

Geoquímica orgánica de las lutitas lacustres de las cuencas cenozoicas del Duero y Ebro.

Organic geochemistry from Cainozoic Ebro and Duero Basins lacustrine lutites.

M. Lucini, T. Torres, J.F. Llamas, L. Canoira, J. E. Ortiz, M. A. García de la Morena.

Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, E. T. S. Ingenieros de Minas, Ríos Rosas 21, E-28003, Madrid. e-mail: museo@minas.upm.es

ABSTRACT

Biomarker analytical results from Cainozoic age organic rich lutites from Duero and Ebro basin drill holes are presented. The presence and abundance of n-alkane, n-metil ketones, n-etil-ketones, n-butyl ketones and elemental sulphur are compared. Samples from Ebro basin bore hole core (PE-1) reveal alternances of "terrestrial" and "acuatic" lacustrine environmental conditions (shallowing versus deepening conditions) while samples from Duero basin borehole core (VS-1) show a constant "terrestrial (shallow) character.

Key words: biomarkers, n-alkane, ketones, elemental sulphur, lacustrine, Cainozoic, Duero Basin, Ebro Basin.

*Geogaceta, 28 (2000), 93-96
ISSN: 0213683X*

Introducción

Aunque los primeros pasos del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, se centraron en el análisis de la racemización de aminoácidos en fósiles y sedimentos, en los últimos tres años, se ha diversificado hacia el análisis de biomarcadores en los sedimentos, cuya presencia y contenidos se emplean en análisis de tipo paleoambiental.

Se ha dispuesto de los testigos de dos sondeos profundos de investigación geológica general en las cuencas del Ebro (PE-1) y del Duero (VS-1). El primero de estos sondeos había sido perforado con triple tubo y se encontraba perfectamente preservado en cámara húmeda, protegido por una camisa de PVC, el segundo estaba bien preservado pero en condiciones ambientales. Por lo tanto estaba totalmente seco, aunque sin signos externos de alteración.

De la escasa información que se posee, se deduce que estos sondeos fueron implantados para reconocer facies arcillosas, llanura fangosa, que aureolaban externamente las zonas lacustres centrales de ambas cuencas, por lo que las facies estrictamente químicas son escasas dominando los fangos con mayor o menor proporción de sulfatos.

El sondeo PE-1, se perforó en el sector central de la Cuenca del Ebro, alcan-

zando una profundidad final de 600 m. Su columna estratigráfica es extraordinariamente monótona ya que de muro a techo predominan totalmente los materiales lutíticos, y en ellos predomina el tamaño arcilla, siendo poco frecuente el tamaño limo. Los materiales químicos están representados por alguna intercalación anecdótica de carbonatos, casi siempre calizas y raramente dolomías, mientras que la presencia de sulfato cálcico es muy frecuente. Normalmente se trata de anhidrita nodular, nódulos centimétricos y milimétricos dispersos en el sedimento lutítico. Ocasionalmente el nivel evaporítico es más continuo apareciendo nódulos anhidríticos coalescentes que dan típicas estructuras tipo "chicken wire". Las muestras se tomaron en materiales del Mioceno. Con menores excepciones toda la litología presente en el sondeo posee colores reducidos, de verdosos a gris oscuro, casi negro.

El sondeo VS-1, se perforó en el sector central de la cuenca del Duero y finalizó a la profundidad final de 1850 m, al alcanzar la "Facies Garum". Las muestras se tomaron en la parte alta de la serie que, presumiblemente, tiene una edad neógena. La litología de los materiales neógenos, superior a 750 m de potencia cortada, está compuesta predominantemente por materiales lutíticos aunque cerca de la base se intercalan pasadas arenosas. Hay presencia conspicua de yeso, generalmente de tipo lenticular, disperso en los

sedimentos lutíticos. Aunque predominan los colores reducidos, hay algunas intercalaciones de tonos rosa o rojo que indican sedimentación en un ambiente oxidante. Otras veces los colores de oxidación se asocian a fracturas, el espejo de falla es claramente visible, y hay relleno de la fractura por yeso en empalizada.

