

## Nota sobre la utilización de hidrocarburos saturados como indicadores paleo-ambientales en rocas sedimentarias.

por: J. ALBAIGÉS RIERA (1); A. SATORRES LAPEÑA (2) y J. J. PUEYO MUR (3).

(1) Instituto de Química Bio-Orgánica (C.S.I.C.). Barcelona.

(2) Servicio de Análisis Químico. Fac. de Geología. Univ. Central de Barcelona.

(3) Dpto. de Petrología y Geoquímica. Fac. de Geología. Univ. Central de Barcelona.

### RESUMEN

Se han utilizado las series de n-alcenos e isoprenóides acíclicos para caracterizar los paleoambientes deposicionales de diferentes sedimentos eocenos del borde oriental de la Depresión del Ebro. Nuestros resultados concuerdan con las interpretaciones paleo-ambientales establecidas en base a criterios paleontológicos y sedimentológicos. Se observa una clara predominancia de los n-alcenos con número par de átomos de carbono en el intervalo  $C_{20}$ - $C_{30}$  en todas las muestras marinas estudiadas, lo que es evidencia de actividad bacteriana sedimentaria.

### SUMMARY

The series of n-alkanes and acyclic isoprenoids are used to characterize the depositional paleoenvironments of different Eocene sediments of the eastern Ebro Basin margin. Our results are in accordance with paleoenvironmental interpretations established on the basis of paleontological and sedimentological criteria. There is a clear dominance of even-carbon number  $C_{20}$ - $C_{30}$  n-alkanes appeared in all the marine samples studied, which affords an evidence of the sedimentary bacterial activity.

### INTRODUCCIÓN

Las rocas sedimentarias contienen pequeñas cantidades de materia orgánica cuyo estudio reviste gran interés ya que puede contribuir al conocimiento de los procesos biológicos que han tenido lugar en el pasado. Entre estos constituyentes orgánicos se encuentran los aminoácidos, carbohidratos, pigmentos orgánicos, lípidos, etc., aunque no todos ellos son capaces de preservar su estructura química en condiciones diagenéticas. En general, los más estables son los lípidos, que pueden encontrarse en su forma original o con ligeras modificaciones estructurales, lo que permite reconocer la naturaleza de la materia orgánica original, las condiciones paleoambientales de deposición, y los procesos implicados en su posterior evolución geoquímica.

El presente trabajo se centra en el estudio de las fracciones de hidrocarburos saturados y su posible utilización como indicadores paleoambientales. Para ello se han seleccionado una serie de facies ambientalmente bien definidas y correspondientes a un intervalo de tiempo relativamente corto con el fin de no introducir variaciones debidas al distinto grado de evolución diagenética de los sedimentos. Las muestras analizadas se localizan en la zona de Manresa (fig. 1), donde existe una amplia gama de sedimentos diferentes entre sí y correspondientes al Eoceno superior, que abarcan desde los materiales marinos situados al sur y compuestos fundamentalmente por pelitas grises, calizas arrecifales y arenis-

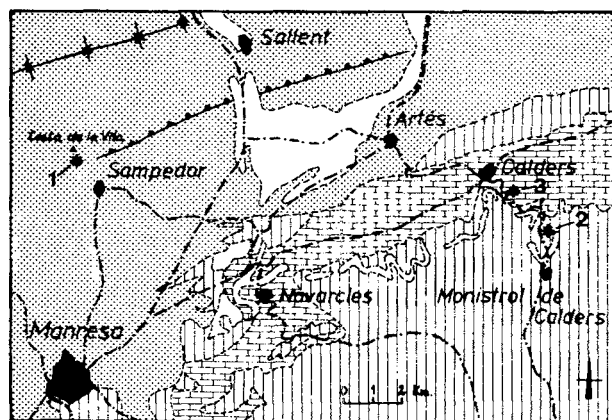


Figura 1. Principales tipos de materiales existentes en la zona muestreada. Rayado vertical: afloramientos de margas, areniscas y calizas marinas; zona punteada: materiales continentales, principalmente detriticos; franja intermedia: facies calcáreas arrecifales. Los números 1, 2 y 3 indican la posición de las muestras descritas en la figura 2. Además de las tres mencionadas se ha analizado series de muestras situadas en las proximidades de los puntos indicados.

