándose la turba TP en un estado menos evolucionado y en una etapa de diagénesis inferior a la de LAR-A y LAR-B. La inmadurez de las muestras se refleja igualmente por la detección de estanonas con la configuración exclusiva 5^a y la presencia de hopanos de estequiometría 17 β (H), 21 β (H). La mayor presencia de hopanos insaturados y de ácidos diterpénicos, así como el menor contenido en compuestos aromáticos en TP también confirman las diferencias entre los sedimentos antes apuntadas.

(8) En las tres muestras destaca el elevado contenido en sustancias húmicas (SH) (79-89 % de materia orgánica), y particularmente la presencia de ácidos fúlvicos (AF), como una indicación más de su bajo grado de madurez. Los estudios de las fracciones húmicas (AH y AF) por análisis elemental, métodos espectroscópicos (FT-IR, ESR y CP/MAS-RMN de ¹³C) y pirólisis flash muestran que las fracciones de ácidos húmicos (AH), las más importantes cuantitativamente,

reflejan con gran aproximación las características de las muestras totales, mientras que los ácidos fúlvicos (AF) son más diferentes, caracterizándose por la mayor presencia de grupos O-alquil, probablemente de polisacáridos, y grupos COOH. Los AH son algo más aromáticos que los AF aunque ambas fracciones contienen también estructuras alifáticas de idéntico origen que las muestras totales.

(9) Los AH de TP están más funcionalizados y son menos aromáticos que los del lignito, debido a la mayor presencia de restos de hidratos de carbono y proteínas en este AH, lo que también viene a confirmar la contribución reciente de materiales vegetales a estos sedimentos y el mayor grado evolutivo del lignito. La menor concentración de radicales libres en el AH de LAR-A así como la menor presencia de lignina, apoya por otra parte la posible contribución de plankton marino en la formación del lignito anteriormente señalada.

(10) Los AH aislados de las tres muestras tienen la capacidad de retener o fijar materiales hidrofóbicos en su matriz. Así, se han detectado en extractos de hexano y cloroformo principalmente ácidos grasos, α - y ω -hidroxi-ácidos y ácidos α,ω -dicarboxílicos. Se sugiere que el origen mayoritario de estos compuestos podría estar en una posible saponificación de los poliésteres de alto peso molecular presentes en el carbón, durante la extracción de las SH, sin

descartar la presencia de moléculas atrapadas originalmente en la matriz macromolecular de los mismos. Esta saponificación daría lugar a la formación de nuevas series de compuestos, tanto ácidos como neutros, que se repartirían entre las sustancias húmicas y el residuo insoluble respectivamente.

(11) Esta hipótesis se confirma por la presencia en el residuo insoluble que queda después de extraer los bitúmenes y las sustancias húmicas, de compuestos hidrofóbicos extraíbles con disolventes orgánicos. Entre los compuestos identificados en los RI destacan principalmente alcoholes grasos, α,ω -dioles, monoacilglicérols y alcanos.

(12) El estudio por análisis elemental, métodos espectroscópicos (FT-IR, CP/MAS-RMN de ^{13}C) y pirólisis flash del residuo insoluble indican que es la fracción orgánica más aromática de las separadas de las muestras totales, aunque conserva también cierto carácter alifático, derivado posiblemente del biopolímero alifático anteriormente citado.

VI.- BIBLIOGRAFIA

Aiken, G.R.; McKnight, D.M.; Wershaw, R.L. y McCarthy, P.; Humic substances in soil, sediment and water.- Geochemistry, isolation and characterization, Wiley, New York, 692 pp, 1985.

Aizenshtat, Z; Perylene and its geochemical significance, Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 559-567, 1973.

Aizenshtat, Z; Stoler, A; Cohen, Y. y Neilson, H.; The geochemical sulfur enrichment of recent organic matter by polysulfides in the Solar lake (Sinai), en: M. Bjoroy, P. Albrecht, C. Cornford, K. de Groot, G. Eglinton, E. Galimov, D. Leythausen, R. Pelet, J. Rullkötter y G. Speers (eds.), Advances in Organic Geochemistry, 1981, Wiley, Chichester, 279-288, 1983.

Albaigés, J.; Algaba, J. y Grimalt, J.; Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments, Org. Geochem., 6, 223-236, 1984.

Alexander, R.; Kagi, R.I.; Rowland, S.J.; Sheppard, P.N. y Chirila, T.V.; The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleums, Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 385-395, 1985.

Alexander, G; Hazai, J.; Grimalt, J. y Albaigés, J.;

Occurrence and transformations of phyllocladanes in brown coals from Nograd Basin, Hungary, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2065-2073, 1987.

Allan, J.; Bjoroy, M. y Douglas, A.G.; Variation in the content and distribution of high molecular weight hydrocarbons in a series of coal macerals of different ranks, en: *Advances in Organic Chemistry 1975*, R. Campos y J. Goñi eds., Pergamon, Oxford, 633-654, 1977.

Allan, J. y Douglas, A.G.; Variations in the content and distribution of n-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1223-1230, 1977.

Andreyev, L.V.; Nemirovskaya, I.B.; Nikitin, D.I.; Tomashchuck, A.Yu. y Khmel'nitskiy, R.A.; Lipid composition of humus, *Pochrovedeniye*, 8, 61-68, 1980.

Aplin, R.T.; Cambre, R.C. y Rutledge, P.S.; The taxonomic distribution of some diterpene hydrocarbons, *Phytochemistry*, 2, 205-214, 1963.

Aquino Neto, F.R.; Restle, A.; Connan, J. Albrecht, P. y Ourisson, G.; Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleums, *Tetrahedron Letters*, 23, 2027-2030, 1982.

Arnosti, C. y Müller, P.J.; Pyrolysis-GC-characterization of whole rock and kerogen-concentrate samples of immature Jurassic rocks from NW-Germany, *Org. Geochem.*, 11, 505-512, 1987.

Arpino, P.; Albrect, P. y Ourisson, G.; Series homologues aliphatics dans un sediment eocène d'origen lacustre, *C.R. Acad. Sci., Ser. D*, 270, 1760-1763, 1970.

Arpino, P.; Les lipides de sédiments lacustres éocènes, Ph.D. Thesis, University of Strasbourg, Strasbourg, 1973.

Atherton, N.M.; Cranwell, P.A.; Floyd, A.J. y Haworth, R.D.; Humic acid. I.- ESR spectra of humic acids, *Tetrahedron*, 23, 165, 1967.

Axelsson, D.E.; Solid state NMR of fossil fuels, Multiscience Publications Ltd., Montreal, 1985.

Baker, C. y Wang, L.; Applications of pyrolysis in petroleum geochemistry: a bibliography, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 13, 9-61, 1988.

Bartle, K.D.; Martin, J.G. y Willians, D.F.; Chemical nature of a supercritical gas extract of coal at 350-C, *Fuel*, 54, 226-235, 1975.

Bel'kevich, P.I.; Dolidovich, E.F.; Klochai, T.D.; Yurkevich, E.A. y Prokharev, G.M.; Study of the composition of the alcohol soluble part of bitumen resin from southern Uralian deposit coals, Vetsi Akad. Navuk B.S.S.R., Ser. Khim., 6, 114-116, 1979.

Bellamy, L.J.; The infrared spectra of complex molecules. vol. II, Chapman and Hall, London, 299 pp, 1980.

Berkowitz, N.; An introduction to coal technology, Academic Press, 1979.

Blois, M.S.; Brown, H.W. y Marling, J.E.; Precision g-value measurements on free radicals of biological interest, En: Free radicals in biological systems, M.S. Blois, H.W. Brown, R.M. Lemmon, R.O. Lindblam and M. Weissbluth (eds.), Academic Press, New York, 1961.

Boon, J.J.; deLeeuw, J.W. y Burlingame, A.L.; Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze. III. Structural analysis of the monoenoic and polycyclic fatty acids, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 631-645, 1978.

Boon, J.J. y deLeeuw, J.W.; Marine Chemistry, 7, 117, 1979.

Bracewell, J.M.; Robertson, G.W. y Welch, D.I.; Polycarboxylic acids as the origin of soil organic matter,

J. Anal. App. Pyrol., 2, 239-248, 1980.

Bracewell, J.M.; The characterization and validity of structural hypotheses. Group report, En: F.H. Frimmel y R.F. Christman eds., Humic substances and their role in the environment, John Wiley sons, 151-164, 1988.

Brassell, S.C.; The lipids of deep sea sediments: their origin and fate in the Japan Trench, Ph.D. Thesis, University of Bristol, 1980.

Brassell, S.C.; Wardroper, A.M.K.; Thompson, I.D.; Maxwell, J.R. y Eglinton, G.; Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments, Nature (London), 290, 693-696, 1981.

Briggs, L.H.; The identity of α -dihydrophylocladane with iosene, J. Chem. Soc. Par I, 1035-1036, 1937.

Brooks, J.D. y Smith, J.W.; The diagenesis of lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. I, Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 2389-2397, 1967.

Brooks, J.D. y Smith, J.W.; The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas.-II. Coalification and the formation of oil and gas in the Gippsland basin, Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1183-1194,

1969.

Brooks, P.W.; Eglinton, G.; Gaskell, S.J.; McHugh, D.J.; Maxwell, J.R. y Philp, R.P.; Lipids of recent sediments. II. Branched and cyclic alkanes and alkanolic acids of some temperate lacustrine and subtropical lagoonal/tidae-flat sediments, *Chem. Geol.*, 20, 189-204, 1977.

Brooks, P.W.; Maxwell, J.R. y Patience, R.L.; Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C18 ketone in recent sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1175-1180, 1978.

Burlingame, A.L. y Simoneit, B.R.T.; Isoprenoid fatty acids isolated from the kerogen matrix of the Green River Formation (Eocene), *Science*, 180, 531-533, 1968.

