

SOBRE L'ORIGEN DEL PETROLI

per

JOAN ALBAIGÉS I RIERA

Unitat de Química Ambiental, Institut de Química Bioorgànica
(CSIC), Barcelona

Les diverses teories proposades en el passat per explicar la formació del petroli arrenquen de dos conceptes diferents: el de l'origen orgànic o biològic i el de l'origen inorgànic. Aquest era invocat al començament d'aquest segle basant-se en la producció abiòtica del metà a l'interior de la terra que, en llur migració cap a la superfície, es veuria sotmès a una sèrie de processos de polimerització conduents a la formació d'hidrocarburs de pes molecular més alt. Per contra, ja el 1888, Engler defensava que el petroli era el resultat de la degradació tèrmica de la matèria orgànica en els sediments.¹

El pas dels anys, amb els corresponents avenços en els coneixements de la geologia i la química del petroli, s'encarregaren de plantejar serioses objeccions a la teoria inorgànica fins a fer-la del tot inversemblant. Avui, malgrat que no podem menystenir un possible origen abiòtic per als hidrocarburs trobats en certs sediments precàmbrics o en l'espai extraterrestre, hi ha una evidència absoluta que les acumulacions d'hidrocarburs que constitueixen els jaciments de petroli han tingut un origen orgànic. D'una banda —com demos-

trà Philippi²—, es troben estretament associats a la matèria orgànica sedimentària, i de l'altra, com veurem més endavant, hi són presents compostos, que hom anomena fòssils geoquímics, d'estructura molt similar a les molècules orgàniques biològiques.

Ha estat precisament la caracterització a nivell molecular de la matèria orgànica sedimentària i del petroli la que ha permès no tan sols de progressar en el coneixement del seu origen, sinó també en el de la seva formació, contribuïnt així a una millor comprensió i interpretació dels processos geoquímics, que ha estat decisiva per a resoldre problemes tan pràctics com el de la prospecció de nous recursos energètics, o tan fonamentals com el de l'origen de l'evolució biològica a la terra.

Sigui com sigui, els decisius avenços que en aquests camps s'han produït els darrers deu anys, no han permès encara d'arribar al final de l'obra. La natura (la geosfera), continua descobrint als qui l'estudien nous horitzons i motius de constant interès.

En el present treball voldríem, després de repassar breument les idees ja establertes sobre l'origen i formació del petroli, referir-nos al paper que hi fan els processos microbiològics, la importància dels quals ha estat posada de manifest especialment a partir de l'estudi dels crús de petroli que hom extreu de la plataforma continental catalana.

L'EVOLUCIÓ BIOLÒGICA I LA GEOLOGIA DEL PETROLI

La producció de matèria orgànica i les condicions d'acumulació i preservació d'aquest en els sediments són els factors determinants de la formació d'hidrocarburs en el subsòl.

En aquest sentit, una primera dada important és que l'aparició del petroli a la terra coincideix amb la presència dels pioners ecològics, els primers organismes autotròfics, ara fa més de dos mil milions d'anys. Des d'aleshores, l'evolució de la biosfera i la història geològica del petroli van íntimament relacionades. De fet, el grau d'evolució dels organismes o el tipus de matèria orgànica que es troba associada a una determinada fàcies geològica seran els primers

factors que condicionaran el tipus i quantitat d'hidrocarburs generats.

Fins a mitjan paleozoic, és a dir fins al devonià (fa 350-400 milions d'anys) predominen a la terra els ambients marins oberts, amb una biomassa formada fonamentalment per algues unicel·lulars (fitoplàncton) i bacteris fotosintetitzadors. La formidable productivitat de plantes inferiors que hi hagué en aquest període coincideix amb abundants formacions marines d'esquistos negres (*black shales*) que han estat sovint bones roques mares petrolíferes. En general, les grans conques petrolíferes estan lligades a les èpoques geològiques d'elevada producció de matèria orgànica marina, és a dir, que estan en relació directa amb l'existència de grans mars.

Aquestes condicions favorables per al desenvolupament d'una biomassa marina es tornaren a donar en el cretaci (ara fa 150 milions d'anys), després de la forta regressió del triàsic, i durant l'eocè (54 milions d'anys) i el miocè (26 milions). Des d'un punt de vista qualitatiu, l'evolució biològica portarà cap a un cert equilibri la producció de flora (principalment algues) i fauna (zooplàncton i bacteris heteròtrofs), fins a un estadi que no sembla massa diferent de l'actual.

Amb la conquesta dels continents per les plantes superiors, que s'inicià al final del silurià, o començament del devonià, el domini relatiu de la productivitat marina minva i aquesta es desplaça de mar obert cap a les àrees costaneres i conques paralíquies, on hom trobarà després molts dels jaciments de carbó del final del paleozoic. El desplaçament de la productivitat biològica cap a les àrees continentals s'accentuarà al començament del cretaci amb l'aparició de les angiospermes. Els importants dipòsits de carbó del cretaci i del terciari, que apareixen ja en conques típicament continentals, així ho testimonien.

Sembla, doncs, que la natura de la matèria orgànica determina de bell antuvi llur evolució cap al carbó o al petroli. Efectivament, bé que tots els organismes són composts de lípids, proteïnes, carbohidrats i lignines, hi ha diferències prou significatives entre uns i altres. Mentre el plàncton marí és format bàsicament per proteïnes (50 %), lípids (5-25 %) i carbohidrats (< 40 %), les plantes superiors ho són a base de celulosa (30-50 %) i lignina (15-25 %). Això

fa que sigui en certa manera la matèria orgànica d'origen marí més alifàtica (H/C 1,7-1,9), més propera estructuralment al petroli, que no pas la d'origen continental (H/C 1,0-1,5).

De tota manera, l'existència d'una productivitat biològica considerable és condició necessària, però no suficient, per a la generació d'hidrocarburs. Cal que es donin també unes condicions favorables de deposició i acumulació o transformació, la qual cosa depèn d'una sèrie de factors tant biològics com geològics. Així, encara que la productivitat primària en ambients terrestres i aquàtics pugui ésser similar, les possibilitats d'acumulació i preservació són majors en els segons que en els primers, puix que la disponibilitat d'oxigen en els sediments continentals permet el desenvolupament d'una flora bacteriana aeròbia que s'encarrega de metabolitzar ràpidament la matèria orgànica dipositada. Per contra, en els sediments fins (argiles o carbonats) dipositats en ambients lacustres o marins, l'oxigen dissolt és exhaurit ràpidament i el medi esdevé anaerobi a escassa profunditat. En aquestes condicions, tot i l'aparició de bacteris sulfatoreductors i metanògens, la mineralització és menys efectiva i l'acumulació de matèria orgànica és més elevada, sempre i quan la velocitat de sedimentació no sigui excessiva i produeixi un efecte de dilució en el sediment.