cas (Vilaplana, 1977, Salas, 1979), hasta los continentales que se extienden hacia el NW y que incluyen pelitas y areniscas rojas. Estos últimos presentan intercalaciones conglomeráticas en los bordes norte y sur de la cuenca, dando lugar a dos formaciones molásicas de origen fluvial, e intercalaciones calcáreas en la zona central, que corresponden a facies lacustres (I.G.M.E., 1972, 1975; Riba, 1967; Riba et al., 1975). En profundidad, estos materiales pasan a formaciones evaporíticas continentales (yesos que afloran en la zona de Suria y se prolongan hacia el W, enlazando con el anticlinal de Barbastro) y marinas (compuestas por anhidrita, sal gema y sales potásico-magnéticas) (Pueyo y San Miguel, 1974).

Entre los hidrocarburos saturados se han escogido las n-parafinas y los isoprenoides acíclicos, los cuales, aparte de constituir las familias de hidrocarburos generalmente más abundantes en los sedimentos y de disponer de un protocolo analítico bien establecido (Eglinton y Murphy, 1969), han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista paleoambiental (Albrecht y Ourisson, 1971; Didyk et al., 1978). De este modo, se han utilizado para establecer la naturaleza del aporte orgánico sedimentario y su evolución con la profundidad de soterramiento (Vandenbroucke et al., 1976), así como para establecer el origen y grado de madurez de los crudos de petróleo (Tissot et al., 1972).

#### PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras han sido recogidas en afloramientos frescos, procurando extraerlas a una cierta profundidad en el caso de rocas poco compactas (pelitas y lignitos) y eliminando las pátinas superficiales con una sierra en el caso de rocas compactas (calizas). Desde su recolección hasta el procesado final se mantuvieron las precauciones necesarias para evitar cualquier tipo de contaminación orgánica, manteniendo las muestras envueltas en papel de aluminio y efectuándose controles periódicos de las condiciones de trabajo. Todos los útiles fueron limpiados previamente con detergente en baño de ultrasonidos, agua destilada y acetona, y los disolventes se destilaron fraccionadamente en un aparato de vidrio. Los materiales recogidos se guardaron envueltos en papel de aluminio y, una vez en el laboratorio, se trocearon hasta un tamaño adecuado para su trituración posterior, se lavaron con cloroformo, se secaron en estufa a 110 °C y se molturaron en un molino de anillos.

La extracción se efectuó con cloroformo en un

baño de ultrasonidos a 60 °C en tres fases de 20 minutos cada una, lo que equivale a 72 horas de extracción con Soxhlet (Eglinton y Murphy, 1969). Los extractos, una vez reunidos, fueron evaporados a sequedad en un rotavapor, disueltos en unos mililitros de n-pentano y sometidos a cromatografía de columna sobre gel de sílice, lavada previamente con cloroformo y activada a 110 °C. Se utilizó una relación adsorbente/muestra de 100 a 1 y n-pentano como eluyente. La fracción de hidrocarburos saturados así obtenida fue analizada por cromatografía de gases y una parte alícuota tratada a reflujo con tamices moleculares de Å (30 veces en exceso: disolvente iso-octano) durante una noche. La solución, una vez concentrada al rotavapor (fracción de iso y cicloparafinas) se analizó por cromatografía de gases.

Los análisis se han realizado mediante un cromatógrafo Perkin-Elmer 990, equipado con detector de ionización de llama y columnas de vidrio de 2 m × 2 mm d.i. rellenas con 1 % Dexsil sobre Chromosorb W-HP (100-120). Se empleó helio como gas portador y una programación de temperatura de 150 a 310 °C, a 6 °C por minuto. Las identificaciones se efectuaron mediante coinyección de muestras de referencia auténticas (FLUKA AG).

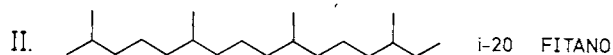
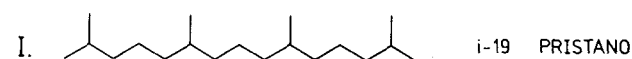
#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han analizado sedimentos de grano fino y baja permeabilidad, es decir, aquéllos que pueden comportarse como roca madre petrolífera y, por tanto contener hidrocarburos desarrollados en el sedimento y no emigrados en fase diagenética. Asimismo se ha analizado materiales no oxidados (de colores grises y azulados, principalmente) ya que comprobaciones previas realizadas sobre pelitas rojas dieron niveles de hidrocarburos inferiores a 1 mg/Kg (1 ppm). Las concentraciones medias de hidrocarburos saturados oscilan entre 15 ppm en calizas y 450 ppm en lignitos.