Cardoso, J.; Brooks, P.W.; Eglinton, G.; Goodfellow, R.; Maxwell, J.R. y Philp, R.P.; Lipis of recently-deposited algal mats at Laguna Mormona, Baja California, en: *Environmental Biogeochemistry*, J.O. Nriagn ed., Ann Abor Science, 149-174, 1976.

Cardoso, J.N. y Chicarelli, M.I.; The organic geochemistry of the Paraiba Valley and Muran oil shales, en: M. Bjoroy et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry*, 1981, John Wiley, Chichester, 828-833, 1983.

Casagrande, D.J.; Idow, G.; Friedman, A.; Rickert, P.; Siefert, K. y Schelenz, D.; H₂S incorporation in coal precursors: origins of organic S in coal, *Nature (London)*, 282, 599-600, 1979.

Casagrande, D.J. y Ng, L.; Incorporation of elemental sulphur in coal as organic sulphur, *Nature (London)*, 282, 598-599, 1979.

Castillo, S.; Bennin, S.; Gas, G. y Traverse, J.P.; Pyrolysis mechanisms studied on labelled lignocellulosic materials: methods and results, *Fuel*, 68, 174-177, 1989.

Chaffee, A.L.; The organic geochemistry of Australian coals, Ph. D. Thesis, University of Melbourne, Melbourne, Vic, 1981.

Chaffee, A.L.; Perry, G.J. y Johns, R.B.; Carboxylic acids and coal structure, en: *Coal structure*, M.L.Gorbaty y K. Ouchi eds., Am. Chem. Soc., Washington, 113-131, 1981.

Chaffee, A.L. y Johns, R.B.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals.I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2141-2155, 1983.

Chaffee, A.L.; Hoover, D.S.; Johns, R.B. y Schweighardt,

F.K.; Biological markers extractable from coals, en: Biological markers in the sedimentary record, R.B. Johns ed., Elsevier, 311-345, 1986.

Chang, T.-L.; Mead, T.E. y Zinkel, D.F.; Mass spectra of diterpene resin acid methyl esters, J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 455-461, 1971.

Chang, H.-C.K.; Nishioka, M.; Bartle, K.D.; Wise, S.A.; Bayona, J.M.; Markides, K.E. y Lee, M.L.; Identification and comparison of low-molecular weight neutral constituents in two different coal extracts, Fuel, 67, 45-57, 1987.

Chappe, B.; Albrecht, P. y Michaelis, W.; Polar lipids of archaebacteria in sediments and petroleums, Science, 217, 65-66, 1982.

Cheshire, M.V.; Cranwell, P.A.; Falshaw, C.P. y Floyd, A.J.; Humic acid. II.- Structure of humic acids, Tetrahedron, 23, 1669-1682, 1967.

Chicarelli, M.I.; Damasceno, L.P. y Cardoso, J.N.; Diagenetic chemistry of the Paraiba Valley oil shale, en: Advances in Organic Geochemistry 1983, P.A. Schenck, J.W. DeLeeuw y G.W.M. Lijmbach eds., Or. Geochem., 6, 153-155, 1984.

Chou, M.M.; Lake, M.A. y Griffin, R.A.; Flash pyrolysis of coal, coal maceral and coal derived pyrite with on-line characterization of volatile sulfur compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 13, 199-207, 1988.

Choudhury, D.; Sanyal, P.K. and Banerjee, A.K.; Stepwise fragmentation of coal by H_2O_2 -trifluoroacetic acid oxidation, *Fuel*, 67, 177-181, 1988.

Christman, R.F. y Gjessing, E.T.; Aquatic and terrestrial humic materials, *Ann Arbor Sci., Michigan*, 1983.

Commoner, B.; Townsend, J. y Pake, G.E.; Free radicals in biological materials, *Nature*, 174, 689-691, 1954.

Cookson, D.J. y Smith, B.E.; An investigation of the utility of 1H and ^{13}C NMR chemical shift data when applied to fossil products, *Coal Science and Chemistry*, A. Volborth ed., Elsevier, Amsterdam, 1987.

Corbet, B.; Albrecht, P. y Ourisson, G.; Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1171-1173, 1980.

Costa-Neto, C.; Geochemistry of Brazilian oil shales, en: *Geochemistry and chemistry of oil shales*, F.P. Miknis y J.F. McKay eds., *Am. Chem. Soc., Washington*, 13-36, 1983.

Cranwell, P.A.; Branched chain and cyclopropanoid acids in a recent sediment, *Chem. Geol.*, 11, 307-313, 1973.

Cranwell, P.A.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 547, 1981.
(citado en Mendoza et al., 1987).

Cranwell, P.A.; Long chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1545-1551, 1985.

Cranwell, P.A.; Eglinton, G. y Robinson, N.; Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II., *Org. Geochim.*, 11, 513-527, 1987.

Cranwell, P.A.; Lipid geochemistry of late Pleistocene lacustrine sediments from Burland, Cheshire, U.K., *Chem. Geol.*, 68, 181-197, 1988.

Cubero, F.; Caracterización de las fracciones que constituyen la materia orgánica del lignito de Puentes de García Rodríguez, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 268 pp, 1985.

Cubero, F.; Martín, F.; González-Vila, F.J. y Verdejo, T.; Composición química de la fracción resina del lignito de Puentes de García Rodríguez, *Afinidad*, XLIV, 410, 309-312, 1987.

Dastillung, M. y Albrecht, P.; Molecular test for oil pollution in surface sediments, Mar. Poll. Bull., 7, 13-15, 1976.

Dastillung, M.; Albrecht, P. y Ourisson, G.; Aliphatic and polycyclic ketones in sediments. C₂₇-C₃₅ ketones and aldehydes of the hopane series, J. Chem. Res. (s), 166-167, 1980.

Dembicki, H.; Horsfield, B. y Ho, T.T.Y.; Source rock evaluation by pyrolysis-gas chromatography, The American Association of Petroleum, Geol. Bull., 67, 1094-1102, 1983.

Deno, N.C.; Greibber, B.A.; Jones, D.; Rakitsk, G.; Smith, K.A. y Minard, R.D.; Chemical structure of a Wyodak coal, Fuel, 59, 699-700, 1980.

DeRosa, M.; Gambacorta, A.; Minale, L. y Bu'lock, J.D.; Bacterial triterpanes (thermophyls), Chem. Commun., 619-620, 1971.

DeRosa, M.; DeRosa, S.; Gambacorta, A. y Bu'lock, J.D.; Lipid structure in the Caldariella group of extreme thermoacidophile bacteria, Chem. Commun. 514-515, 1977.

Didyk, B.M.; Simoneit, B.R.T.; Brassell, S.C. y Eglinton, G.; Organic geochemical indicators of paleoenvironmental

conditions of sedimentation, *Nature*, 272, 216-222, 1978.

Dobson, G.; Ward, D.M.; Robinson, N. y Eglinton, G.; Biogeochemistry of hot spring environments: extractable lipids of a cyanobacterial mat, *Chem. Geol.*, 68, 155-179, 1988.

van Dorsselaer, A.; Albrecht, P. y Ourisson, G.; Identification of novel 17 α (H)-hopanes in shales, lignites, sediments and petroleum, *Bull. Soc. Chim. de France*, 5, 165-170, 1977.

Douglas, A.G.; Douraghi-Zadeh, K.; Eglinton, G.; Maxwell, J.R. y Ramsay, J.N.; Fatty acids in sediments including the Green River Shale (Eocene) and Scottish torbanite (Carboniferous), en: *Advances in Organic Geochemistry 1965*, G.D. Hobson ed., Pergamon Press, Oxford, 315-334, 1966.

Dreier, F.; Buchs, A. y Gulaçar, F.O.; The degradation rates of some sterols in a heated sediment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1663-1666, 1988.

Durand, B.; Nicaise, G.; Roucache, J.; Vandembrouck, M. y Hagemann, H.W.; Etude geochimique d'une série de charbons, en: R. Campos y E. Goñi (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 1975, Enadimsa, Madrid, 601-631, 1977.

Eganhouse, R.P. y Kaplan, I.R.; Depositional hystory of recent sediments from San Pedro shelf, California: reconstruction using elemental abundances, isotopic composition and molecular markers, *Marine Chemistry*, 24, 163-191, 1988.

Eglinton, G. y Hamilton, R.J.; Leaf epicuticular waxes, *Science*, 156, 1322-1335, 1967.

Eglinton, G.; Huneman, D.H. y Douraghi-Zadeh, K.; Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxiacids-II. The hydroxiacids and fatty acids of a 5.000-year-old lacustrine sediment, *Tetrahedron*, 24, 5929-5941, 1968.

Eglinton, G.; Huneman, D.H. y McCormick, A.; Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxiacids-III. The mass spectra of the methyl esters trimethylsilyl ethers of aliphatic hydroxiacids. A facile method of double bond location, *Org, Mass Spectr.*, 1, 593-611, 1968.

Eglinton, G. y Murphy, M.T.J.; *Organic geochemistry: methods and results*, Springer Verlag, Heidelberg, pp. 828, 1969.

Ekman, R.; A chromatographic analysis of the wax components of peat and peat forming plants, *Proc. of the 'Properties of*

organic peat components and their effect on metabolism', Braunschweig, 19-23 Septiembre, 1977.

Ekman, R.; Modified resin acids in the reaction zone of fomes-affected sapwood of Norway spruce, Acta Academiae Aboensis. ser.B, 39, 1-20, 1979.

Ekman, R.; Analysis of the nonvolatile extractives in Norway spruce sapwood and heartwood, Acta Academia Aboensis, ser. B, 39, 1-20, 1979.

Ekman, R.; New polyenoic fatty acids in Norway spruce wood, Phytochemistry, 19, 147-148, 1980.

Ekman, R. y Ketola, M.; Analysis of lipid components in peat from a Finnish Sphagnum bog, Kemia-Kemi, 7-8, 488-493, 1981.