En general, però, la taxa de preservació de la matèria orgànica és feble (de l'ordre del 0,1 %), amb les excepcions de les conques més anòxiques com les del Mar Negre o la fossa de Cariaco, on s'arriba al 4 % i al 2 %, respectivament. Una deposició molt dispersa, en ambients deposicionals reductors, com ara les zones d'aigües tranquil·les (estuaris, llacs, etc.) o de circulació restringida (conques profundes), és la que afavorirà la formació d'hidrocarburs petrolífers.

Les principals aportacions que, en definitiva, reben aquests sediments són restes de fitoplàncton (algues i bacteris), fitobentos, si es tracta d'aigües il·luminades i poc profundes, materials d'origen continental (cutícules, resines, pol·len, espores, etc.), sobretot en les zones costaneres, i, en tots els casos, les restes dels mateixos bacteris heteròtrofs que viuen en el sediment i que s'encarreguen de metabolitzar les aportacions orgàniques.

LA TRANSFORMACIÓ DE LA MATÈRIA ORGÀNICA EN ELS SEDIMENTS

Els hidrocarburs són presents ja en els sediments recents perquè formen part de la fracció lipídica de les aportacions orgàniques. És prou conegut, per exemple, que les ceres cuticulars de les plantes superiors contenen *n*-parafines de 21 fins a 33 àtoms de carboni amb predomini dels imparells, o que les membranes dels bacteris metanògens són formades per hidrocarburs isoprenoides de 20 a 30 àtoms de carboni. De tota manera, ni les distribucions d'aquests hidrocarburs ni llurs concentracions en els sediments es corresponen amb les que es troben en una roca mare o en el petroli.

I és que el petroli no és el resultat d'una simple acumulació dels hidrocarburs biogènics sinó el resultat final d'una sèrie de processos de transformació geoquímica de la matèria orgànica.

Aquests processos, diferents en el temps, són controlats pels mateixos factors que determinen les variacions de composició de la fase inorgànica (sòlida o aquosa), és a dir, per l'activitat bacteriana, la temperatura i la pressió, i es coneixen com a diagènesi, catagènesi i metanogènesi.

Com és indicat a la figura 1, la *diagènesi* de la matèria orgànica comença des del moment de la deposició i té lloc en la interfase aigua-sediment o a escassa distància d'ella, és a dir, en condicions ben suaus.

Els biopolímers, lignina, proteïnes i sucres, s'hidrolitzen i són degradats microbiològicament, en condicions aeròbies o anaeròbies, depenent de la textura del sediment (sorres o llims), de llur grau de consolidació i de l'energia de les aigües que el cobreixen. Junt amb el CO_2 i l' H_2O , o bé el SH_2 i l' NH_3 , el metà és l'hidrocarbur majoritàriament generat en aquesta fase. La part que no és utilitzada pels microorganismes, entre la qual hi ha llurs pròpies restes, es condensa i polimeritza per a formar compostos de tipus fúlvic i húmich, després, amb successives policondensacions i pèrdues de grups funcionals, un geopolímer insoluble anomenat *querogen*, que és el component orgànic majoritari dels sediments antics i peça clau en la formació del petroli.

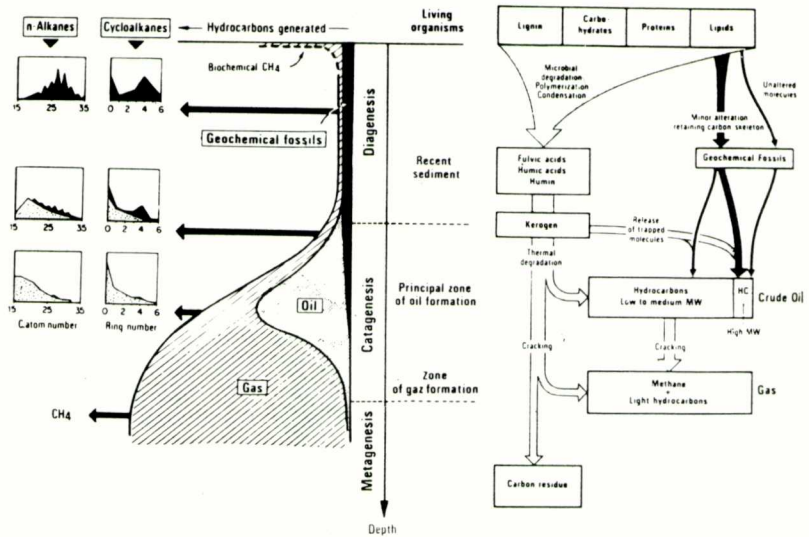


Fig. 1. Esquema general de la formació d'hidrocarburs en els sediments, funció de la profunditat (adaptat de Tissot i Welte³).

L'estructura química del querogen varia segons el tipus d'aportacions orgàniques i les condicions físiques, químiques i biològiques de la deposició. Així, en conques lacustres (com la de Green River als EE.UU.) es produeix una acumulació selectiva d'algues i s'origina un querogen força alifàtic ($H/C \sim 1,5$ i $O/C < 0,1$; tipus I). En els sediments marins, les aportacions autòctones (fito-, zooplàncton i bacteris) que es dipositen finament disperses en ambients més reductors, evolucionen cap a un querogen, anomenat de tipus II ($H/C \sim 1,5$ i $O/C > 0,1$), que serà precisament un bon generador d'hidrocarburs petrolígens. Finalment, quan la matèria orgànica és d'origen continental (plantes superiors), com s'esdevé a la gran conca de Duala (Camerun), el querogen (tipus III) és molt més aromàtic i oxigenat ($H/C < 1,0$ i $O/C > 0,2$). En aquest cas, si la deposició és en massa (per comparació amb la part mineral) es formen torbes que, amb el temps i la profunditat, aniran transformant-se en lignits ($R_o \sim 0,5$) i, després, al llarg de la catagènesi, en altres carbons de major reflectància ($R_o \sim 2,0-4,0$).

Durant la diagènesi, però, sobreviuen inalterats o amb menors modificacions compostos originals, anomenats *fòssils geoquímics*, que, si bé formen una part molt petita de la matèria orgànica fòssil (10-100 ppm), tenen un gran interès per al geoquímic perquè permeten de determinar l'origen del material fòssil, definir els ambients deposicionals i refer, en definitiva, llur història geoquímica. Aquests compostos pertanyen, en general, a la fracció lipídica, que integra les parts més resistents dels organismes (cutícules, membranes, etc...) i que, d'altra banda, són també més insolubles en l'aigua, de manera que s'acumulen amb major facilitat als sediments.