En la figura 2 se exponen cromatogramas representativos de los distintos tipos de muestras estudiadas, mostrando los perfiles de hidrocarburos saturados totales (1a, 2 y 3) que permiten observar las distribuciones de n-parafinas y caracterizarlas por su índice de preferencia de carbonos CPI (Bray y Evans, 1961):

$$CPI = \frac{\sum \text{impares desde } n-C_{17} \text{ a } n-C_{31}}{\sum \text{pares desde } n-C_{18} \text{ a } n-C_{32}}$$

y los hidrocarburos saturados no incluidos en tami-  
ces moleculares de 5 Å (1b) que ponen en eviden-  
cia las distribuciones de hidrocarburos isoprenóides  
acíclicos y, fundamentalmente, los homólogos de 19  
(I; pristano) y 20 átomos de carbono (II; fitano):

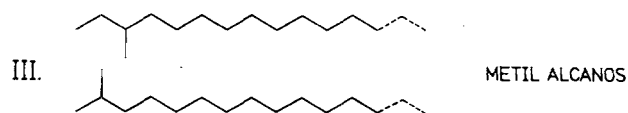


### *n*-Parafinas

Las series detríticas con abundantes aportes  
continentales se caracterizan por presentar distribu-  
ciones ricas en parafinas de número impar de  
átomos de carbono en el intervalo  $C_{21}$  y  $C_{33}$  (Al-  
brecht y Ourisson, 1971). Estas parafinas provie-  
nen de las ceras cuticulares de las plantas superiores  
terrestres o de la diagénesis precoz, en condiciones  
oxidantes, de otros componentes de las mismas con  
número par de átomos de carbono, como lo son  
ácidos, ésteres y alcoholes. El extracto del lignito de  
Costa de la Vila (Sampedor) presenta una distribu-  
ción de este tipo (fig. 2-1a), con un  $CPI=1.46$  que  
está de acuerdo con los datos sedimentológicos y es  
similar a la que presentan carbones geoquímicamen-  
te inmaduros (Leithaeuser y Welte, 1969; Brooks y  
Smith 1967; Allan y Douglas, 1977) y otras mues-  
tras de calizas y pelitas continentales de la misma  
zona.

El predominio de parafinas impares desaparece  
en estados más avanzados de la diagénesis, al  
mismo tiempo que aumenta la abundancia de los  
homólogos de menor peso molecular. No obstante,  
la ausencia de predominio impar no siempre es  
atribuible a efectos diagenéticos, sobre todo cuando  
se presenta en sedimentos cuya materia orgánica ha  
madurado poco. Este es el caso de las pelitas grises  
marinas de Calders (fig. 2-2), en las que la distribu-  
ción es relativamente uniforme en las muestras  
analizadas, debiendo pensarse en la presencia de  
otro tipo de materia orgánica original. Efectivamen-  
te, distribuciones amplias de *n*-parafinas con valores  
de  $CPI$  próximos a la unidad ( $CPI = 1.01-0.94$  en  
las pelitas de Calders) han sido encontradas en  
organismos unicelulares, tales como algas verdes,  
bacterias y otros, característicos de ambientes mari-  
nos (Han y Calvin, 1969; Rogers y Koons, 1971;  
Sever y Haug, 1971) y en detritus resultantes del  
ataque bacteriano de algas (Cranwell, 1976). Tissot  
et al., (1977) han sugerido que estas distribuciones

son el reflejo de una intensa actividad microbiológi-  
ca ocurrida durante la deposición, y que se desarro-  
lla más favorablemente en medios lacustres y pará-  
licos, sometidos a inundaciones y desecaciones  
periódicas. Esta actividad vendría confirmada por la  
aparición de otras series de hidrocarburos, funda-  
mentalmente 2- y 3-metil alcanos (III), que se  
intercalan en el cromatograma entre las *n*-parafinas  
de 17 a 27 átomos de carbono.