Ekman, R. y Ketola, M.; Long-chain ω -hydroxyacids in Finnish Sphagnum peat, Finn. Chem. Lett., 44-48, 1981.

Emmet, J.K.; Ph.D Thesis, University of Melbourne, Parkville, Victoria, Australia, 1977.

Ensminger, A.; van Dorsselaer, A.; Spyckerelle, C.; Albrecht, P. y Ourisson, G.; Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance, en: Advances in Organic Geochemistry, 1973, B.

Tissot y F. Bienner eds., Editions Technip, 245-260, 1974.

Ertel, J.R. y Hedges, J.I.; Bulk chemical spectroscopic properties of marine and terrestrial humic acids, melanoidins and catechol-based synthetic polymers, en: R.F. Christman y E.T. Gjessing (eds.), Aquatic and terrestrial humic materials, Ann Arbor Sci., Michigan, 1983.

Evans, D.G. y Hooper, R.J.; Deduction of the structure of brown coal by reaction with phenol, en: Coal Structure, Advances in Chemistry series 192, M.L. Gorbaty y K. Ouchi, American Chemical Society, Washington D.C., 191-206, 1981.

Farmer, V.C. y Morrison, R.I.; Chemical and infrared studies on phragmites peat and its humic acids, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., Ser. A, 1, 85-104, 1960.

Farmer, V.C. y Pisianello, D.L.; Against an aromatic structure for soil fulvic acid, Nature, 313, 474-476, 1984.

Fredericks, P.H.; Osborn, P.R. y Swinkels, D.A.J.; Rapid coal characterization by FT-IR spectroscopy, Fuel, 63, 139-141, 1984.

Fründ, R. y Lüdemann, H.D.; The quantitative analysis of solution- and CP/MAS ^{13}C spectra of humic material, Sci. Total Environm., 81/82, 1989.

Fründ, R.; Lüdemann, H-D.; González-Vila, F.J.; Almendros, G.; del Río, J.C. y Martín, F.; Structural differences between humic fractions from different soil types as determined by FT-IR and ^{13}C -NMR studies, *Sci. Total Environmen.*, 81/82, 187-194, 1989.

Frye, J.S.; Bronniman, C.E. y Maciel, G.E.; Solid-state NMR of humic materials, *NMR of Humic Substances and Coal*, R.L. Wershaw y M. Mikita eds., Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 33-47, 1987.

Fuchsman, C.H.; *Peat: industrial chemistry and technology*, Academic Press, New York, pp. 279, 1980.

Fuchsman, C.H.; The humic acid problem and the prospects of peat utilization, *Proc. Int. Symp. on Peat Utilization*, C.H. Fuchsman y S.A. Spigarelli eds., Bemidji State University, Bemidji, Minnesota, 10-13 Octubre, 1983.

Fulco, A.J.; Fatty acid metabolism in bacteria, *Prog. Lipid. Res.*, 22, 133-160, 1983.

Gagosian, R.B.; Smith, S.O. y Nigrelli, G.E.; Vertical transport of steroid alcohols and ketones in a sediment trap experiment in the equatorial Atlantic ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1163-1172, 1982.

Gagosian, R.B.; Nigrelli, G.E. y Volkman, J.K.; en: Coastal Upwelling: its Sediment Record, E. Suess y J. Thiede eds., Plenum Press, New York, Parte A, 241, 1983.

Gallegos, E.J.; Terpane-sterane release from kerogen by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 47, 1524-1528, 1975.

Garrigues, P.; Parlanti, E.; Lapouyade, R. y Bellocq, J.; Distribution of methylperylene isomers in selected sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 901-907, 1988.

Garrigues, P.; DeSury, R.; Angelin, M.L.; Bellocq, J.; Oudin, J.L. y Ewald, M.; Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakan delta, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 375-384, 1988.

Gaskell, S.J. y Eglinton, G.; Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment, *Nature*, 254, 209-211, 1975.

Gerasimowicz, W.V.; Byler, D.M. y Susi, H.; Resolution-enhanced FT-IR spectra of soil constituents: humic acids, *Appl. Spectroscopy*, 40, 4, 504-507, 1986.

Given, P.H.; The distribution of hydrogen in coal and its

relation to coal structure, *Fuel*, 31, 147-163, 1960.

Given, P.H.; An essay on the organic geochemistry of coal, en: *Coal Science*, vol. 3, M. Gorbaty, J.L. Larsen y I. Wender eds., Academic Press, New York, 63-252, 1984.

van Grass, G.; deLange, J.; deLeeuw, J.W. y Schenck, P.A.; A-nor-steranes, a novel class of sedimentary hydrocarbons, *Nature (London)*, 296, 59-61, 1982.

Green, T.; Kovac, J.; Brenner, D, y Larse, J.W.; The macromolecular structure of coals, en: *Coal Structure*, R.E. Meyers ed., Academic Press, New York, 199-282, 1982.

Griffiths, P.R.; Pierce, J.A. y Hongjin, G.; Curve fitting and Fourier self-deconvolution for the quantitative representation of complex spectra, en: *Computer-Enhanced Analytical Spectroscopy*, H.L.C. Meuzelaer y T.L. Isenhour eds., Plenum Press, New York, 29-54, 1987.

Grigoriew, H.; Comparison of some model of the structure of coals with results of x-ray investigations, *J. Materials Sci. Lett.*, 6, 1215-1217, 1987.

Grimalt, J.; Albaigés, J.; Alexander, G. y Hazai, I.; Predominance of even carbon numbered n-alkanes in coal seam samples of Nograd Basin (Hungary), *Naturwissenschaften*, 73,

729-731, 1986.

Golovanov, N.G.; The extraction resins of brown coals, Khim. Tverd. Topl., 9, 13-20, 1975.

González-Vila, F.J.; Lentz, H. y Lüdeman, H.D.; FT-13C Nuclear magnetic resonance spectra of natural humic substances, Biocem. Biophys. Res. Commun., 72, 3, 1063-1069, 1976.

González-Vila, F.J.; Lüdemann, H.D. y Martín, F.; ¹³C NMR structural features of soil humic acids and their methylated, hydrolyzed and extracted derivatives, Geoderma, 31, 3-15, 1983.

González-Vila, F.J.; Martín, F.; Verdejo, T. y Cubero, F.; Structural features of the organic stable residue from the Arenas del Rey lignite, en: Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface, R. Rodriguez-Clemente e Y. Tardy eds., CSIC-CNRS, Madrid, 1089-1094, 1987.

González-Vila, F.J.; Martín, F. y Cubero, F.; Composición química de la fracción cerea del lignito de Puentes de García Rodriguez, An. Quim., 83, C, 295-299, 1987.

Goossens, H.; deLeeuw, J.W.; Shenck, P.A. y Brassell, S.C.; Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient

sediments and crude oils, *Nature*, 312, 440-442, 1984.

Gough, L.J.; Conifer resins constituents, *Chemistry and Industry*, 2059-2060, 1964.

Gschwend, P.M.; Zafiriou, O.C.; Mantoura, R.F.C.; Schwarzenbach, R.P. y Gagosian, R.B.; Volatile organic compounds at a coastal site. 1. Seasonal variations, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 31-38, 1982,

Gurr, M.I. y James, A.R.; *Lipid biochemistry: an introduction*, 3rd Edn., Chapman and Hall, London, 247 pp, 1980.

Hagemann, H.W. y Hollerbach, A.; Relationships between the macropetrographic and organic geochemical composition of lignites, en: *Advances in Organic Geochemistry*, 1979, A.G. Douglas y J.R. Maxwell eds., Pergamon, 631-638, 1980.

Han, J.C-Y.; Chemical studies of terrestrial and extraterrestrial life, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley, 317 pp, 1970.

Hanson, J.R.; *The tetracyclic diterpenes*, Pergamon, Oxford, 8-40, 1968.

Hatcher, P.G.; Schnitzer, M.; Dennis, L.W. y Maciel, G.E.;

Aromaticity of humic substances in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 1089-1094, 1981.

Hatcher, P.G.; Simoneit, B.R.T.; Mackenzie, F.T.; Neumann, A.C.; Thortenson, D.C. y Gerchakov, S.M.; Organic geochemistry and pore water chemistry of sediments from Mangrove lake, Bermuda, *Org. Geochem.*, 4, 93-112, 1982.

Hatcher, P.G.; Breger, I.A.; Dennis, L.W. y Maciel, G.E.; Solid-state ^{13}C NMR of sedimentary humic substances; new revelations on their chemical composition, *Aquatic and Terrestrial Humic Material*, R.F. Christman y E.T. Gjessing eds., cap. 3, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1983.

Hatcher, P.G.; Lerch, H.E.; Kotra, R.K. y Verheyen, T.V.; Pyrolysis-gc-ms- of a series of degraded woods and coalified logs that increase in rank from peat to subbituminous coal, *Fuel*, 67, 1069-1075, 1988.

Haugh, P.; Schnoes, H.K. y Burlingame, A.L.; Isoprenoid and dicarboxylic acids isolated from Colorado Green River shale (eocene), *Science*, 158, 772-773, 1967.

ten Haven, H.L.; deLeeuw, J.W.; Peakman, T.M. y Maxwell, J.R.; Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 853-855, 1986.

Hayatsu, R.; Winans, R.I.; Scott, R.G.; Moore, L.P. y Studier, M.H.; Trapped organic compounds and aromatic units in coals, *Fuel*, 57, 541-548, 1978.

Hayatsu, R.; Scott, R.G. y Winans, R.E.; Oxidation of coal, en: *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, 1982.

Hayes, M.H. y Swift, R.S.; The chemistry of soil organic constituents, D.J. Greenland y M.H. Hayes (eds.), John Wiley and sons, London, 1978.

Hedges, J.I.; Cowie, G.L.; Ertel, J.R.; Barbour, R.J. y Hatcher, P.G.; Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 701-711, 1985.