La catagènesi és el procés que s'inicia quan el sediment és a una major profunditat (més de mil metres) i és menat per la pressió (300-1500 atm.) i la temperatura (50-150° C). En aquestes condicions la matèria orgànica es reorganitza per tal d'assolir de nou l'equilibri. Així es produeix la degradació del querogen, amb generació d'hidrocarburs líquids i gasosos, fase principal de la formació del petroli.

Un problema crucial en la prospecció petrolífera és, precisament, el d'identificar el grau de maduració de la matèria orgànica en una determinada formació sedimentària, és a dir, identificar la capacitat d'aquesta per a generar hidrocarburs, per a esdevenir roca mare. Els mètodes més emprats són els químics (piròlisi) i els òptics (reflectància de la vitrinita), bé que recentment la geoquímica orgànica, amb la identificació d'indicadors moleculars de maduració, hi ha aportat millores substancials. Les condicions més favorables es donen quan el querogen és de tipus II. En aquest cas les concentracions d'hidrocarburs poden atènyer les 3.000 ppm, que contribueixen a diluir els fòssils geoquímics que hagin pogut sobreviure (vegeu figura 1).

La quantitat i qualitat dels hidrocarburs generats dependrà del tipus de matèria orgànica original (reflectada en el tipus de querogen) i de la combinació del temps i del gradient geotèrmic (p. ex., 50° C per a sediments paleozoics i 120° C per als pliocènics). Naturalment, com més evolucionat sigui un cru, més gran serà la concentració de fraccions lleugeres i, per tant, menor serà la densitat.

A partir d'ací faltará només que es produeixi la migració dels hidrocarburs cap a una trampa estratigràfica, perquè es pugui formar

un camp petrolier. Els processos de migració i acumulació són complexos i molts dels seus aspectes no han estat encara prou estudiats. Allò que és clar és que la composició del cru pot modificar-se substancialment en aquesta fase, sobretot per migració selectiva dels hidrocarburs menys polars (efecte cromatogràfic), per biodegradació o, fins i tot, per degradació tèrmica.

A la darrera fase, la *metanogènesi*, que té lloc encara a majors profunditats, la degradació del querogen esdevé més severa i fins i tot afecta els hidrocarburs prèviament generats. El resultat n'és la producció de metà o grafit (carbons amb reflectàncies superiors al 4,0 %), segons el tipus de querogen.

ELS CRUS DE PETROLI DE LA PLATAFORMA CATALANA

És prou conegut que, a la plataforma continental catalana, s'hi troben, en un radi d'uns 50 km, enfront de Tarragona i del Delta de l'Ebre, quatre camps de petroli que, si bé no tenen una gran importància quantitativa, han estat els primers a ésser explotats al Mediterrani i, fins ara, cobreixen quasi bé la totalitat del forniment autòcton de crus (la resta correspon al petit camp d'Ayoluengo, a Burgos). Es tracta dels camps Amposta, Castelló, Dorada i Casablanca que, malgrat l'escassa distància que els separa i el fet de tenir un mateix origen (la relació isotòpica $\delta^{13}\text{C}$, — 26,1 ‰, està d'acord amb un origen marí), produeixen petrolis molt diferents.

Això feia interessant llur estudi geoquímic a fi i efecte d'intentar de correlacionar-los i de reconstruir-ne el procés de formació. Aquest estudi ha estat objecte de les tesis doctorals de Josep M. Torradas (1976) i Jaume Borbon (1982), de les quals hem extret part de la informació que comentem tot seguit.

Les principals característiques diferencials d'aquests crus són la densitat i el contingut de sofre. Així, mentre el cru Amposta presenta valors de 0,9553 (16,6° API) i 5,82 %, respectivament, el Castelló i el Casablanca els presenten de 0,8132 (38,3° API) i 0,22 %. El cru Dorada presenta valors intermedis (0,9267 — 21,2° API— i 0,67 % de sofre). Es pot, per tant parlar d'uns crus molt

més evolucionats que els altres, la qual cosa podria atribuir-se al fet que els primers (Casablanca i Castelló) foren generats en el mesozoic i els segons (Amposta i Dorada) en el miocè, que són les dues roques mares que hom coneix en aquella zona.

A més de l'edat, però, hi pot haver influït també una variació en les condicions diagenètiques, que serien donades per ambients deposicionals diferents. En aquest sentit és conegut que, almenys el cru Amposta, que és el que té un contingut de sofre més alt, ha estat format en carbonats marins del miocè.

Evidentment, el sofre no és un constituent major en els organismes vius. Ha de provenir, doncs, de la diagènesi, d'una reacció amb les evaporites durant la catagènesi o d'una degradació posterior a la roca magatzem. L'origen més raonable és el primer.

Els llots fins (carbonats) dipositats en el medi marí dificulten el bescanvi d'oxigen. Així, el confinat a les aigües intersticials del sediment s'exhaureix per l'efecte de l'activitat microbiana aeròbia, i s'estableixen ràpidament unes condicions anaeròbies. En aquesta situació, els bacteris sulfatoreductors (*Desulfovibrio sp.*) passen els sulfats de l'aigua a sulfur d'hidrogen, el qual no s'incorpora a les cèl·lules bacterianes. Normalment, en presència d'argiles es combina amb el ferro i altres metalls per a formar sulfurs, però amb els carbonats, en els quals el ferro és menys abundant, resta com a tal i comença a combinar-se amb la matèria orgànica residual durant la diagènesi. El petroli que es generarà després a la catagènesi serà, en conseqüència, un petroli altament sofrat.

Unes condicions de sedimentació de tipus carbonat-evaporític, en ambients confinats, són amb tota probabilitat la causa de l'elevat contingut de sofre del cru Amposta, com ho és en el cas dels crus sofrats de l'Orient Mitjà (Irak, Síria) i del Carib (Maracaibo, Mèxic, Cuba).

Un cru de petroli es pot també enriquir en compostos sofrats per efecte d'una degradació microbiològica *a posteriori*, atès que els derivats benzotiofènics, que són els derivats de sofre més abundants, són més resistents a la biodegradació que no pas els hidrocarburs. Això és el que s'esdevé amb alguns crus d'Alberta (Canadà) i molt probablement amb el cru Dorada, com veurem tot seguit.