Especialmente significativa desde el punto de  
vista paleoambiental resulta la presencia de *n*-  
parafinas con número par de átomos de carbono en  
las muestras de calizas arrecifales examinadas (fig.  
2-3;  $CPI = 0.74$ ). Hasta el presente sólo se ha  
encontrado una mayor abundancia de parafinas  
pares en el intervalo  $C_{20}-C_{30}$  en bacterias de los  
géneros *Desulfovibrio* y *Sarcina*, típicos de ambien-  
tes hipersalinos. Por otra parte, los escasos ejemplos  
que se citan en la bibliografía sobre predominio de  
tales parafinas en muestras sedimentarias (Sever y  
Haug, 1971; Dembicki et al., 1976; Spiro y Aizenhstat,  
1977; Welte y Waples, 1973; Albaiges y Torradas,  
1974; Kvenvolden, 1970) están relacionados con  
facies carbonatadas o evaporíticas marinas que  
presentan condiciones diagenéticas reductoras, ca-  
paces de preservar la estructura de número par de  
átomos de carbono de los posibles precursores  
biológicos (alcoholes, ácidos, etc.) en las primeras  
fases de la evolución diagenética. Según Dembicki  
et al., (1976), estas parafinas se originan en ambien-  
tes hipersalinos carbonatados en los que ha habido  
desarrollo de bacterias aerobias y anaerobias sobre  
restos de algas cianofíceas. La escasa abundancia  
de *n*-heptadecano (componente característico de  
estas algas) en las muestras examinadas, indica un  
avanzado estado de degradación que concuerda con  
la aparición de los indicadores de actividad bacte-  
riana antes citados.

### *Isoprenoides acíclicos*

La relación entre los hidrocarburos isoprenóides  
pristano (I) y fitano (II) ha sido considerada por  
diversos autores como indicativa de las condiciones  
paleoambientales de sedimentación (Brooks et al.,  
1969; Powell y McKirdy, 1973; Didyk et al., 1978).  
Teniendo en cuenta que el pristano se forma por  
degradación diagenética del fitol, a través de un

proceso de oxidación que implica su transformación en ácido fitánico y/o fiténico y subsiguiente descarboxilación, y que el fitano debe de generarse a través de un proceso de reducción, la relación Pr/F indicará, en sedimentos recientes o inmaduros, las condiciones oxidorreductoras de deposición. (Wel-

te y Waples, 1973). En este sentido, los elevados valores que presentan el lignito de Costa de la Vila (6.0; fig. 2-1b), así como otras muestras de carbones (Brooks et al., 1969), están de acuerdo con su origen continental. Por el contrario, las muestras marinas analizadas presentan relaciones algo inferiores a la unidad (0.94 y 0.97; fig. 2- 2 y 3) que concuerdan con condiciones de sedimentación reductoras. Valores semejantes han sido observados en facies típicamente marinas, aunque dicha relación puede verse afectada por los procesos de diagénesis y maduración posteriores (Tissot et al., 1972; Didyk et al., 1978). Finalmente cabe señalar que la relación Pr/n-C<sub>17</sub> ha sido considerada por Lijmbach (1975) como indicativa del origen deposicional de los crudos de petróleo, distinguiendo entre condiciones de sedimentación marinas (< 0.5) y lacustres o terrestres (> 1.0). Los valores obtenidos son 9.0 (fig. 2-1) para el lignito de Costa de la Vila y 0.75 (fig. 2-3) para muestras de caliza arrecifal de Calders.

## CONCLUSIONES

En conclusión puede afirmarse que el estudio de la fracción de hidrocarburos saturados en extractos de rocas sedimentarias aporta información sobre el origen de la materia orgánica y las condiciones paleoambientales de deposición, siempre y cuando se trate de sedimentos no sometidos a maduración termocatalítica o microbiológica avanzadas. Opinamos que un estudio más amplio de facies ambientalmente bien definidas ha de permitir una adecuada generalización de los anteriores criterios y su utilización en casos en los que los métodos clásicos de análisis ambiental sean ambiguos o inaplicables (series azóicas, zonas de transición entre ciertas formaciones, etc.). Es de notar, además, que estos métodos permiten análisis muy detallados, tanto desde el punto de vista del muestreo (en ciertos casos, si se precisa, a nivel de láminas) como del método analítico que permite trabajar con cantidades mínimas de materia orgánica.