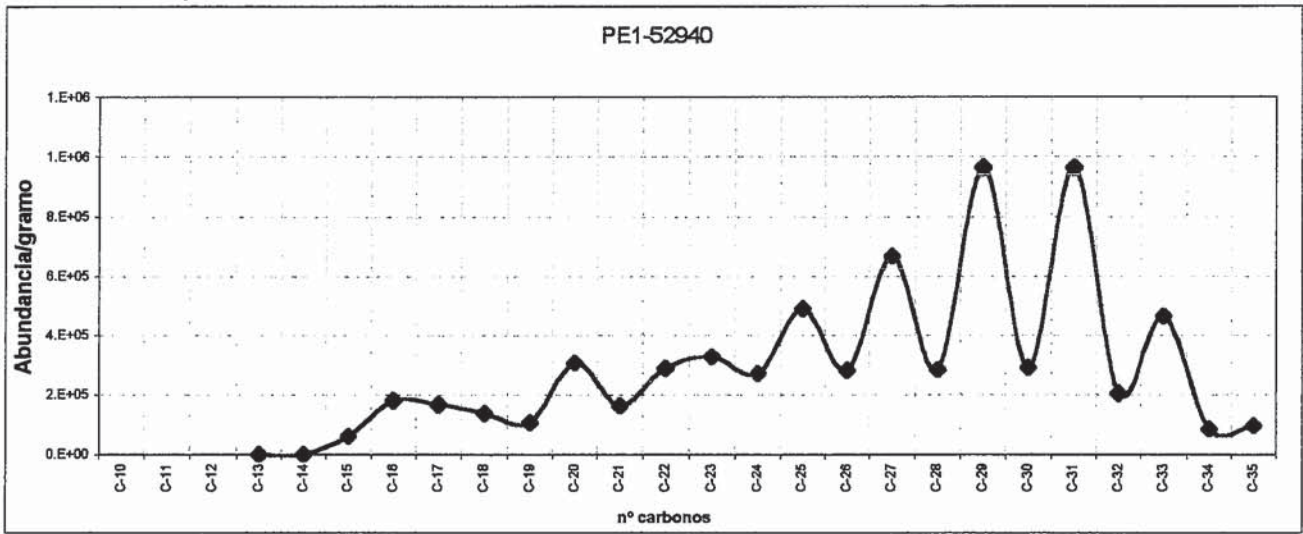
Desmuestre y análisis

De la muestra tomada del testigo de sondeo, se separaron, aproximadamente 35 g, que fueron triturados hasta un diámetro de partícula aproximado de 1-2 mm. Posteriormente se introdujeron en cartuchos de fibra de cuarzo previamente calcinados en horno a 750°C, para la eliminación de cualquier contaminación, una vez pesados se mantienen en estufa a 50°C durante 24 horas. Cuando ya a comenzar la extracción se sacan de la estufa y se pesan, ya fríos.