Aquesta biodegradació pot tenir lloc en condicions aeròbiques o anaeròbiques. En el primer cas, els bacteris podrien ésser introduïts en el jaciment a través d'aigües meteòriques oxigenades i emprarien aquest mateix oxigen per a metabolitzar els hidrocarburs, començant pels *n*-alcans, que són els més làbils. En condicions anaeròbiques, el forniment d'oxigen vindria, com hem comentat abans, a través dels sulfats, tot produint-se quantitats apreciables de sulfur d'hidrogen. En el cromatograma de gasos del cru Dorada hom no hi aprecia la distribució típica dels *n*-alcans en un cru (els hidrocarburs isoprenoides són els majoritaris), i precisament un dels problemes que té l'exploració d'aquest cru és l'elevat contingut de sulfur d'hidrogen en el gas de producció.

Sigui com sigui, la millor manera d'aprofundir el coneixement dels ambients deposicionals o de la diagènesi i catagènesi de la matèria orgànica que hi ha estat aportada, és a través dels *fòssils geoquímics*, que són els que contenen tota la informació genètica referent al tipus de matèria orgànica original i a les modificacions estructurals produïdes pels processos geoquímics.

La investigació d'aquests compostos s'ha desenvolupat enormement en els darrers deu anys gràcies a la disponibilitat de potents mètodes d'anàlisi (principalment CG-EM-COM). Pel que fa a la interpretació geoquímica, aquesta avança, d'una banda, pel progrés de la química dels productes naturals (sobretot dels organismes inferiors), i, de l'altra, a mesura que es disposa de dades sobre sistemes ben tipificats tant des del punt de vista biològic com geològic. Des d'aquest punt de vista, els fòssils geoquímics que més s'han estudiat han estat els hidrocarburs saturats (*n*-, iso- i policicloalcans), per llur estabilitat geoquímica que fa que no perdin la informació estructural que permet de relacionar-los amb els seus precursors, els biolípids sedimentaris.

L'anàlisi d'aquests fòssils geoquímics en els crus catalans ens permetrà de comprovar el potencial d'aquesta metodologia, tot coneixent alguns aspectes de la història d'aquests crus.

n-Alcans. — Els crus Castelló i Casablanca en presenten tota la sèrie amb una distribució unimodal amb màxims en el C₈-C₉. El cru

Dorada ja hem dit que en tenia en quantitats inapreciables, i l'Ampos-
ta presenta una distribució infreqüent, amb predomini d'alcans de
nombre parell d'àtoms de carboni (vegeu figura 2).

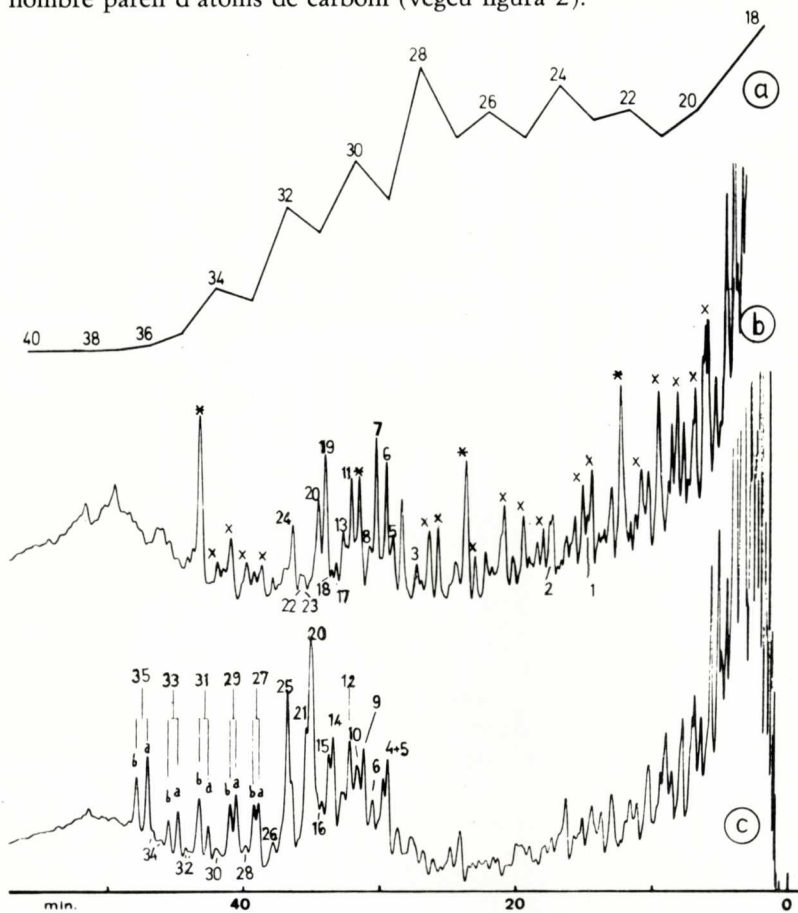


Fig. 2. Cromatogrames de gasos de fraccions d'hidrocarburs saturats del cru
Ampostamaré (pou B-1): a) distribució de *n*-parafines (els números indiquen el
nombre d'àtoms de carboni); b) fracció inclosa en tiourea (les aspes correspon-
nen a pics d'hidrocarburs isoprenoides identificats a la figura 3); c) fracció no
inclosa en tiourea (els números indiquen els compostos identificats a la taula 1).

La presència de tota la sèrie amb una distribució estadística centrada a parafines baixes és conseqüència del grau de maduració cata-genètica dels crús Castelló i Casablanca. La pràctica absència en el cru Dorada per efecte de la biodegradació ja ha quedat explicada abans. Per la seva banda, la distribució que presenta el cru Amposta és especialment significativa des del punt de vista paleoambiental.

Fins ara només s'ha trobat una major abundància d'alcans parells entre C_{20} i C_{30} en bacteris del gènere *Desulfovibrio* i *Sarcina*, típiques d'ambients hipersalins. D'altra banda, els escassos exemples descrits a la bibliografia sobre predomini d'aquests *n*-alcans en mostres geoquímiques estan relacionats amb fàcies evaporítiques marines o carbonatades, com és el cas de les calcàries eocenes de Calders (Barcelona).⁴ Aquestes fàcies presenten condicions deposicionals fortament reductores, capaces de preservar en les primeres fases de l'evolució diagenètica l'estructura dels possibles precursors biològics dels *n*-alcans (alcohols i àcids), amb nombre parell d'àtoms de carboni.

Segons Dembicki⁵ i altres, aquests alcans s'originen en ambients hipersalins carbonatats en els quals hi ha hagut un desenvolupament de bacteris aerobis i anaerobis sobre restes d'algues cianofícies. Altres autors⁶ han demostrat que també poden ésser un efecte de la catagènesi. En efecte, els carbonats, a elevada temperatura, descarboxilen els àcids en posició β , és a dir amb pèrdua de dos àtoms de carboni i conservant, per tant, el nombre parell de carbonis.