Hedges, J.I.; Polymerization of humic substances in natural environments, en: *Humic Substances and their Role in the Environment*, F.H. Frimmel y R.F. Christman eds., Wiley, Chichester, 133-148, 1988.

Henderson, W.; Reed, W.E, y Steel, G.; The origin and incorporation of organic molecules in sediments as elucidated by studies of the sedimentary sequence from a residual Pleistocene lake, in: *Advances in Organic Geochemistry*, 1971, 335-352, 1972.

Henderson, R.J.; Sargent, J.R. y Falk-Petersen, S.;

Lipogenesis in the Arctic euphausiid *Thysanoessa inermis*,
Mar. Biol., 63, 235-240, 1981.

Hites, R.A.; Laflamme, R.E.; Windsor Jr., J.G.; Farrington,
J.W. y Denser, W.G.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in an
anoxic sediment core from the Pettaquamscutt river (Rhode
Island, U.S.A.), Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 837-878,
1980.

Hoering, T.C.; Fatty alcohols in sedimentary rocks, Carnegie
Inst. Washington Year Book, 67, 202-203, 1968.

Hoffman, C.F.; MacKenzie, A.S.; Lewis, C.A.; Maxwell, J.R.;
Oudin, J.L.; Durand, B. y Vanderbroucke, M.; Chem. Geol.,
42, 1, 1984.

Hollerbach, A.; Organische Substanzen biologischen Ursprungs
in Erdölen und Kohlen, Erdöl Kohle, 33, 362-364, 1980.

Holmgren, A. y Norden, B.; Characterization of peat samples
by diffuse reflectance FT-IR spectroscopy, 42, 255-261,
1988.

Holz Jr., G.G.; Non-isoprenoid lipids and lipid metabolism
of marine flagellates, En: M. Levandowsky y S.H. Hutner
eds., Biochemistry and Physiology of Protozoa, 2nd Edn.,
vol. 4, Academic Press, New York, 301-332, 1981.

Holzer, G.; Or6, J. y Tornabene, T.G.; Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of neutral lipids from methanogenic and thermoacidophilic bacteria, *J. Chromatogr.*, 186, 795-809, 1979.

Holzer, G.; *Colorado Sch. Mines Quat.*, 9, 1983.

Huang, W.-Y. y Meinschein, W.G.; Sterols as ecological indicators, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 739-745, 1979.

Huc, A.Y. y Durand, B.M.; Occurrence and significance of humic acids in recent sediments, *Fuel*, 56, 73-78, 1977.

Huc, A.Y.; Original formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen, en: *Kerogen*, B. Durand ed., Chap. 14, Editions Technip, Paris, 445-474, 1980.

Huc, A.Y.; Sedimentology of organic matter, En: *Humic substances and their role in the Environment*, F.H. Frimmel y R.F. Christman eds., John Wiley sons, 215-243, 1988.

Huffman, E.W.D. y Stuber, H.A.; Analytical methodology for elemental analysis of humic substances, En: G. Aiken, D.M. MacKnight, R.L. Wershaw y P. MacCarthy eds., *Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry, isolation and characterization*, John Wiley sons, New York,

433-456, 1985.

Ibarra, J.V. y Juan, R.; Estudio de ácidos húmicos de carbón por espectroscopía IR no dispersiva, *Afinidad*, 39, 554-555, 1982.

Ibarra, J.V.; Cervero, I.; García, M. y Moliner, R.; Influence of cross-linking on tar formation during pyrolysis of low-rank coals, *Procc. Second Int. Roldue Symp. on Coal Sci.*, 1989.

Ibarra, J.V.; Fourier transform infrared studies of coal humic acids, *Sci. Total Environment*, 81/82, 121-128, 1989.

Ikan, R.; Stahl, G. y Bergmann, E.D.; Constituent of Huleh peat. III. Acids, *Israel J. Chem.*, 6, 485-489, 1968.

Ikan, R.; Baedecker, M.J. y Kaplan, I.R.; Thermal alteration on organic matter in recent marine sediment-III. Isoprenoids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 187-194, 1975.

Irwing, W.J.; *Analytical pyrolysis*, New York, Marcel Dekker, 1982.

Ishiwatari, R.; Organic polymers in recent sediments. Chemical nature and fate in geological environment, Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tokyo

Metropolitan University, 156 pp, 1971.

Ishiwatari, R.; Electron spin resonance of sedimentary humic acids in relation to their aromatic character, *Geochem. J.*, 8, 97-102, 1974.

Jambu, P.; Dupuis, Th. y Dupuis, J.; Etude par spectrographie infrarouge de bitumes extraits de sols calciques hydromorphes, *Sci. du Sol*, 1, 31-41, 1970.

Jarolim, V.; Streibl, M.; Horak, M. y Sorm, F.; Isolation of triterpenes from North Bohemian brown coal, *Chem. Ind. (London)*, 1142-1143, 1958.

Jarolím, V.; Hejno, K.; Streibl, M.; Horák, M. and Sorm, F.; Uber die Zusammensetzung der Braunkhole. II. Uber weitere Inhaltsstoffe des Montanwachses, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 26, 459-465, 1961.

Jarolím, V.; Hejno, K. and Sorm, F.; Uber die Zusammensetzung der Braunkhole. VII. Uber einige weitere Inhaltsstoffe des Harzanteils des Montanwachses, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 28, 2318-2327, 1963.

Johns, R.B.; Belsky, T.; McCarthy, E.D.; Burlingame, A.L.; Haug, P.; Schnoes, H.K.; Richter, W. y Calvin, M.; The organic geochemistry of ancient sediments II, *Geochim.*

Cosmochim. Acta, 30, 1191-1222, 1966.

Johns, R.B.; Biological markers in the sedimentary record, Methods in Geochemistry and Geophysics 24, Elsevier, Amsterdam, 1986.

Junta de Andalucía; La Minería Andaluza, Consejería de Economía y Fomento, Dirección General de Industria, Energía y Minas, 1986.

Karunen, P.; Eckman, R. y Salin, M.; Sphagnum mosses as sources of sterols in peat, Proc. Int. Symp. on Peat Utilization, C.H. Fuchsman y S.A. Spigarelli eds., Bemidji, Minnesota, 10-13 Octubre, 1983.

Kates, M.; Palameta, B.; Joo, C.N.; Rushner, D.J. y Gibbons, N.E.; Aliphatic diether analogs og glyceride derived lipids, IV. The occurrence of di-O-phytanylglycerol ether containing lipids in extremely halophilic bacteria, Biochemistry, 5, 4092-4099, 1966.

Kattner, G.; Krause, M. y Trahms, J.; Lipid composition of some typical North Sea copepods, Mar. Ecol. Prog. Ser., 4, 69-74, 1981.

Katz, B.J. y Elrod, L.W.; Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 389, 1983.

Kawamura, K. y Kaplan, I.R.; Dicarboxylic acids generated by thermal alteration of kerogen and humic acids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3201-3207, 1987.

Kawamura, K.; Ishiwatari, R. y Ogura, K.; Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: microbial degradation and resynthesis of lipids in lake Haruna, *Org. Geochem.*, 11, 251-264, 1987.

Kerndorff, H. y Schnitzer, M.; Sorption metals on humic acid, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1701-1708, 1980.

Kester, A.S. y Foster, J.W.; Diterminal oxidation of long chain alkanes by bacteria, *J. Bacteriol.*, 85, 859-869, 1963.

Ketola, M.; Ekman, R. y Luomala, E.; Compositional features of waxy materials in Finnish peat, *Proc. Int. Symp.*, Bemidji, Minnesota, 21-23 Octubre, 211-238, 1981.

Ketola, M.; Luomala, E.; Joutsenoja, P. y Kiimalanien, J.; The organic emissions of a peat power plant, *Proc. Int. Symp. on Peat Utilization*, C.H. Fuchsman y S.A. Spigarelli eds., Bemidji, Minnesota, 10-13 Octubre, 1983.

Ketola, M.; Lehtonen, K. y Helenius, R.; Constituents of the acidic lipid polymers from a Finnish peat, *Finn. Chem. Lett.*, 13, 155-164, 1986.

Ketola, M.; Luomala, E.; Philaja y Nyrören, T.; Composition of long chain fatty compounds and sterols of four milled peat samples from Finnish peatlands, *Fuel*, 66, 600-606, 1987.

Kindl, H.; Lipid degradation in higher plants, En: S. Numa ed., *Fatty acid metabolism and its regulation*, Elsevier Scientific, Amsterdam, 181-204, 1984.

Kolattukudy, P.E.; *Chemistry and biochemistry of natural waxes*, Elsevier, Amsterdam, 1976.

Kolattukudy, P.E.; Croteau, R. y Buckner, J.S.; *Biochemistry of plant waxes*, en: *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, P.E. Kolattukudy ed., Elsevier, Amsterdam, 235-287, 1976.

Kolattukudy, P.E.; Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin, *Science*, 208, 990-1000, 1980.

Kolattukudy, P.E.; Structure, biosynthesis and biodegradation of cutin and suberin, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 32, 539-567, 1981.

Kotra, R.K. y Hatcher, P.G.; Pyrolysis-gas chromatographic studies of the origins of the insoluble aliphatic component of peat, *Naturwissenschaften*, 75, 196-198, 1988.

van Krevelen, D.W.; Coal: tipology - chemistry - physics - constitution, Elsevier, Amsterdam, 495 pp, 1961.

Kusha, H.A. y Rogers, M.T.; Electron spin resonance on first transition metal complex ions, en: E.T. Kaiser y L. Keran (eds.), Radical ions, Interscience Publ., 579-745, 1968.

Laflamme, R.E. y Hites, R.A.; Tetra- and pentacyclic, naturally occurring aromatic hydrocarbons in recent sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 289, 1978.

Laflamme, R.E. y Hites, R.A.; The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 289-302, 1982.

