

Características geoquímicas preliminares de azabaches artesanales del Kimmeridgiense de Asturias

C.G. Blanco (*), M. Valenzuela (**), C. Suárez de Centi (**) y M. Fdez.-Pello Lois (*)

(*) INCAR, CSIC, Oviedo.

(**) Depto. de Geología, Univ. de Oviedo.

ABSTRACT

The soluble organic matter of the Kimmeridgian Asturias jet has been studied by gas chromatography/mass spectrometry. The sample was obtained by extractive sonication with carbon disulfide as solvent. The qualitative determination of the different compounds present in the sample show that this jet is composed of polycyclic aromatic hydrocarbons from naphthalene to benz(a)pyrene and their corresponding alkyl derivatives.

Key words: jet, Kimmeridgian, gas chromatography, mass spectrometry, polycyclic aromatic hydrocarbons

Geogaceta, 20 (3) (1996), 677-680
ISSN:0213683X

Introducción

El azabache, por su composición y textura, se considera dentro del grupo de los lignitos. Es el resultado de una transformación de los tejidos leñosos de vegetales fósiles. La mayor parte del azabache explotado en Asturias se encuentra en materiales jurásicos, concretamente en determinadas facies de los términos fluvio-deltaicos del Grupo Ribadesella (Valenzuela, 1988).

Desde tiempos muy antiguos existen ya referencias sobre la minería y talla del azabache de Asturias, en las "Ordenanzas de la Cofradía de Azabacheros de Santiago de Compostela" (siglo XIII), aunque parece ser que ya los romanos se dedicaron a la explotación de las minas asturianas (Gómez Tabanera, 1977). Sin embargo, y bajo un punto de vista geoquímico orgánico, no ha recibido mucha atención.

Las numerosas minas de azabache del Kimmeridgiense asturiano, aunque con altibajos, estuvieron en activo hasta finales de 1924, fecha en que las labores mineras al menos las organizadas, quedaron abandonadas. Dichas explotaciones se iniciaron en el siglo XVIII, llegándose a producir en el año 1873 más de 50 toneladas. La calidad del azabache procedente de estos yacimientos ha sido altamente valorada, considerándose entre los mejores a nivel mundial.

En esta comunicación se presentan

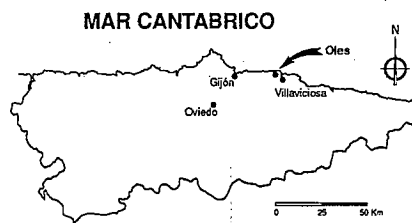


Figura 1.- Mapa de situación geográfica.

Figure 1.- Geographical location map.

los análisis químicos convencionales de cinco azabaches del Kimmeridgiense asturiano, con vistas a establecer una relación entre las características de estos materiales y la calidad de los mismos. Al mismo tiempo, y como datos preliminares dentro de una caracterización geoquímica más amplia, se presentan, a modo de ejemplo, los resultados del análisis por cromatografía de gases/espectrometría de masas del extracto de uno de estos azabaches.

Parte Experimental

Para los análisis elemental e inmediato se utilizan muestras molidas a <math><200\ \mu\text{m}</math>. Los aparatos y normas de análisis utilizados en las diferentes determinaciones son detallados a continuación: humedad (ISO 589-1974), cenizas (UNE 32-004-84), materias volátiles (UNE 32-019-84), azufre total (analizador LECO, modelo SC-132), carbono, hidróge-

no y nitrógeno (analizador LECO, modelo CHN-600).

Para llevar a cabo la extracción de los azabaches fue empleado sulfuro de carbono de pureza superior al 99% (Merck). Una cantidad de muestra de azabache (10 g) con 200 ml de disolvente fue introducida en un tubo de vidrio, el cual se colocó en un baño de ultrasonidos a 25°C durante dos horas. Al cabo de este tiempo, la disolución se filtró con vacío usando un filtro de PTFE de 0.45 μm . El residuo se lava con sulfuro de carbono hasta que el filtrado llegue a ser claro. A este filtrado se le elimina posteriormente el disolvente, destilando a presión reducida. En esta fase del procedimiento se ha de tener un cuidado especial con el fin de evitar posibles eliminaciones de compuestos volátiles del extracto. Tanto las condiciones como el procedimiento experimental han sido los mismos en todos los casos, con el fin de poder comparar unos datos con otros.

Las muestras objeto de estudio y denominadas C1, C2, C3, C4 y C5 (véanse análisis inmediato y elemental en las Tablas I y II respectivamente) proceden de una de las antiguas explotaciones situadas en la localidad de Oles (Fig. 1). Todas ellas han sido clasificadas de acuerdo con su calidad en cuanto a su aptitud para la talla, estableciendo una secuencia de calidad de mayor a menor desde el azabache C1 al C5.