Evidència d'aquests processos reductius la tenim també en el cru Amposta, en l'abundància relativa del fità (hidrocarbur isoprenoide de 20 àtoms de carboni; vegeu figura 4) sobre els seus homòlegs de menor nombre d'àtoms de carboni. Això s'explica si tenim en compte que aquesta sèrie es forma per degradació termocatalítica de la cadena de fitol de la clorofilla. En condicions reductores el fitol passaria a dihidrofitol, la degradació del qual dóna majoritàriament fità, com hem posat de manifest en condicions de simulació en el laboratori,⁷ mentre que normalment la degradació va per la seqüència: fitol \rightarrow àcid fitènic \rightarrow pristè \rightarrow pristà, amb predomini, per tant, de l'homòleg de 19 carbonis.

Isoprenoides superiors. — Els hidrocarburs isoprenoides proce-

dents del fitol no són els únics que es troben al petroli. Precisament ha estat estudiant la composició dels crus de la plataforma catalana que s'ha posat de manifest la presència d'una àmplia varietat d'ells, de 20 àtoms de carboni fins a 40, amb unions cap-cua (sèrie regular) i cap-cap^{8, 9} la significació geoquímica dels quals ha quedat aclarida després dels treballs de Tornabene i altres^{10, 15} sobre els biolípids dels arqueobacteris.

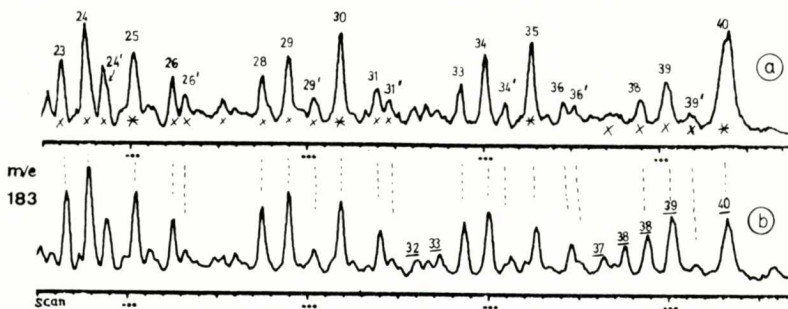


Fig. 3. Fragmentogrames del ió 183, característic dels hidrocarburs isoprenoides acíclics, corresponents a la fracció d'hidrocarburs saturats dels crus Amposta (a) i Castelló (b). Els asteriscs es corresponen amb els de la figura 2. Els números indiquen el nombre d'àtoms de carboni de la sèrie regular, de la sèrie cap-cap (números subratllats) i de la sèrie 3,7,11 polimetil (números primos).

A la figura 2b han estat marcats amb creus els pics que corresponen a hidrocarburs d'aquest tipus, en el cru Amposta, que s'identifiquen millor en el fragmentograma de la figura 3a. Com es pot veure, els de la sèrie regular són els majoritaris, amb una constància en els intervals C_n-C_{n+5} similar a la que es troba en la sèrie del fità, és a dir, amb un predomini dels C_{25} , C_{30} , C_{35} i C_{40} , que fa pensar en una relació entre aquests hidrocarburs i uns poliprenols naturals, de manera semblant a allò que passa entre el fità i el fitol. De fet, aquests han estat trobats, fins a 55 àtoms de carboni, en forma de fosfolípids a les membranes d'alguns microorganismes.¹¹ Més recentment, Holzer i altres¹² han demostrat àdhuc l'existència dels mateixos hidrocarburs, fins a 30 àtoms de carboni, probablement com a metabòlits cel·lulars, en la fracció lipídica neutra dels bacteris termoacidífils (*Sulfolobus sp.*).

Estem, doncs, davant l'evidència no només de reaccions de tipus microbiològic a l'origen del petroli, sinó també dels mateixos indicadors de la contribució de les restes dels microorganismes a la matèria orgànica original. Lijmback¹³ havia avançat ja el 1975 una hipòtesi segons la qual el petroli seria format per la degradació geoquímica de detritus orgànics (ceres, resines, espores, pollen) i restes d'algues i de bacteris.

El paper predominant dels bacteris en la petrogènesi, especialment dels denominats arqueobacteris, que inclouen els termoacidòfils, halòfils i metanogènics,¹⁴ es pot deduir també de la presència de la sèrie d'isoprenoides cap-cap, derivats del C₄₀ (vegeu figura 4; 40). La fracció lipídica d'aquestes bactèries està composta d'hidrocarburs isoprenoides saturats cap-cua (sèrie regular) i cua-cua (escualé → escualà, figura 4) així com de difitanil-gliceril èters, formats per una cadena de 40 carbonis, resultat de la condensació cap-cap de dos radicals fitil.¹⁵ Aquests èters s'incorporen al querogen i després durant la catagènesi alliberen els corresponents hidrocarburs.¹⁶

Al fragmentograma de la figura 3b, que correspon al cru Castelló, s'hi indica la presència de la sèrie cap-cap (números subratllats). Com correspon a un cru més evolucionat, els components majoritaris ja no són els C₃₀, C₃₅, etc., sinó els homòlegs de degradació. En aquest sentit és interessant d'assenyalar que la degradació termocatalítica dels hidrocarburs pot començar per un extrem o per l'altre, donant lloc a la mateixa sèrie regular (2, 6, 10 polimetilalcans) o a una nova sèrie de 3, 7, 11 polimetilalcans, que també ha estat trobada en els mateixos crus.⁹ Això ha estat representat a la figura 4 per a la degradació del C₃₀.

El fet que cada cru presenti no només variacions en les distribucions internes de cada sèrie sinó també en les proporcions globals (p. ex., el cru Dorada té quasi exclusivament la sèrie cap-cap, mentre que l'Amposta té la cap-cua), obeeix, sens dubte, a les característiques filogenètiques dels precursors biològics. Així, els metanògens (estrictament anaerobis) presenten una àmplia varietat d'hidrocarburs hidroescualènics (cua-cua), mentre que els bacteris termoacidòfils (*Sulfolobus sp.*) contenen majoritàriament la sèrie regular.