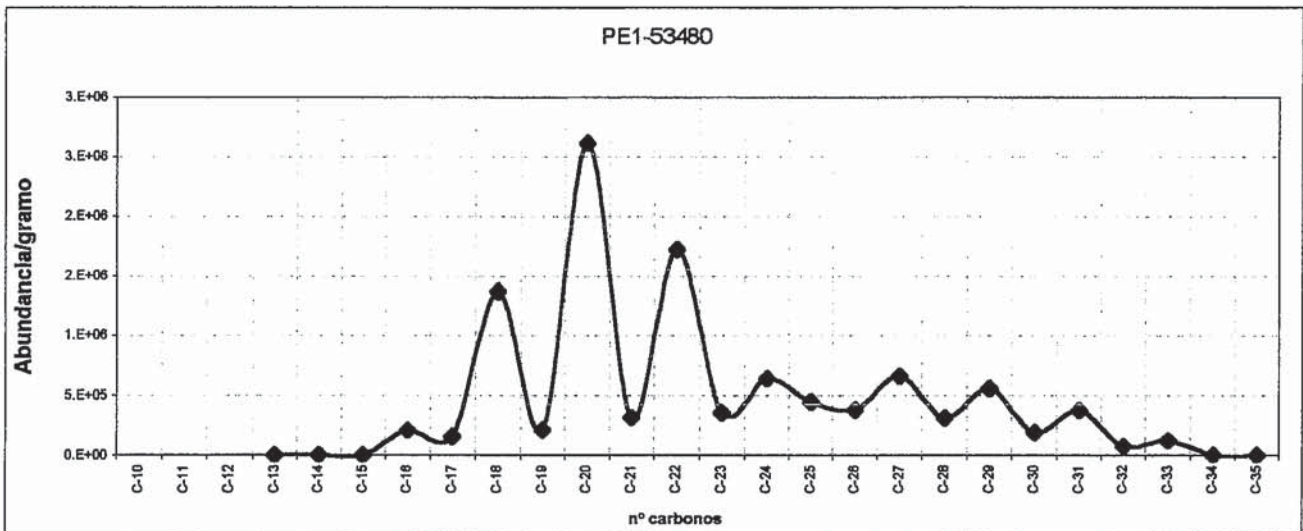
La extracción se realiza mediante disolución diclorometano (DCM)-metanol (MeOH), calidad análisis de trazas (calidad Suprasolv, MERCK), en la proporción 2:1 (v/v). Y el montaje unitario de extracción consta de: agitador magnético, manta calefactora con regulador de potencia, matraz de vidrio (500 ml), Soxhlet (250 ml), refrigerante de columna. Se emplearon 10 extractores en serie. El tiempo de operación (extracción) fue de 24 h.

El extracto de los matraces se evaporó en rotavapor a sequedad. Cada muestra

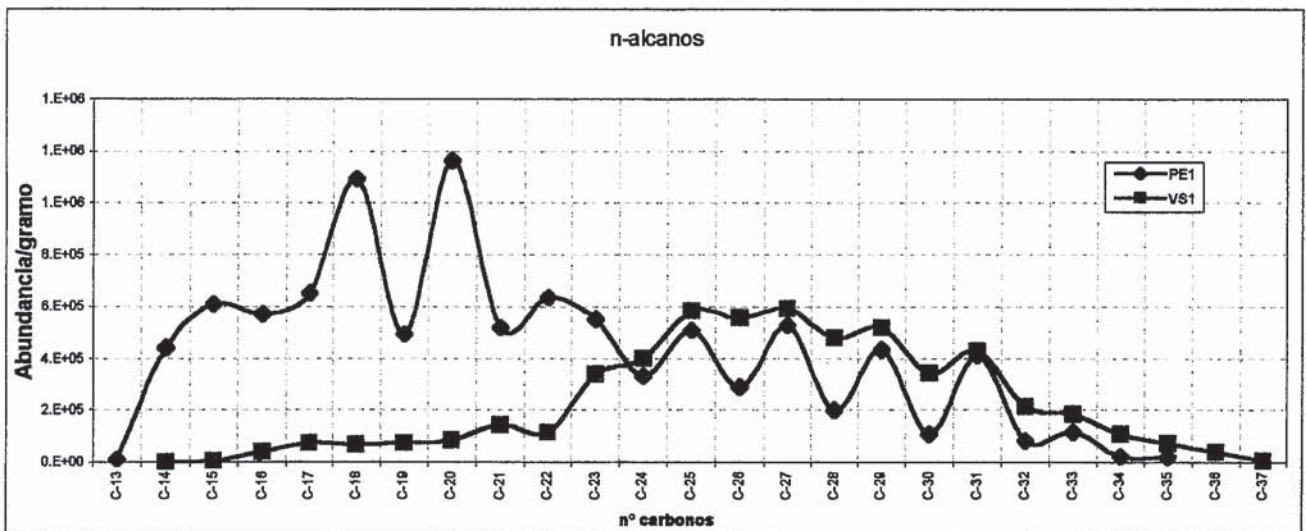
A)