Largeau, C.; Casadevall, E.; Kadouri, A. y Metzger, P.; Formation of botryococcus-derived kerogens. Comparative study of immature torbanite and of the extant of alga Botryococcus braunii, en: Advances in Organic Geochemistry, 1983, P.A. Shenck, J.W de Leeuw y G.M.M. Lijmbach eds., Pergamon Press, Oxford, 327-332.

Largeau, C.; Derenne, S.; Casadevall, E. y Sellier, N.; Pyrolysis of immature torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga Botryococcus braunii. Mechanisms for the formation and structure of torbanite, en: Advances in Organic geochemistry, 1985, D.

Leythausen y J. Rullkotter eds., Pergamon Press, Oxford, 1023-1032.

Larsen, J.W.; Proc. Coal. Chem. Workshop, 1978. (citado en Green et al., 1982).

Larter, S.R.; En: Analytical pyrolysis. Technical and applications, Voorkees, K.J. ed., p. 212, Butterworths, London, 1984.

deLeeuw, J.W.; Simoneit, B.R.T.; Boon, J.J.; Rijpstra, W.I.C.; deLange, F.; van den Leeden, J.C.W.; Correia, V.A.; Burlingame, A.L. y Schenk, P.A.; Phytol-derived compounds in the geosphere, en: Advances in Organic Geochemistry 1975, R. Campos y J. Goñi eds., ENADIMSA, Madrid, 61-79, 1977.

deLeeuw; The relationships between lipids from *Fontinalis antipyretica*, its detritus and underlying sediment: the fate of wax esters and sterol esters, en: Interactions between sediments and freshwater, Junk, The Haghe, H.L. Golterman ed., 141-147, 1977.

deLeeuw, J.W. y Baas, M.; Early-stage diagenesis of steroids, en: Biological markers in the sedimentary record, R.B. Johns ed., Elsevier, 101-124, 1986.

Levsen, K.; Mass spectrometry in environmental organic

analysis, *Org. Mass Spectrometry*, 23, 406-415, 1988.

Louda, J.W.; Palmer, S.E. y Baker, E.W.; Early products of chlorophyll diagenesis in Japan Trench sediments of Deep Sea Drilling Project Sites 434, 435 and 436, in: *Scientific Party (eds.), Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj., 56/57, Parte 2*, 1391, 1980.

MacCarthy, P. y Rice, J.A.; Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances, En: G. Aiken, D.M. MacKnight, R.L. Wershaw y P. MacCarthy eds., *Humic substances in soil sediment and water. Geochemistry, isolation and characterization*, John Wiley sons, New York, 527-560, 1985.

Machihara, T. e Ishiwatari, R.; Characteristics of insoluble organic matter in lake sediments as revealed by alkaline potassium permanganate oxidation, *Ver. Int. Verein Limnol.*, 21, 244-247, 1981.

MacKenzie, A.S.; Brassell, S.C.; Eglinton, G. y Maxwell, J.R.; Chemical fossils: the geological fate of steroids, *Science*, 217(4559), 491-504, 1982.

Maciel, G.E. y Sullivan, M.J.; ^{13}C NMR characterization of solid fossil fuels using cross-polarization and magic angle spinning, *NMR Spectroscopy: New Methods and Applications*,

G.C. Levy ed., Am. Chem. Soc., ACS Symp. Series 191, Washington D.C., 1982.

Maekawa, Y.; Yoshida, T. y Yoshida, Y.; Quantitative ^{13}C NMR spectroscopy of a coal-derived oil and the assignments of chemical shifts, Fuel, 58, 864-872, 1979.

Mair, B.J. y Barnewall, J.M.; Structures of some mononuclear aromatic hydrocarbons from a heavy gas oil and light lubricating distillate, J. Chem. Eng. Data, 12, 126-131, 1967.

Mallya, N. y Zingaro, R.A.; Some structural features of a Wilcox lignite, en: The Chemistry of low-rank coals, H.H. Schobert ed., American Chemical Society, Washington D.C., 113-144, 1984.

Marlowe, I.T.; Green, J.C.; Neal, A.C.; Brassell, S.C.; Eglinton, G. y Course, P.A.; Long chain alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance, Br. Phycol., 19, 203-216, 1984.

Marlowe, I.T.; Brassell, S.C.; Eglinton, G. y Green, J.C.; en: Advances in Organic Geochemistry, 1983, P.A. Schenck, J.W. deLeeuw y G.W.M. Lijmbach eds., Org. Geochim., 6, 135, 1984.

Martín, A. y García-Rossell, L.; Relación U/Th en sedimentos carbonosos. I. Cuenca de Arenas del Rey (Granada), Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Sec. Geol.), 68, 57-64, 1970.

Martín, F.; Humic acids from lignite I. Analytical characteristics and thermal degradation, Fuel, 54, 236-240, 1975.

Martín, F.; Saiz-Jimenez, C y Cert, A.; Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of soil humic fractions, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1114-1118, 1977.

Martín, F.; Saiz-Jimenez, C. y González-Vila, F.J.; Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of lignins, Holzforschung, 33, 210-212, 1979.

Martín, F.; Saiz-Jiménez, C y González-Vila, F.J.; The persulfate oxidation of a soil humic acid, Soil Sci., 132, 200-203, 1981.

Martín, F.; González-Vila, F.J. y Lüdemann, H.-D.; About the similarity between polymaleic acid and water soluble humic fractions, Z. Naturforsch., 39C, 244-248, 1984.

Martín, F.; González-Vila, F.J.; Cubero, F. y Verdejo, T.; Organic geochemical significance of the humic acid fraction isolated from a Spanish lignite, en: Geochemistry and

Mineral Formation in the Earth Surface, R. Rodriguez-Clemente e Y. Tardy eds., CSIC-CNRS, 441-447, 1987.

Martín, F. y González-Vila, F.J.; Fulvic acids from particulate matter of a water-logged peatland, Chem. Geol., 67, 353-358, 1988.

Martín, F. y González-Vila, F.J.; The behaviour of diborane-reduced fulvic acids against flash pyrolysis, Procc. International Symposium on Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment, Linköping, Suecia, Agosto 21-23, 1989.

Maters, W.L.; Meent, D.V.D.; Schuyf, P.J.W.; deLeeuw, J.W.; Schenck, P.A. y Meuzelaar, H.L.C.; Curie-point pyrolysis in organic geochemistry, Anal. Pyrol., 203-216, 1979.

Mathur, S.P. y Fanham, R.S.; Geochemistry of humic substances in natural and cultivated peatlands, En: G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw y P. McCarthy eds., Humic substances in soil sediment and water. Geochemistry, isolation and characterization, John Wiley sons, New York, 53-86, 1985.

Mattern, G.; Albrecht, P. and Ourisson, G.; 4-methyl-sterols and sterols in Messel shale (Eocene), Chem. Commun.,

1570-1571, 1970.

Mazurek, M.A. y Simoneit, B.R.T.; Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas, en: Identification and analysis of organic pollutants in air, L.H. Keith ed., Ann Arbor Science/Butterworth Publishers, 353-370, 1984.

McLafferty, F.W.; Interpretation of Mass Spectra, 7th edn., Benjamin, 61 pp, 1973.

McLafferty, F.W.; Tandem mass spectrometry, Wiley, New York, 1983

Mendoza, Y.A.; Guloçar, F.O.; Hu, Z.-L. y Buchs, A.; Unsubstituted and hydroxy substituted fatty acids in a recent lacustrine sediment, Inter. J. Environ. Anal. Chem., 31, 107-127, 1987.

Mermoud, F.; Wunsche, O.; Guloçar, F.O. y Buchs, A.; Steroidal ketones in the early diagenetic transformations of Δ^5 -sterols in different types of sediments, en: P.A. Schenck, J.W. deLeeuw y G.W.M. Lumbach (eds.), Advances in Organic Geochemistry, 1983, Pergamon Pres, 25-29, 1984.

Meuzelaar, H.L.C.; Haverkamp, J. y Hileman, F.D.; Pyrolysis mass spectrometry of recent and fossil materials, Amsterdam,

Elsevier, 1982.

Meyers, R.A.; Coal Structure, Academic Press, New York, 1982.

Minale, L. y Sodano, G.; J. Chem. Soc., Perkin I, 2380, 1974.

Minderman, G.; A tentative approach to the molecular structure of humic acids. The spectral evidence for a derivation of humic acids from plant born esters.1. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra, Neth. J. Agric. Sci., 27, 79-91, 1979.

Moldowan, J.M. y Seifert, W.K.; Head-to-head linked isoprenoid hydrocarbons in petroleum, Science, 204, 169-271, 1979.

Moldowan, J.M. y Seifert, W.K.; First discovery of botryococcane in petroleum, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 912-914, 1980.

Monthieux, M. y Landais, P.; Evidence of free but trapped hydrocarbons in coals, Fuel, 66, 1703-1708, 1987.

Morris, R.J.; McCartney, M.J. y Robinson, G.A.; Studies of a spring phytoplankton bloom in an anclosed experimental

ecosystem. I. Biochemical changes in relation to the nutrient chemistry of water, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 70, 249-262, 1983.

Morrison, R.I. y Bick, W.; Long-chain methyl ketones in soils, *Chem. Ind. (London)*, 596-597, 1966.

Moucawi, J.; Fusthec, E. y Jambu, P.; Decomposition of lipids in soils. Free and sterified fatty acids, alcohols and ketones, *Soil Biol. Biochem.*, 13, 355-342, 1981.

Neavel, R.C.; Coal structure and coal science, en: *Coal Structure*, Advances in Chemistry series 192, M.L. Gorbaty y K. Ouchi eds., American Chemical Society, Washington D.C., 1-13, 1981.

Neuburg, H.J.; Kandigoti, R.; O'Brien, R.J.; Fowler, T.G. y Bartle, K.D.; Release of chloroform-extractable materials from a bituminous coal after mild heating, *Fuel*, 66, 486-492, 1987.