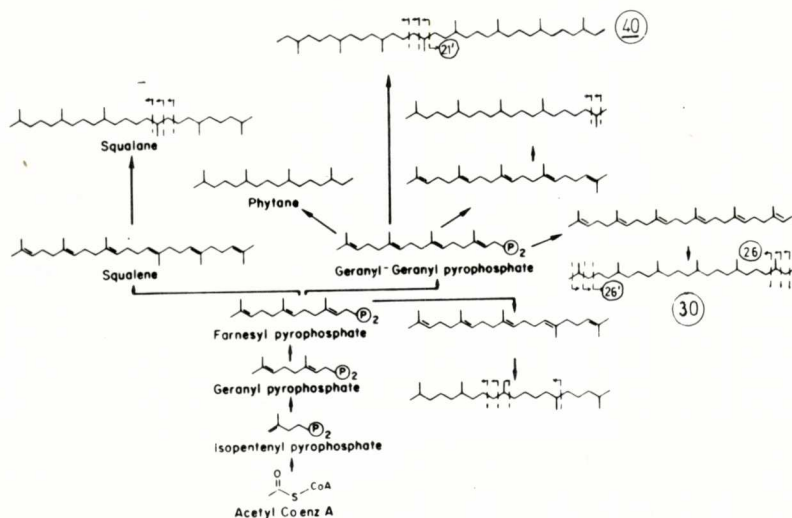


Fig. 4. Suposats camins de síntesi anaeròbia d'hidrocarburs isoprenoides pels arqueobacteris.¹⁵ Els senyals de punts indiquen hidrocarburs d'origen catagenètic identificats en els petrolis catalans, i els números encerclats es corresponen amb els de la figura 3.

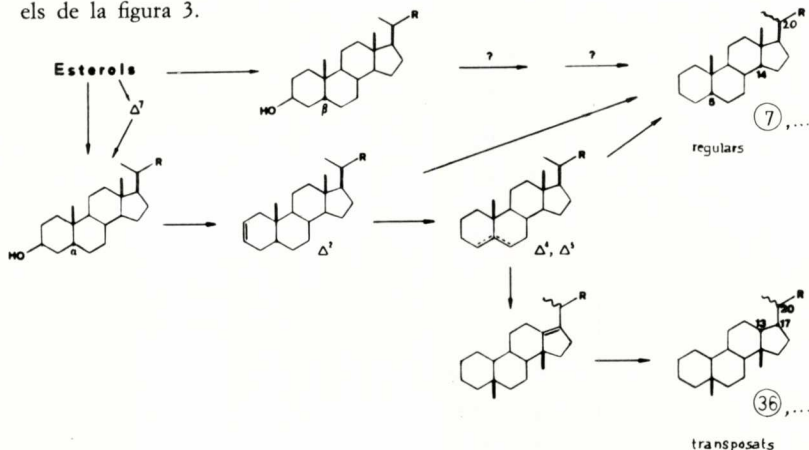


Fig. 5. Processos de transformació dels esterols a la geosfera, basats en resultats de camp i de simulació en el laboratori.¹⁸ Els números es refereixen a compostos descrits a la taula 1.

D'altra banda, els halofílics (*Halobacterium sp.*) no presenten els difitanil èters a la fracció polar (només els fitanil).

Pel que hom coneix de la bioquímica d'aquests bacteris, posseeixen la remarcable peculiaritat de biohidrogenar els isoprenoides que integren llurs parets cel·lulars (figura 4),¹⁵ de manera que molts dels hidrocarburs que han estat trobats al petroli poden representar restes de llur metabolisme.

Esterans i triterpens. — Aquests hidrocarburs tetra- i pentacíclics representen les formes totalment reduïdes dels esterols i derivats triterpenoides, que es troben àmpliament difosos a la biosfera. Atesa llur complexitat i especificitat estructurals, són uns indicadors excel·lents, tant de l'origen de la matèria orgànica sedimentària com de les reaccions geoquímiques a què ha estat sotmesa. Llur identificació en crus de petroli ha aportat una prova convincent del seu origen orgànic.

En general formen mescleres complexes, perquè durant la diagènesi o el procés d'alliberament del querogen, l'esquelet hidrocarbonat sofreix isomeritzacions, transposicions o degradacions que en multiplica el nombre d'isòmers.

Pel que fa a la família dels *esterans*, Ensminger¹⁷ n'ha trobat més de 70 isòmers en mostres geològiques, que es formen mitjançant una sèrie de processos que han estat representats esquemàticament a la figura 5. A les primeres fases de la diagènesi els esterols es redueixen fàcilment a estanols o bé s'oxiden a diols (en posició 7) i cetones, segons les condicions de deposició.¹⁹ Posteriorment es deshidraten per a formar tota una sèrie d'esterens, amb un, dos o tres dobles enllaços, que en un medi reductor passaran als corresponents esterans i, si no, a hidrocarburs policíclics parcialment aromatitzats. Finalment, els esterens, per degradació termocatalítica, poden donar, per transposició espinal, una segona sèrie d'hidrocarburs, els diasterans.

Al llarg d'aquests processos, els centres asimètrics de la molècula esteroidal inicial s'epimeritzen. Això succeeix bé directament, per intervenció d'un centre superàcid de les argiles, bé a través de la formació d'un doble enllaç i posterior reducció. Així, mentre a l'esquelet esterànic natural li correspon l'estereoquímica 5α , 14α , 17α

i 2OR, al petroli apareixen tots els possibles isòmers, malgrat ésser menys afavorits termodinàmicament.²⁰ Per la seva part, els diasterans presenten com a majoritària la sèrie 13 β , 17 α , tot i que la 13 α , 17 β també s'hi troba.

A la taula 1 són relacionats els components majoritaris identificats en els crus Amposta i Castelló, que corresponen als cromatogrames de les figures 2 (b i c) i 6. Com podeu veure, el colestà (7), ergostà (13) i sitostà (20) en són els components bàsics, que correspondrien a l'aportació de matèria orgànica autòctona del medi marí (els esterols de 27 i 28 àtoms de carboni abunden en el fito- i zooplànton) i a les aportacions de les plantes superiors, en les quals és comuna la presència d'esterols de 29 àtoms de carboni. Per contra, els esterols són rars als bacteris, llevat dels metanotròfics (*Metilococcus sp.*), que contenen només els 4-metil derivats, els quals, d'altra banda, no són gaire corrents als organismes marins.²¹

En relació amb això és interessant d'assenyalar la presència, en el cru Amposta, de quantitats importants de 4-metilesterans, que indicaria que durant la deposició hi ha hagut una aportació específica d'aquell tipus de bacteris, fet que es correspon amb les condicions fortament anaeròbies del medi en el qual s'ha format.