B)



C)



se rota con una caña distinta y limpia. El bitumen se extrajo de los matraces con DCM y se llevó a una ampolla, que se redujo a sequedad en una campana a vacío. En el momento en que se va a realizar la cromatografía líquida en columna (CLC) se añadirán 2 ml. de diclorometano Suprasolv.

La CLC se realizó en columna de gel de sílice y alúmina usando tres disolventes de distinta polaridad (HEX, DCM-HEX, MeOH) que permitieron obtener tres fracciones A, B y C. que fueron rotadas. Las fracciones recogidas se rotan en rotavapor a sequedad. Se extraen con 2 ml. de DCM y se pasan a viales roscados con tapones de teflón. Se llevan a sequedad y se almacenan en cámara frigorífica. Se enrasan todos los viales a 1 ml. en el momento de ser analizados por GC-MS.

Análisis

Para proceder al análisis de los extractos secos almacenados en los arcones congeladores, se les añadió 1 ml de diclorometano de calidad para análisis de trazas y de ésta solución, 200 microlitros de la disolución anterior, se llevan a un microvial, inserto, y este a un vial encapsulado. De este modo la muestra está lista para el análisis por cromatografía de gases con detector selectivo de masas. El análisis se llevó a cabo con un cromatógrafo HP-6890 S con corriente de helio y una columna HP-5MS. El detector utilizado es un detector selectivo de masas HP-5973. En este equipo se introduce un programa de condiciones de análisis puesto a punto por el BMSL. Debido a su gran tamaño los análisis son almacenados en cd's. De cada muestra original extraída, se obtuvieron cinco extractos parciales, según la polari-

dad del disolvente adicionado a cada paso de la cromatografía líquida. Aunque las fracciones intermedias (segunda y cuarta) simplemente se obtuvieron para garantizar la buena separación de las tres principales (primera, tercera y quinta). Aquí se van a describir las variaciones en los contenidos de alcanos de distintas longitudes de cadena (nº de carbonos) en las muestras de sondeos de las dos cuencas.

Con el fin de comprobar ausencia de contaminación por aditivos de los lodos de perforación, estos se analizaron, comprobándose que no contenía compuestos orgánicos del tipo de los que aparecen como ligados al medio sedimentario.

Resultados

En la figura 1 se han representado conjuntamente los valores medios de abundancia de los n-alcanos de distintas longitudes de cadena de las muestras de la cuenca del (Ebro PE-1, 16 muestras y de la cuenca del Duero (VS-1, 22 muestras)

Se puede deducir que existe una diferencia muy notable entre las muestras provenientes de las dos zonas. En el conjunto de las muestras analizadas del sondeo de la cuenca del Ebro (PE1), aparece una notable predominancia de alcanos de cadenas cortas (<C22), mientras que las muestras de la cuenca del Duero (VS1) muestran un comportamiento claramente opuesto. Por otra parte en las muestras procedentes de la cuenca del Ebro, exclusivamente en los n-alcanos de cadenas mas cortas, hay una predominancia neta de n-alcanos con números pares de carbono, lo cual no resulta especialmente frecuente en la Naturaleza (Engel y Macko, 1993). Por lo tanto, se puede afirmar que con un número significativamente alto de muestras, se pueden definir los "sellos geoquímicos orgánicos" de dos cuencas o al menos de parte de las mismas. Pudiéndose afirmar que las muestras del sondeo PE1 parecen sugerir una mayor madurez de sus componentes orgánicos, que no se puede atribuir a cuestiones como diferencia de edad (geológico) o de profundidad de enterramiento, ya que ambas son muy similares.