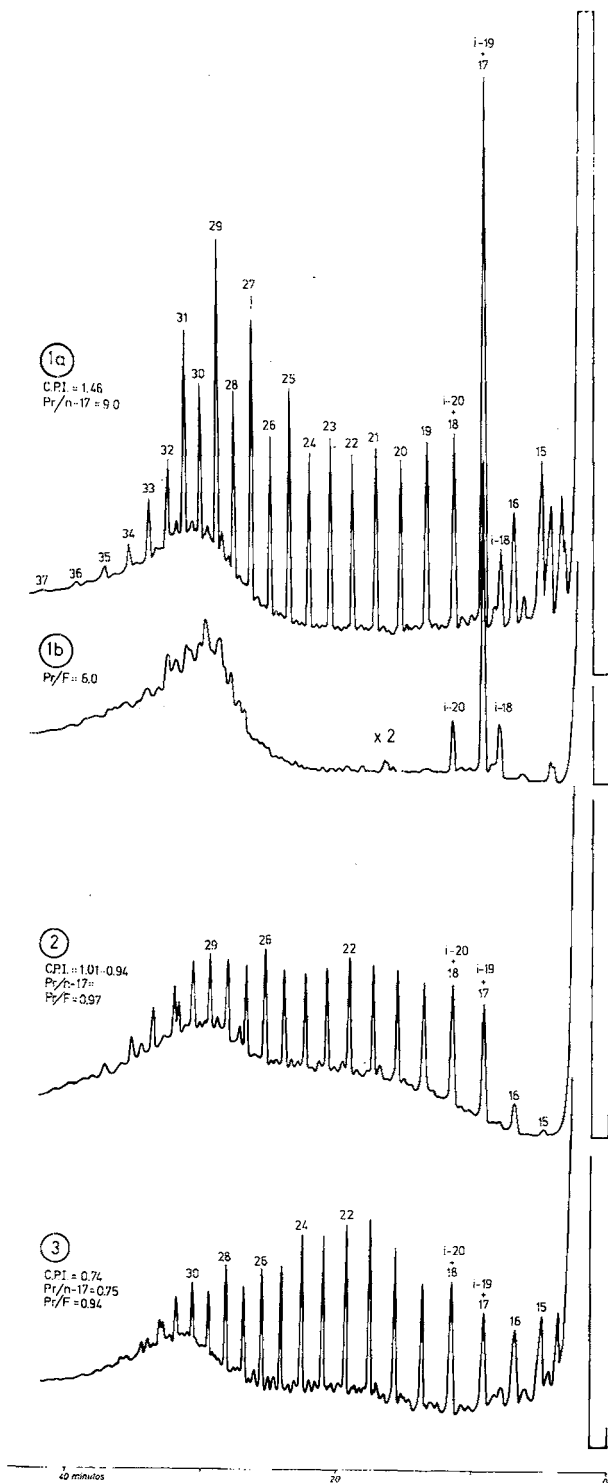


Figura 2. Cromatogramas de gases de hidrocarburos saturados totales (1a, 2 y 3) y no incluidos en tamices moleculares de 5 Å (1 b). Los números indican el número de átomos de carbono de las n-parafinas y se indica además la posición de algunos isoprenoídes. Los cromatogramas 1 a y 1 b corresponden a extracto de lignito Costa de la Vila (muestra S-10/AR-4; serie Sampedor - Costa de la Vila). El cromatograma 2 a pelitas grises (con un 20 % en CO<sub>2</sub>) tomadas junto a la fábrica Clarasó (muestra S-1/CL-9; serie Monistrol de Calders - Calders). El cromatograma 3 a caliza gris con corales y bivalvos muestreada en la barra arrecifal que se encuentra en la intersección de la carretera con el torrente de las Fonts (muestra S-5/CL-4; serie Monistrol de Calders - Calders).