Les diferències en l'evolució catagènica dels crus Amposta i Castelló queden també reflectides en la composició de la família dels

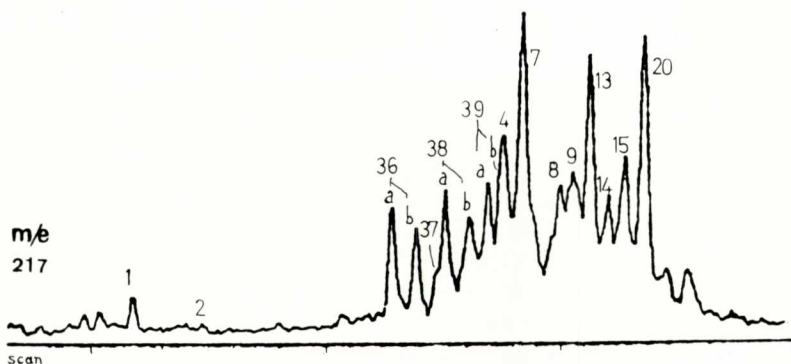


Fig. 6. Fragmentograma del ió 217 (característic dels hidrocarburs esterànics) del cru Castelló. Els números es corresponen amb els de la taula 1.

esterans. La sèrie dels isoesterans (14β -esterans), que tenen els anells C/D en cis, és molt més abundant en el cru Amposta, com correspon a un procés de maduració més suau del cru. Els diasterans, per contra, són presents només en el cru Castelló (figura 6) amb proporció lleugerament superior dels isòmers 20S, que són els més estables termodinàmicament (els estereoisòmers en 24 no es resolien per cromatografia de gasos). En cap cas, però, no apareixen en quantitats significatives els 5β -esterans, que corresponen a una unió cis dels anells A/B. El cru Casablanca presenta distribucions qualitativament semblants a les del cru Castelló.

Els compostos triterpanoides pentacíclics abunden en les plantes superiors, especialment els funcionalitzats en el carboni 3. De tota manera, els corresponents derivats hidrocarbonats no es troben normalment a la fracció saturada dels extrems sedimentaris, com seria d'esperar per similitud amb els esterols. Això és degut, probablement, al fet que aquells evolucionen de preferència cap a l'aromatització. Per contra, els que sí que es troben d'una manera generalitzada i en concentracions significatives són els *hidrocarburs saturats d'estructura hopànica* (vegeu figura 7), que s'estenen des de 27 àtoms de carboni, fins a 35, com podeu veure en el cromatograma (c) de la figura 2.

Bé que els derivats hopànics estan àmpliament difosos en el regne animal i sobretot en el vegetal —el diplopterol (C_{30}) abunda en fongs i líquens— els únics derivats de més de trenta àtoms de carboni que es coneixen es troben en organismes procariotes (algues i bacteris) en forma de polihidroxihopans.²²

A la figura 7 són presentats aquests dos possibles precursors, i també la seqüència de reaccions que donarien com a resultat la sèrie d'hidrocarburs hopànics. Tots els productes intermedis de degradació que es proposen han estat trobats en sediments recents. En aquest cas l'estereoquímica dels carbonis 17 i 21 en els compostos biològics és $\beta(H)$, amb un sol diastereòmer a la posició 22, mentre que en els petrolis i sediments antics hom troba les sèries $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ i $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$, amb dos isòmers en el carboni 22 (S i R en l'ordre d'elució).²³ A més s'hi troben dos membres en C_{27} , els $17\alpha(H)$ i $18\alpha(H)$ -trisorhopans, formats per interconversió termocatalítica.

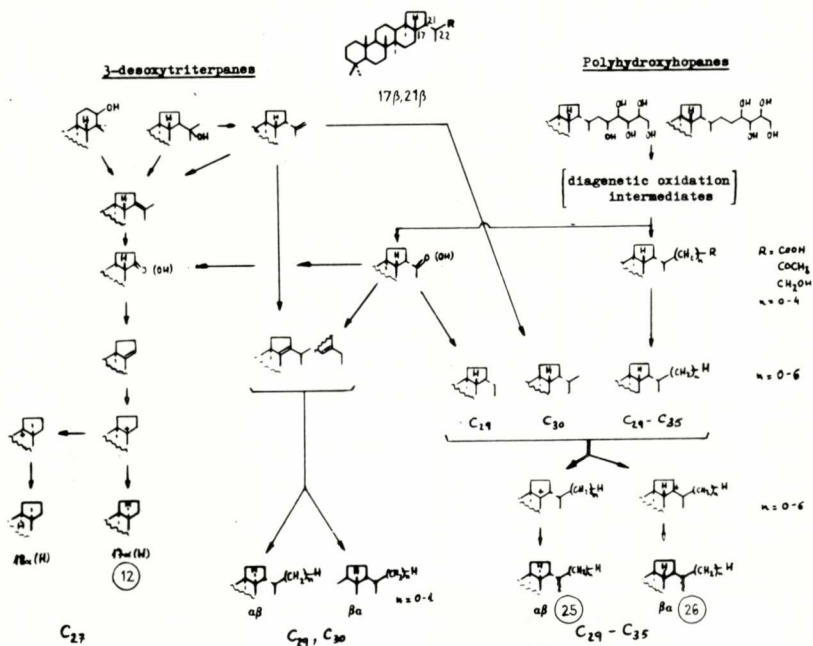


Fig. 7. Processos de formació dels hidrocarburs hopànics a la geosfera.¹⁸ Els números es refereixen als de la taula 1.

Tots aquests compostos són uns bons indicadors de maduració de la matèria orgànica.²⁴

El pas de la sèrie $\beta\beta$ a la $\alpha\beta$ és una conversió controlada cinèticament a la geosfera, puix que la sèrie $\alpha\beta$ és més estable. El pas a la sèrie $\beta\alpha$ (moretà) necessita una aportació major d'energia, i així resulta que és més abundant en el cru Castelló que no en l'Amposta. Això concorda amb altres observacions per les quals sembla que les sèries del moretà i dels diasterans es formen simultàniament. Per la mateixa raó, el 18 α (H)-trisorhopà és minoritari al cru Amposta i quasi tant important com el 17 α (H) als crus Castelló i Casablanca, que són els que han estat sotmesos a un major esforç tèrmic.

Finalment, de la mateixa manera que en el cru Amposta veiem una preservació de les cadenes originals en els derivats alcànics i isoprenoides com a conseqüència de les condicions fortament reductores del medi (carbonats marins), és de notar el clar predomini del C₃₅-hopà sobre els membres inferiors de la sèrie (figura 2c). Aquest predomini no es dona en els altres crus.

CONCLUSIÓ

En resum podem dir que l'estudi dels fòssils geoquímics en els crus de petroli ha permès de constatar la natura de la matèria orgànica original i reconèixer que en les diferents etapes de la diagènesi i catagènesi intervenen reaccions químiques com és ara la hidrogenació precoç de dobles enllaços, deshidratacions, isomeritzacions, transposicions, etc., promogudes microbiològicament o termocatalíticament.

Els microorganismes, que es desenvolupen sobre les aportacions autòctones del medi marí, tenen un paper essencial en la formació del petroli. D'una banda són responsables de les primeres reaccions que sofreix la matèria orgànica en ésser incorporada als sediments (reaccions enzimàtiques d'hidròlisi i d'oxidació o reducció metabòliques) i, de l'altra, contribueixen ells mateixos d'una manera important a la matèria orgànica sedimentària, essent uns dels components bàsics per a la formació del petroli.