No obstante las diferencias detectadas y ya comentadas, resulta evidente que esta interpretación de todo o nada en las diferencias geoquímicas existentes entre las muestras provenientes de las dos cuencas necesitará una importante matización, en especial en lo que respecta a las muestras de la cuenca del Ebro (Sondeo PE1), ya que al haber obtenido los

valores medios de las abundancias de cada n-alcano, obviamente no se está corrigiendo el posible sesgo introducido p.e. por muestras singulares con abundancias anómalamente altas de alcanos con números pares de carbonos y con cadenas muy cortas.

Efectivamente, si se analizan de forma individual las muestras tomadas en el sondeo PE1, resulta claro que hay una cierta "alternancia" de muestras con predominancia de alcanos de cadenas pares y cadenas cortas con otras que claramente presentan dominancia de cadenas largas y número impar de carbonos. La elevada abundancia de alcanos de cadenas cortas, produce un sesgo en los valores medios de la abundancia de cada tipo de alcano, lo cual en un muestreo ciego, sería un método útil diferenciador de estos sondeos a partir de los biomarcadores presentes en las muestras. Mas todavía si se toma en consideración que la toma de muestras en este sondeo fue al azar, simplemente desechando tramos con trazas de oxidación (rojizos o abigarrados).

Con el fin de averiguar si estas diferencias dentro de una misma sección, eran reflejo de variaciones paleoambientales de carácter puntual, se eligieron las dos muestras que estuvieran tomadas lo mas próximas entre sí en el testigo de sondeo. A tal fin, se seleccionaron las que llevaban las referencias: PE1-52940 y PE1-53480, que estaban separadas por 5.40 m de serie.

La muestra PE1-52940 tiene la siguiente descripción: Lutitas predominantemente arcillosas, con un nivel de nódulos de anhídrita (estructura "chicken wire") y nódulos de anhídrita dispersos. Color gris en seco y negro en húmedo. Ligera eferescencia con HCl y fetidez. Profundamente bioturbada.

La muestra PE1-53480 la siguiente descripción: Lutitas predominantemente arcillosa, muy compacta y homogénea. Color gris oscuro en seco y negro en húmedo. Ligera eferescencia con HCl y fetidez.

Del conjunto de datos analíticos sobre biomarcadores, la muestra PE1-52940 posee las siguientes características:

- tiene una gran cantidad de n-alcanos con un número alto de carbonos.

- muestra un bajo contenido en n-metil cetonas.

- faltan desde n-etil-cetonas a n-butil-cetonas.

- abunda el azufre elemental de origen orgánico.

Los biomarcadores de la muestra PE1-53480 revelan los siguiente:

Fig. 1.- Distribución de n-alcanos en función del número de carbonos en las muestras de los sondeos. A) PE1-52940, muestra típica de origen «terrestre». B) PE1-53480, muestra típica de origen «acuático». C) Representación gráfica de la media de las abundancias de todas las muestras analizadas en los sondeos PE1 (Cuenca del Ebro) y VS1 (Cuenca del Duero).

Fig. 1.- n-alkane distribution according to their carbon number in borehole samples. A) PE1-52940, typical «terrestrial» sample. B) PE1-53480, typical «aquatic» sample. C) Composite plot of all analyzed samples from PE1 (Ebro Basin) and VS1 (Duero Basin) boreholes.

- posee una elevada proporción de n-alcanos con número muy bajo de carbonos
- abundan las cetonas desde n-metil-cetonas a n-butiril cetonas, de hecho la cantidad presente de n-metil-cetonas es del orden de 10 veces superior a la medida en la muestra PE1-52940.

- no tiene azufre elemental.