BIBLIOGRAFÍA

- ALBAIGES, J., y TORRADAS, J. 1974: Significance of the even-carbon n-paraffin preference of a spanish crude oil. *Nature*, 250: 567-568.
- ALBRECHT, P. y OURISSON, G. 1971: Biogenic substances in sediments and fossils. *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 10: 209-225.
- ALLAN, J. y DOUGLAS, A. G. 1977: 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.
- BRAY, E. E. y EVANS, E. D. 1961: Distributions of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22: 2-15.
- BROOKS, J. D.; GOULD, K. y SMITH, J. W. 1969: Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, 222: 257-259.
- BROOKS, J. D. y SMITH, J. W. 1967: The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. I; Changes in the n-paraffin hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31: 2389-2397.
- CRANWELL, P. A. 1976: Decomposition of aquatic biota and sediment formation. *Freshwater Biol.*, 6: 41-48.
- DEMBICKI, H.; MEINSCHEN, W. G. y HATTIN, D. E. 1976: Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C<sub>20</sub>-C<sub>30</sub> n-alkanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 203-208.
- DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C. y EGLINTON, G. 1978: Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*: 272, 216-222.
- EGLINTON, G. y MURPHY, M. T. J. 1969: *Organic Geochemistry*. Springer V. Berlin. 828 págs.
- HAN, J. y CALVIN, M. 1969: Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 64: 436-443.
- I.G.M.E. 1972: Mapa Geológico de España. Esc.: 1:200.000. Hoja n.º 34: Hospitalet. 1.ª Edición.
- I.G.M.E. 1975: Mapa Geológico de España. Esc.: 1:50.000. Hojas n.º 330 (Cardona), 362 (Calaf), 363 (Manresa) y 391 (Igualada). MAGNA. 2.ª serie, 1.ª Edición.
- KVENVOLDEN, K. 1970: Evidence for transformation of normal fatty acids in sediments. *Adv. in Organic Geochem.*, 1966: 355-366.
- LEYTHAEUSER, D. y WELTE, D. H. 1969: Relation between distribution of heavy n-paraffins and coalification in carboniferous coals from the Saar District. *Adv. in Organic Geochem.*, 1968: 429-442.
- LIJMBACH, G. W. M. 1975: On the origin of petroleum. *Proc. 9th. World Petrol. Congr.*, 2: 357-369.
- POWELL, T. G. y McKIRDY, D. M. 1973: Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature*, 243: 37-39.
- PUEYO, J. J. y SAN MIGUEL, A. 1974: Características petrológicas de las sales sódicas, potásicas y magnésicas de la Cuenca potásica catalana. *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 29: 23-49.
- RIBA, O. 1967: Resultados de un estudio sobre el terciario continental de la parte E de la depresión central catalana. *Acta Geol. Hisp.* 2: 1-6.
- RIBA, O. et al., 1975: *Le bassin tertiaire catalan-espagnol et les gisements de potasse*. IXè. Congrès International de Sédimentologie. NICE. Livretguide n.º 20. 85 págs.
- ROGERS, M. A. y KOONS, C. G. 1971: Generation of light hydrocarbons and establishment of normal paraffin preferences in crude oils. *Adv. in Chem. Series*, 103: 67-80.
- SALAS, R. 1979: El sistema arrecifal del Eoceno superior de la Cuenca de Igualada, Barcelona. Tesis de licenciatura. Univ. Central Barcelona. Inédita, 196 págs.
- SEVER, J. R. y HAUG, P. 1971: Fatty acids and hydrocarbons in Surtsey sediments. *Nature*, 234: 447-450.
- SPIRO, B. y AIZENSHTAT, Z. 1977: Bacterial sulphate reduction and calcite precipitation in hypersaline deposition of bituminous shales. *Nature*, 269: 235-237.
- TISSOT, B.; OUDIN, J. L. y PELET, R. 1972: Critères d'origine et d'évolution des pétroles. *Adv. in Organic Geochem.*, 1971: 113-134.
- TISSOT, B.; PELET, R.; ROUCACHE, J. y COMBAZ, A. 1977: Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques. *Adv. in Organic Geochem.*, 1975: 117-154.
- VANDENBROUCKE, M.; ALBRECHT, P. y DURAND, B. 1976: Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin. III: Comparison with the Early Toarcian shales, Paris Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1241-1249.
- VILAPLANA, M. 1977: Los arrecifes del Eoceno superior de Calders (Borde Sur oriental de la Cuenca del Ebro, sector catalán) *Ier. Seminario de Asociaciones Arrecifales y evaporíticas*. 3.43-3.66. Dpto. de Petrología y Geoquímica. Univ. Central de Barcelona.
- WELTE, D. H. y WAPLES, D. 1973: Über die Bevoengung gerdzahliger n-Alkane in Sedimentgesteinen. *Naturwiss.*, 60: 516-517.

Recibido, 31 enero, 1980

Aceptado, 12 junio, 1980