L'activitat microbiològica pot ésser també responsable d'ulteriors modificacions de la composició del petroli, una vegada acumulat a la roca magatzem, per biodegradació dels n-, iso- i alguns cicloalcans.

En qualsevol cas, la identificació de nous fòssils geoquímics, principal objectiu de la geoquímica orgànica, ha de servir per a donar resposta a moltes de les qüestions que encara estan plantejades sobre la formació dels materials fòssils orgànics, com el petroli, el carbó, els esquistos, etc.

REFERÈNCIES

1. C. ENGLER: *Fortschritte der Naturwiss.*, 269 (1910).
2. G. T. PHILIPPI: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 1021 (1965).
3. B. P. TISSOT, D. H. WELTE: *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, 1978.
4. J. ALBAIGÉS, A. SATORRES, J. PUEYO: *Acta Geol. Hisp.*, 15, 33 (1980).
5. H. DEMBICKI, W. G. MEINSCHNEIN, D. E. HATTIN: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 203 (1976).
6. A. SHIMOYAMA, W. D. JOHNS: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 87 (1972).
7. J. ALBAIGÉS, J. TORRADAS: *Adv. in Organic Geochem.*, 1975, 99. ENADIMSA, 1977.
8. J. ALBAIGÉS, J. BORBÓN, P. SALAGRE: *Tetrahedron Let.*, 595 (1978).
9. J. ALBAIGÉS: *Adv. in Organic Geochem.*, 1979, 19. Pergamon Press, 1980.
10. T. G. TORNABENE, T. A. LANGWORTHY, G. HOLZER, J. ORÓ: *J. Mol. Evol.*, 13, 73 (1979).
11. H. J. SANDERMAN, J. L. STROMINGER: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 68, 2441 (1971).
12. G. HOLZER, J. ORÓ, T. G. TORNABENE: *Adv. in Chromatogr.*, 1979, 873. Elsevier, 1979.
13. G. W. M. LIJMBACH: *Proc. 9th World Petroleum Congr.*, 2, 357 (1975).
14. C. R. WOESE, L. J. MAGRUM, G. E. FOX: *J. Mol. Evol.*, 11, 245 (1978).
15. T. G. TORNABENE, R. E. LLOYD, G. HOLZER, J. ORÓ: *COSPAR Life Sciences and Space Research*, 18, 109 (1980).
16. W. MICHAELIS, P. ALBRECHT: *Naturwiss.*, 66, 420 (1979).
17. A. ENSMINGER: Thèse d'État. Université de Strasbourg, 1977.
18. J. ALBAIGÉS, P. ALBRECHT: *Internat. J. Environ. Anal. Chem.*, 6, 171 (1979).
19. K. L. EDMUNDS, S. C. BRASSELL, G. EGLINTON: *Adv. in Organic Geochem.*, 1979, 427. Pergamon Press, 1980.
20. W. K. SEIFERT, J. M. MOLDOWAN: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 111 (1979).
21. P. BOUVIER, M. ROHMER, P. BENVENISTE, G. OURISSON: *Biochem. J.*, 159, 267 (1976).
22. M. ROHMER: Thèse d'État. Université de Strasbourg, 1975.
23. A. VAN DORSSELAER, P. ALBRECHT, G. OURISSON: *Bull. Soc. Chim. France*, 165 (1977).
24. W. K. SEIFERT, J. M. MOLDOWAN: *Adv. in Organic Geochem.*, 1979, 229. Pergamon Press, 1980.

TAULA 1

HIDROCARBURS SATURATS POLICÍCLICS IDENTIFICATS EN ELS CRUS DE PETROLI CATALANS (VEGEU FIGURES 2 I 6). LES DESIGNACIONS α I β ES REFEREIXEN A LA CONFIGURACIÓ DE L'ÀTOM D'HIDROGEN

Núm.	Nombre d'àtoms de carboni	Assignació
1	21	5 α , 14 β -pregnà
2	22	20-metil-5 α , 14 β -pregnà
3	26	24, 24-dimetil-5 α , 14 β -colà
4	27	colestà 20S
	27	5 β -colestà 20R (coprostà)
5	27	14 β -colestà 20S (isocolestà)
6	27	isocolestà 2R
7	27	colestà 20R
8	28	24-metilcolestà 20S
9	28	24-metilcoprostà 20R
10	28	24-metilisocolestà 20S
	28	24-metilsocolestà 20R
11	28	4 α -metilcolestà 20R
12	27	17 α -trisorhopà
13	28	24-metilcolestà 20R (ergostà)
14	29	24-etilcolestà 20S
15	29	24-etilcoprostà 20R
	29	24-etilisocolestà 20S
16	29	24-etilisocolestà 20R
17	29	4 α -metil-24-metilisocolestà 20S
18	29	4 α -metil-24-metilisocolestà 20R
19	28	4 α -metilergostà 20R
20	29	24-etilcolestà 20R (sitostà)
21	29	17 α —norhopà

TAULA (cont.)

<i>Núm.</i>	<i>Nombre d'àtoms de carboni</i>	<i>Assignació</i>
22	29	4 α -metil-24-etilisocolestà 20S
23	29	4 α -metil-24-etilisocolestà 20R
24	30	4 α -metilsitostà 20R
25	30	17 α —hopà
26	30	17 α , 21 β -hopà (moretà)
27a	31	17 α —homohopà 20S
27b	31	17 α —homohopà 20R
28	31	homomoretà
29a	32	17 α —bishomohopà 20S
29b	32	17 α —bishomohopà 20R
30	32	bishomonoretà 20S + 20R
31a	33	17 α —trishomohopà 20S
31b	33	17 α —trishomohopà 20R
32	33	trishomoretà 20S + 20R
33a	34	17 α —tetrahomohopà 20S
33b	34	17 α —tetrahomohopà 20R
34	34	tetrahomomoretà 20S + 20R
35a	35	17 α —pentahomohopà 20S
35b	35	17 α —pentahomohopà 20R
36a	27	13 β , 17 α -diacolestà 20S
36b	27	13 β , 17 α -diacolestà 20R
37	27	13 α , 17 β -diacolestà
38a	28	24-metil-13 β , 17 α -diacolestà 20S
38b	28	24-metil-13 β , 17 α -diacolestà 20R
39a	29	24-etil-13 β , 17 α -diacolestà 20S
	28	24-metil-13 α , 17 β -diacolestà
39b	29	24-etil-13 β , 17 α -diacolestà 20R