Nip, M.; Tegelaar, E.W.; Brinkhuis, H.; deLeeuw, J.W.; Shenck, P.A. y Holloway, P.J.; Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point Py-GC-MS; recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer, en: *Advances in Organic Geochemistry*, 1985, D. Leythaeuser y J. Rullkotter eds., Pergamon Press, Oxford, 769-778.

Nip, M.; Tegelaar, E.W.; deLeeuw, J.W.; Schenck, P.A. y Holloway, P.J.; A new non-saponifiable highly aliphatic biopolymer in plant cuticles: evidence from pyrolysis and ^{13}C -NMR analysis of present day and fossil plants, *Naturwissenschaften*, 73, 579-585, 1986.

Nip, M.; deLeeuw, J.W. y Schenck, P.A.; The characterization of eight maceral concentrates by means of Curie point pyrolysis-gas chromatography and Curie point pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 637-648, 1988.

Nishimura, M.; 5 β -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 423-432, 1982.

Nishimura, M. y Koyama, T.; The occurrence of stanols in various living organisms and the behaviour of sterols in contemporary sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 379-385, 1977.

Noble, R.A.; Alexander, R.; Kagi, R.I. y Knox, J.; Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2141-2147, 1985.

Noble, R.; Knox, J.; Alexander, R. y Kagi, R.; Identification of tetracyclic diterpene hydrocarbons in Australian crude oils and sediments, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 32-33, 1985.

Norin, T.; Some aspects of the chemistry of the order Pinales, *Phytochemistry*, 11, 1231-1242, 1972.

Oberlin, A.; Boulmier, J.L. y Durand, D.; Electron microscope investigations of the structure of naturally and artificially metamorphosed kerogen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 647-650, 1974.

Orem, W.H. y Hatcher, P.G.; *Int. J. Coal Geol.*, 8, 33, 1987. Citado en Kotra y Hatcher, 1988.

Oró, J.; Nooner, D.W. y Wikstrom, S.A.; Paraffinic hydrocarbons in pasture plants, *Science*, 147, 870-874, 1965.

Oró, J.; Tornabene, T.G.; Nooner, D.W. y Gelpí, E.J.; *J. Bacteriol.*, 93, 1811-1818, 1977.

Ourisson, G.; Albrecht, P. y Rohmer, M.; The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products, *Pure and Appl. Chem.*, 51, 709-729, 1979.

Ourisson, G.; Albrecht, P. y Rohmer, M.; Predictive

microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes, Trends Biochem. Sci., 7, 236-239, 1982.

Parker, P.L.; van Baalen, C. y Maurer, L.; Fatty acids in eleven species of blue-green algae: geochemical significance, Science, 155, 707-708, 1967.

Parrish, C.C. y Wangersky, P.J.; Particulate and dissolved lipid classes in cultures of Phaedactylum tricornium grown in cage culture turbidostats with a range of nitrogen supply rates, Mar. Ecol. Prog. Ser., 35, 119-128, 1987.

Parrish, C.C.; Time series of particulate and dissolved lipid classes during spring phytoplankton blooms in Bedford Basin, a marine inlet, Mar. Ecol. Prog. Ser., 35, 129-139, 1987.

Parrish, C.C.; Dissolved and particulate marine lipid classes: a review, Mar. Chem., 23, 17-40, 1988.

Pederson, K.R. y Lam, J.; Precambrian organic compounds from the ketilidian of South West Greenland, Medd, Groenl., 185(7), 1-42- 1970.

Perry, G.J.; Volkman, J.K.; Johns, R.B. y Bavor Jr., H.J.; Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1715-1725, 1979.

Philp, R.P. y Saxby, J.D.; Organic geochemistry of coal macerals from the Sydney Basin (Australia), en: R.G. Douglas y J.R. Maxwell (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 1979, Pergamon, Oxford, 639-651, 1980.

Philp, R.P.; Biological markers in fossil fuel productions, *Mass Spectrometric reviews* 1985, 4, 1-54, 1985.

Philp, R.P.; Fossil fuel biomarkers: applications and spectra, Elsevier, Amsterdam, pp. 294, 1985.

Philp, R.P. y Gilbert, T.D.; The detection and identification of biological markers by computerized-gas chromatography-mass spectrometry, en: R.B. Johns (ed.), *Biological markers in the sedimentary record*, Elsevier, Amsterdam, Chap. 5, 227-248, 1986.

Podolevo, D.; Murray, D. y Pitze, M.; Pigments and lipids in the humic acids of some Canadian lake sediments, *Proc. Int. Meet. Humic Substances*, Nieuwersluis, Pudoc, Wageningen, 1972.

Podolevo, D.; Murray, D. y Pitze, M.; Pigments and lipids in the humic acids of some Canadian lake sediments, En: *Humic Substances. Their Structure and Function in the Biosphere*, D. Podolevo y H.L. Golterman eds., Centre for Agriculture Publishing and Documentation, Wageningen, 1973.

Powell, T.G.; Pristane/phytane ratio as environmental indicator, *Nature*, 333, 604, 1988.

Prahl, F.G.; Muenlhausen, L.M. y Zahnle, D.L.; Further evaluation of long chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2303-2310, 1988.

Presting, W. y Kreuter, Th.; Zur kenntnis der wachsansteine des montanwachses, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 67, 334-340, 1965.

Preston, C.M. y Riepmeester, J.A.; Application of solution and solid-state ^{13}C NMR to four organic soils, their humic acids fulvic acids, humins and hydrolysis residues, *Can. J. Spectroscopy*, 27, 4, 99-105, 1982.

Preston, C.M.; Dudley, R.L.; Fyfe, C.A. y Mathur, S.P.; Effects of variations in contact times and copper contents in a ^{13}C CP/MAS NMR study of samples of four organic soils, *Geoderma*, 33, 245-253, 1984.

Preston, C.M. y Blackwell, B.A.; Carbon-13 nuclear magnetic resonance for a humic acid and a fulvic acid: signal to noise optimization, quantitation and spin-echo techniques, *Soil Sci.*, 139, 1, 88-96, 1985.

Püttmann, W.; Eckardt, C.B. y Schaefer, R.G.; Analysis of hydrocarbons in coal and rock samples by on-line combination of thermodesorption, gas chromatography and mass spectrometry, *Chromatographia*, 25, 279-287, 1988.

Quirque, J.M.E. y Maxwell, J.R.; Petroporphyrins III. Characterization of a C₃₂ aetioporphyrin from Glisonite as the bis-[porphyrinato-mercury(II)acetate]mercury(II) complex-Origin and significance, *Tetrahedron*, 36, 3453-3456, 1980.

Radke, M.; Schaefer, R.G.; Leythaeuser, D. y Teichmüller, M.; Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1223-1230, 1980.

Radke, M.; Willsch, H. y Leythaeuser, D.; Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1831-1848, 1982.

Renton, J.J.; Mineral matter in coal, en *Coal Structure*, R.A. Meyers ed., Academic Press, New York, 1982.

Retcofsky, H.L.; Hough, M.R.; Maguire, M. y Clarkson, R.B.; Nature of the free radicals in coals, pyrolyzed, solvent refined coal and coal liquefaction products, en: M.L. Gorbaty y K. Ouchi (eds.), *Coal Structure, Advances in Chemistry series*, Am. Chem. Soc., Washington, 1981.

Rex, R.W.; Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids, *Nature*, 188, 1185-1186, 1960.

Rhead, M.M.; Eglinton, G.; Draffan, G.H. y England, P.J.; Conversion of oleic acid to saturated fatty acids in severn estuary sediments, *Nature*, 232, 327-330, 1971.

Rhomer, M.; Triterpenoids de procaryotes, Ph.D. Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1975.

Rhomer, M. y Ourisson, G.; Structure des bactériohopanotétrols d'Acetobacter xylinum, *Tetrahedron Letters*, 3633-3640, 1976.

Rhomer, M.; Dastillung, M. y Ourisson, G.; Hopanoids from C₃₀ to C₃₅ in recent muds, chemical markers for bacterila activity, *Naturwissenschaften*, 67, 456-458, 1980.

Riesser, B.; Starsinic, M.; Squires, E.; Davis, A. y Painter, P.C.; Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-IR. 2. Studies of coals and vitrinite concentrates, *Fuel*, 63, 1253-1261, 1984.

Riffaldi, R. y Schnitzer, M.; Electron spin resonance spectrometry of humic substances, *Soil Sci. Soc. Proc.*, 36, 301-305, 1972.

Robinson, N.; Eglinton, G.; Brassell, S.C. y Cranwell, P.A.;
Dinoflagellate origin for sedimentary 4-methyl steroids and
5 α (H)-stanols, *Nature*, 308, 439-441, 1984.

Robinson, N.; Cranwell, P.A.; Eglinton, G. y Jaworski,
G.H.M., Lipids of four freshwater dinoflagellates,
Phytochemistry, 26, 411-421, 1987.

Rowland, S.J.; Yon, D.A.; Lewis, L.A. y Maxwell, J.R.;
Occurrence of 2,6,10-trimethyl-7-3-(3-methylbutyl)dodecane
and related hydrocarbons in the green alga Enteromorpha
prolifera and sediments, *Org. Geochem.*, 8, 207-213, 1985.

Rubio, B. y Mastral, A.M.; Characterization of
pentane-solubles from low-rank coal extracts, *Fuel*, 67,
264-268, 1988.

Ruggiero, P.; Interesse, F.S. y Sciacovelli, O.; [^1H] and
[^{13}C]NMR studies on the importance of aromatic structures in
fulvic and humic acids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43,
1771-1775, 1979.

Ruggiero, P.; Interesse, F.S. y Sciacovelli, O.; Authors'
reply, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 491-492, 1981.