Interpretación

Estos datos indican que la muestra PE1-53480 posee un carácter netamente mas "acuático" que la muestra PE1-52940, que posee un sello mas "terrestre". Abonan esta interpretación los hechos siguientes:

- Los n-alcanos con cadenas cortas (PE1-53480), se originan en un medio acuático con abundancia de algas y/o bacterias, lo que implica buena oxigenación y abundantes nutrientes. Por el contrario los n-alcanos de cadenas largas (PE1-52940) implican aporte de plantas superiores (terrestres o acuáticas), (Yi Duan, 2000; Engel y Macko, 1993; Johns, 1986; Killops y Killops, 1994; Augris y Balesdent, 1998; Prartono y Wolff, 1998; Meyers, 1997; Routh y McDonald, 1999; Miltner y Emeis, 2000).

- La presencia de azufre elemental orgánico (PE1-52940) indica existencia de fondos anóxicos con abundancia de bacterias sulforeductoras (Engel, Macko 1993; Killops y Killops, 1994). Su falta (PE1-53480) indica aguas relativamente oxigenadas, al menos estacionalmente.

- El grupo que va de las n-metil-cetonas a las n-butiril-cetonas, represen-

ta una serie de compuestos que se originan por oxidación (Johns, 1993). La abundancia de n-metil-cetonas de la muestra PE1-53480, 10 veces superior a la de la PE-52940, habla claramente de un ambiente oxidante. Por otra parte el fondo anóxico en el que se depositaron los fangos negros de la muestra PE1-52940, son mucho mas conservativos, protegiendo a los biopolímeros de la oxidación. De hecho solo aparecen n-metil-cetonas y no en grandes cantidades.

Por lo tanto, el esquema geoquímico orgánico de estas dos muestras, se interpreta como un episodio de somerización de un sistema lacustre con aguas oxigenadas y lámina de agua relativamente estable (PE1-53480), a un sistema de aguas poco profundas con condiciones anóxicas, con concentración de sales y en cuyos márgenes crecía algun tipo de planta superior (PE1-52940). La presencia de nódulos de anhidrita, generados por vía freática abona esta idea.

Conclusiones

Si estas consideraciones se aplican a los datos del análisis global de muestras de los sondeos de las cuencas del Duero (VS1) y Ebro (PE1), se puede deducir que las secciones en ellos representadas indican condiciones cuencales absolutamente diferentes, ya que en la primera de ellas se detecta la presencia constante de indicadores de ambiente "terrestre" como son los n-alcanos de cadena larga, mientras que

en el punto en que se ha obtenido la sección de la cuenca del Ebro se aprecia una alternancia de momentos con ambiente lacustre franco, fondos oxigenados y abundancia de algas y otros de confinamiento extremo, fondos anóxicos posiblemente con concentración de sulfatos disueltos.

Se pone de manifiesto la viabilidad del uso del análisis de biomarcadores en sedimentos para el análisis paleoambiental.

Referencias

Augris, N., Balesdent, J., Mariotti, A. (1998): *Organic Geochemistry*. 28. 1/2 : 119 - 124.

Duan Y. (2000): *Organic Geochemistry*. 31, 2-3: 159 -167.

Engel, M. H., Macko, S. A. (1993): *Organic geochemistry. Principles and Applications*. Plenum. 861 páginas.

Johns, R. B. (Editor). 1986. *Biological markers in the sedimentary record*. Elsevier. 364 páginas.

Killops, S. D., Killops, V. J. 1994: *An introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific and Technical. 265 páginas.

Meyers, P. A. (1997): *Organic Geochemistry*. 27, 5/6: 213 - 250.

Miltner, A., Emeis, K. C. (2000): *Organic Geochemistry*. 31, 1: 57 - 66.

Prartono, T., Wolff, G. A. (1998): *Organic Geochemistry*. 28, 11: 729-748.

Routh, J., McDonald, T. J. (1999): *Organic Geochemistry*. 30, 11: 1437 - 1454.