Saiz-Jimenez, C. y deLeeuw, J.W.; Pyrolysis-gas
chromatography-mass spectrometry of soil polysacharides,

soil fulvic acids and polymaleic acid, *Org. Geochem.*, 6, 287-293, 1984.

Saiz-Jimenez, C. y deLeeuw, J.W.; Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 9, 99-119, 1986.

Saiz-Jimenez, C. y deLeeuw, J.W.; Lignin pyrolysis products; their structures and their significance as biomarkers, *Org. Geochem.*, 10, 869-876, 1986.

Saiz-Jimenez, C.; Boon, J.J.; Hedges, J.I.; Hessels, J.R.C. y deLeeuw, J.W.; Chemical characterization of recent and buried woods by analytical pyrolysis. Comparison of pyrolysis data with ^{13}C NMR and wet chemical data, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 11, 437-450, 1987.

Saiz-Jimenez, C. y deLeeuw, J.W.; Nature of plant components identified in soil humic acids, *Sci. Total Environm.*, 62, 115-119, 1987.

Saiz-Jiménez, C.; Origin and nature of soil organic matter, Ph.D. Dissertation, University Press, Delft, 139 pp, 1988.

Schneider, J.K.; Gagosian, R.B.; Cochram, J.K. y Trull, T.W.; *Nature*, 304, 409, 1983.

Schnitzer, M. y Skinner, S.I.M.; Free radicals in soil organic compounds, *Soil. Sci.*, 108, 389-390, 1969.

Schnitzer, M.; Humic substances: chemistry and reaction, en: *Soil Organic Matter*, M. Schnitzer y S.U. Khan eds., (Develop. Soil Sci.), Elsevier, Amsterdam, 8, 1-64, 1978.

Schnitzer, M. y Preston, C.M.; Analysis of humic acids by solution and solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 326-331, 1986.

Senesi, N. y Schnitzer, M.; Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acids, *Soil Sci.*, 123, 224-234, 1977.

Senesi, N.; Testini, C. y Polemio, M.; Chemical and spectroscopy characterization of soil organic matter fractions isolated by sequential extraction procedure, *Soil, Sci.*, 34, 801-813, 1983.

Senesi, N.; Miano, T.M.; Provenzano, M.R. y Brunnetti, G.; Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic acids of various origin, *Sci. Total Environment*, 81/82, 143-156, 1989.

Sever, J. y Parker, P.L.; Fatty alcohols (normal and isoprenoids) in sediments, *Science*, 164, 1052-1054, 1969.

Seifert, W.K. y Moldowan, J.W.; Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 77-95, 1978.

Seifert, W.K. y Moldowan, J.W.; The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry, en; *Advances in Organic Geochemistry*, 1979, A.G. Douglas y J.R. Maxwell eds., 229-237, 1980.

Serantoni, E.F.; Krajewski, A.; Mongiorgi, R.; Riva di Sanseverino, L. y Sheldrick, G.M.; The crystal and molecular structure of a mineral diterpane, Bombiccite, $C_{20}H_{34}$, *Acta Cryst.*, B34, 1311-1316, 1978.

Shaw, P.M.; Brassell, S.C.; Assiader, D.J. y Eglinton, G.; Stewise chemical degradation of a UK bituminous coal, *Fuel*, 67, 557-564, 1988.

Sieskind, O.; Joly, G. y Albrecht, P.; Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1675-1679, 1979.

Simmonds, P.G.; Schulman, G.P. y Stembridge, C.H.; Organic analysis by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. A candidate experiment for the biological exploration of

Mars, J. *Chromatogr. Sci.*, 7, 36-41, 1969.

Simoneit, B.R.T.; Complex triterpenoidal acids and hydrocarbons in DSDP core samples and their geochemical significance, en: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, R.L. Fisher, E.T. Bruce et al., eds., U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 24, 1159-1163, 1974.

Simoneit, B.R.T. y Eglinton, G.; Organic matter of eolian dust and its input to marine sediments, en: *Advances in Organic Geochemistry*, 1975, R. Campos y J. Goñi eds., ENADIMSA, Madrid, 415-432, 1977.

Simoneit, B.R.T.; Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 463-476, 1977.

Simoneit, B.R.T. y Mazurek, M.A.; Lipid geochemistry of Cretaceous sediments from Vigo seamount, DSDP, IPOD, leg 47B, en: J.C. Sibuet, W.B.F. Ryan et al., (eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, vol. XLVII, parte 2, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 565-570, 1979.

Simoneit, B.R.T.; Mazurek, M.A.; Brenner, S.; Crisp, P.T. y Kaplan, I.R.; Organic geochemistry of recent sediments from

Guayamas Basin, gulf of California, Deep-sea Research, 26A, 879-891, 1979.

Simoneit, B.R.T.; Alpern, H.I. y Didyk, B.M.; Lipid productivity of a high Andean lake, en: Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments, P.A. Trudinger, M.R. Walter y B.J. Ralph eds., Australian Academy of Sciences, Camberra and Springer Verlag, New York, 201-210, 1980.

Simoneit, B.R.T. y Kaplan, I.R.; Triterpenoids as molecular indicators of paleoseepage in Recent sediments of the Southern California bight, Mar. Environm. Res., 3, 113-128, 1980.

Simoneit, B.R.T.; Some aplicaciones of computerized GC-MS to the determination of biogenic and anthropogenic organic matter in the environment, Intern, J. Environ. Anal. Chem., 12, 177-193, 1982.

Simoneit, B.R.T. y Lonsdale, P.F.; Hydrothermal petroleum in mineralized mounds at the Seabed of Guayamas basin, Nature, 198-202, 1982.

Simoneit, B.R.T. y Mazurek, M.A.; Organic matter of the troposphere.II.- Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States, Atmosph. Environm., 16, 2139-2159, 1982.

Simoneit, B.R.T.; Grimalt, J.O.; Wang, T.G.; Cox, R.E.; Hatcher, P.G. y Nissembaun, A.; Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals, *Advances in Organic Geochemistry 1985*, *Org. Geochem.*, 10, 877-889, 1986.

Simoneit, B.R.T.; Cyclic terpenoids of the geosphere, en: *Biological Markers in the Sedimentary Record*, R.B. Johns ed., Elsevier, 43-100, 1986.

Smith, D.J.; Eglinton, G. y Morris, R.J.; The lipid chemistry of an interfacial sediment from the Peru continental shelf: fatty acids, alcohols, aliphatic ketones and hydrocarbons, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2225-2232, 1983.

Spackman, W.; *Trans N.Y. Acad. Sci.*, 20, 4, 411-423, 1958.
(citado en Winans y Crelling, 1984)

Strachan, M.G.; Alexander, R. y Kagi, R.I.; Trimethylnapthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1255-1264, 1988.

Steel, G.; Reed, W.E. y Henderson, W.; The organic diagenesis of steroids in sediments as related to the origin and formation of petroleum, en: *Advances in Organic*

Geochemistry, 1971, 353-364, 1972.

Steelink, C.; Free radicals studies of lignins, lignin degraded products and soil humic acids, Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1615-1622, 1964.

Steelink, C. y Tollin, G.; Free radicals in soil, en: A.D. McLaren y C.H. Peterson (eds.), Marcel Dekker, New York, 1967.

Steelink, C.; Review of ESR spectroscopy of humic substances, En: R.L. Wershaw y M.A. Mikita eds., NMR of humic substances and coal, techniques, problems and solutions, Lewis Publ., 47-72, 1987.

Stevenson, F.J. y Goh, K.M.; Infrared spectra of humic acids and related substances, Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 471-483, 1971.

Stevenson, F.J.; Humus chemistry. Genesis, composition, reactions, John Wiley sons eds., Wiley Interscience, 443 pp, 1982.

Stout, S.A.; Boon, J.J. y Spackman, W.; Molecular aspects of the peatification and early coalification of angiosperm and gymnosperm woods, Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 405-414, 1988.

Stopes, M.; Fuel, 14, 4-13, 1935. (citado en Winans y Crelling, 1984)

Streibl, M.; Kristín, M.; Krupík, J. y Stránský, K.; Investigations of the chemical composition of Novaky brown coal. VI. On the chemical composition of brown coals. Occurrence of α -phyllocladane (josene) in Slovakian lignite, Anal. Quim., 68, 879-882, 1972.

Streibl, M.; Jarolim, V.; Konecnyk, K.; Ubík, U. y Trka, A.; Über die Zusammensetzung der Braunkohle, XIII. Aliphatische Ketone des tschechischen Rohmontanwachses, Fette, Seifen, Anstrichm., 75, 314-316, 1973.

Stuermer, D.H.; Peters, K.E. y Kaplan, I.R.; Source indicators of humic substances and protokerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 987-997, 1978.

Summons, R.E.; Branched alkanes from ancient and modern sediments: isomer discrimination by GC/MS with multiple reaction monitoring, Org. Geochem., 4, 281-289, 1987.

Takeda, H.; Schuller, W.H. y Lawrence, R.V.; Novel ring openings in the methyl levopimarate, J. Org. Chem., 33, 3718-3722, 1968.

Tan, Y.L. y Heit, M.; Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2267-2279, 1981.

Tegelaar, E.W.; deLeeuw, J.W. y Saiz-Jiménez, C.; Possible origin of aliphatic moieties in humic substances, *The Science of Total Environment*, 81/82, 1-17, 1989.

Teichmüller, M. y Teichmüller, R.; Geological causes of coalification, en: *Coal Science, Advances in Chemistry series 55*, R.F. Gould ed., ACS, 113-154, 1966.

Theng, B.K.G. y Posner, A.M.; Nature of the carboxyl groups in soil humic acids, *Soil Science*, 104, 191-201, 1967.

Thiessen, R.; *U.S. Bur. Mines Bull.*, 117, pp. 296, 1920. (citado en Winans y Crelling, 1984).

Thomas, B.R.; Kauri resins, modern and fossil, en: *Organic Geochemistry-Methods and Results*, G. Eglinton y M.T.J. Murphy eds, Springer Verlag, Berlin, 599-618, 1969.

Thomas, B.R.; Modern and fossil plant resins, en: *Phytochemical phylogeni*, J.B. Harborne ed., Academic Press, Cap. 4, 59-79, 1970.

Ting, F.T.C.; Coal macerals, en: Coal Structure, R.A. Meyers ed., Academic Press, New York, 8-49, 1982.

Tissot, B.P. y Welte, D.H.; Petroleum: formation and occurrence, Springer-Verlag, Heidelberg, 223 pp, 1978.

Tissot, B.P.; Recent advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 68, 545-563, 1984.

Tökés, L.; Jones, G. y Djerassi, C.; Mas spectra in structural and stereochemical problems. CLXI. Elucidations of the course of the characteristic ring D fragmentation of steroids, J. Am. Chem. Soc., 25, 5465-5477, 1968.

Tollin, G.; Reid, T. y Steelink, C.; Studies of humic acid-IV. Electron-paramagnetic resonance studies, Biochim. Biophys. Acta, 66, 444-447, 1963.

Tsuda, Y.; Morimoto, A.; Sano, T.; Inubishi, Y.; Mallory, F.B. y Gordon, G.T.; Tetrahedron Lett., 1427, 1965.

Tulloch, A.P.; Chemistry of waxes of higher plants, en: P.E. Kolattukudy (ed.), Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes, Elsevier, Amsterdam, 236-289, 1976.

Vallentyne, J.R.; Geochemistry of carbohydrates, en: I.

Breger (ed.), Organic geochemistry, MacMillan, New York, 456-502, 1963.

Van de Meent, D.; DeLeeuw, J.W. y Schenck, P.A.; Origin of unsaturated isoprenoid hydrocarbons in pyrolysates of suspended matter and surface sediments, en: Advances in Organic Geochemistry, 1979, A.G. Douglas y J.R. Maxwell eds., Pergamon, Oxford, 469-474, 1980,

Vasallo, A.M.; Solid state ^{13}C NMR measurements of humic substances: an examination of factors affecting their reliable interpretation, NMR of Humic Substances and Coal, R.L. Wershaw y M. Mikita eds., Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 211-225, 1987.

Vahrman, M.; The smaller molecules derived from coal and their significance, Fuel, 49, 5-16, 1970.

Vandergrift, G.F.; Winans, R.E.; Scott, R.G. y Horwitz, E.P.; Quantitative study of the carboxylic acids in Green River oil shale bitumen, Fuel, 59, 627-633, 1980.

Venkatesan, M.I.; Ruth, E. y Kaplan, I.R.; Terpenoid hydrocarbons in the Hulla peat: structure and origins, Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1133-1139, 1986.

Venkatesan, M.I.; Organic geochemistry of marine sediments

in Antarctic region: marine lipids in McMurdo Sound, Org. Geochem., 12, 13-27, 1988.

Venkatesan, M.I.; Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments- a review, Marine Chemistry, 25, 1-27, 1988.

Verheyen, T.V. y Johns, R.B.; Structural investigations of Australian coals-I. A characterization of Victorian brown coal lithotypes and their kerogen and humic acid fractions by IR spectroscopy, Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1899-1908, 1981.

Verheyen, T.V. y Johns, R.B.; Analysis of peroxytrifluoroacetic acid oxidation products from Victorian brown coal, Anal. Chem., 54, 1564-1568, 1983.

Verheyen, T.V.; Johns, R.B. y Esdaile, R.J.; Structural investigations of Australian coals-IV. A characterization of the variation in rank of bituminous coal fractions by elemental analysis and IR spectroscopy, Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1579-1587, 1983.

Villey, M.; Oberlin, A. y Combaz, A.; Pyrolysis of two organic substances (Sporopellin-lignites) as models of kerogens, (citado en Rouxhet et al., 1979).

Vinkler, P.; Lakatos, B. y Meisel, J.; Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes, *Geoderma*, 15, 231-242, 1976.

Vitorovic, D. y Saban, M.; Geolipids in Aleksinac oil shale, en: F.P. Miknis y J.F. McKay (eds.), *Geochemistry and Chemistry of Oil Shales*, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 37-58, 1983.

Volk, B.G. y Schnitzer, M.; Chemical and spectroscopic methods for assessing subsidence in Florida histosols, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37, 886-888, 1973.

Volkman, J.K.; Gillan, F.T.; Johns, R.B. y Eglinton, G.; Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1817-1828, 1981.

Volkman, J.K.; A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, *Org. Geochem.*, 9, 83-99, 1986.

Volkman, J.K. y Maxwell, J.R.; Acyclic isoprenoids as biological markers, en: *Biological markers in the sedimentary record*, R.B. Johns ed., Elsevier, 1-42, 1986.

Volkman, J.K.; Everitt, D.A. y Allen, D.I.; Some analysis of lipid classes in marine organisms, sediments and seawater using thin layer chromatography-flame ionization detection,

J. Chrom., 356, 147-162, 1986.

Wakeham, S.G.; Schaefer, C. y Giger, W.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments-I. Compounds having anthropogenic origins, Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 403-413, 1980.

Wardroper, A.M.K.; Brooks, P.W.; Humbertson, M.J. y Maxwell, J.R.; Analysis of steranes and triterpanes in geolipid extracts by automatic classification of mass spectra, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 499-510, 1977.

Wardroper, A.M.K.; Aspects of the geochemistry oh polycyclic isoprenoids, Ph.D. Thesis, University of Bristol, 1979.

Wershaw, R.L.; A new model for humic material, J. Contaminant Hydrology, 1, 29-45, 1986.

Wershaw, R.L. y Mikita, M.A.; NMR of Humic Substances and Coal. Techniques, Problems and Solutions, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, 1987

White, C.M. y Lee, M.L.; Identification and geochemical significance of some aromatic components of coal, Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1825-1832, 1980.

White, D. y Thiessen, R.; U.S. Bur. Mines Bull., 38, pp.

390, 1913. (citado en Winans y Crelling, 1984)

Wills, E.R.J.; Hulst, A.G. y Den Hartog, J.C.; The occurrence of plan wax constituents in airborne particulate matter in an urbanized area, *Chemosphere*, 11, 1087-1096, 1982.

Wilson, M.A. y Weber, J.H.; Electron spin resonance analysis of semiquinone free radicals of aquatic and soil and humic acids, *Analytical Letters*, 10, 75-84, 1977.

Wilson, M.A.; Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter, *J. Soil Sci.*, 32, 167-186, 1981.

Wilson, M.A.; Philp, R.P.; Gillam, A.H.; Gilbert, T.D. y Take, K.R.; Comparison of the structures of humic substances from aquatic and terrestrial sources by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 497-502, 1983.

Wilson, M.A.; NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1987.

Winans, R.E. y Crelling, J.C.; Chemistry and characterization of coal macerals: overview, en: ACS Symp.

Series 252, R.E. Winans y J.C. Crelling eds., Am. Chem. Soc., Washington, 1984.

Withers, N.; en: Marine Natural Products, P.J. Scheuer ed., Academic Press, New York, 5, 87, 1983.

Wiser, W.; Fuel Division ACS Meeting, 20, 2, 122, 1975.
(citado en Whitehurst, 1978)

Wollrab, V.; Streibl, M. y Sorm, F.; Über die Zusammensetzung der Braunkohle. IV. Über die Gruppentrennung des Wachsanteils des Montanwachses mit Hilfe der Chromatographie, Collect. Czech. Chem. Commun., 28, 1316-1325, 1963.

Wollrab, V. y Streibl, M.; Earth waxes, peat, montan wax and other organic brown coal constituents, en: Organic Geochemistry-Methods and Results, G. Eglinton y M.T.J. Murphy (eds.), Springer, Berlin, 576-598, 1969.

Yen, R.F.; Erdman, J.G. Y Saraceno, A.J.; Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance, Anal. Chem., 34, 694-700, 1962.

Yon, D.A.; Maxwell, J.R. y Ryback, G.; 2,6,10-trimethyl-7-3-(3-methylbutyl)dodecane, a novel sedimentary biological

marker compound, *Tetrahedron Lett.*, 23, 2143-2146, 1982.

Zinkel, D.F. y Magee, V.; Diterpene resin acids from the needle oleoresin of *Pinus Strobus*, *Phytochemistry*, 26, 769-774, 1987.

Zülling, H.; *Schweiz Z. Hydrol.*, 44, 1, 1982.

Zumberge, J.E.; Terpenoid biomarker distribution in low maturity crude oils, *Org. Geochim.* 11, 479-496, 1987.

UNIVERSIDAD DEL SAHARA

Reunido el Tribunal Colegiado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para emitir el Veredicto de

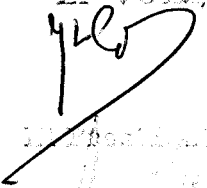
José Carlos del Río Andrade
Caracterización Geoquímica-Orgánica de Carbones
de Bajo Rango de la Cuenca Miocénica de Gausch

APTO CUM LAUDE

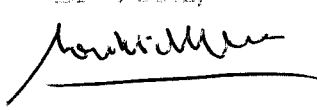
POR UNANIMIDAD

17 de Noviembre 1989

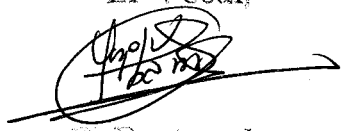
El Vocal,



El Vocal,



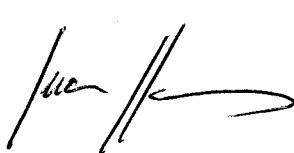
El Vocal,



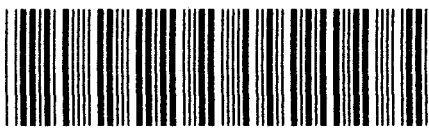
El Presidente,



El Secretario,



El Doctorado,



500332463

FQU I T/364