Los análisis de cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/EM) fueron realizados en un cromatógrafo de

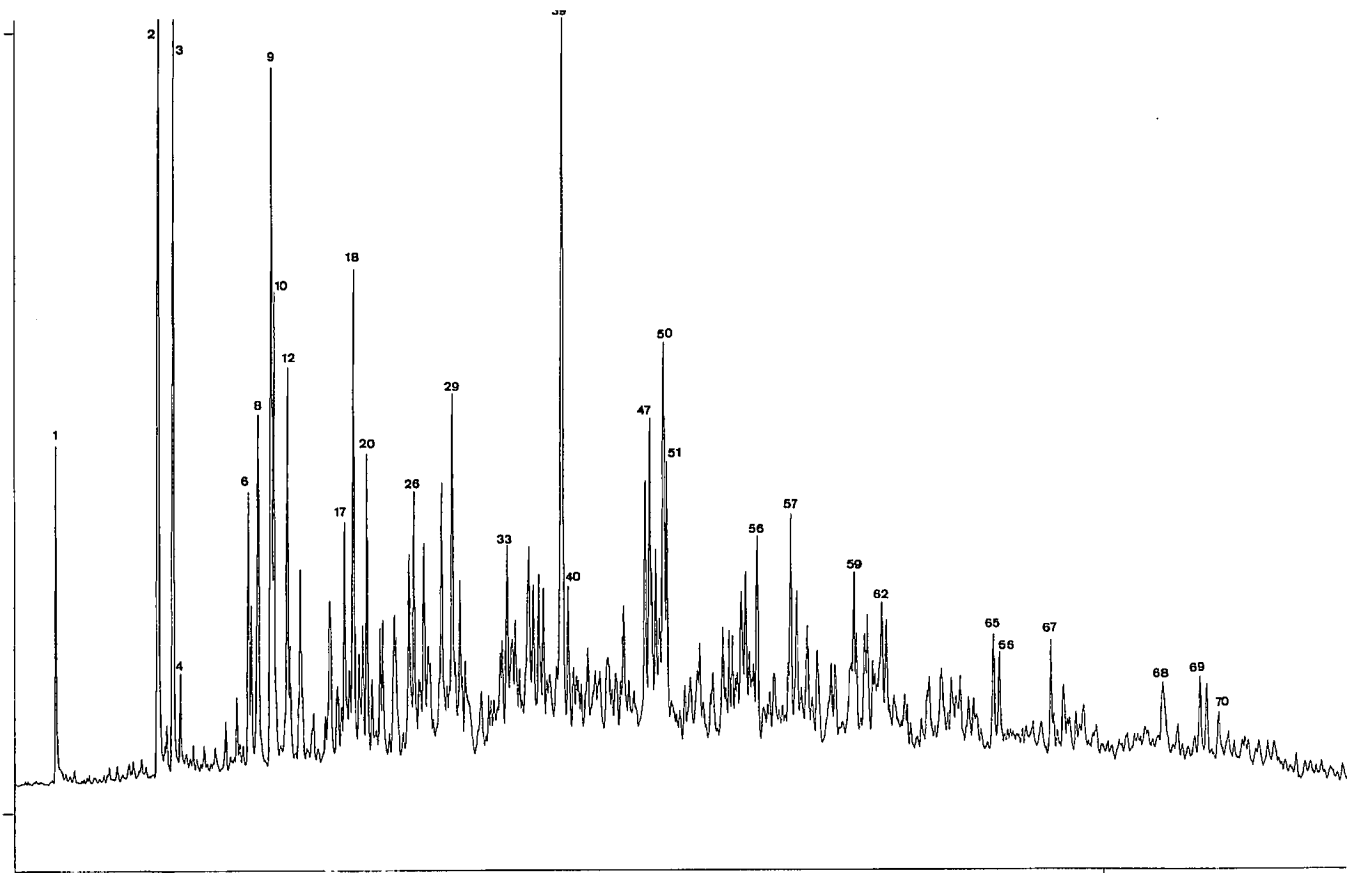


Fig. 2.- Cromatograma del extracto en sulfuro de carbono del azabache C3

Fig. 2.- Chromatogram of extract of C3

Gases Hewlett-Packard modelo 5880A equipado con un espectrómetro de masas Hewlett-Packard modelo 5987A. La columna capilar de sílice fundida de SE-54 fué conectada directamente a la fuente. La energía de ionización fué de 70 ev y el instrumento fué calibrado con

perfluorotributilamina. Las condiciones operatorias se muestran en la Tabla III.

Los picos del espectro de masas son identificados por comparación con otros espectros de la literatura (Heller y Milne, 1978).

Resultados y Discusión

En la Tabla I se puede observar que el contenido en cenizas de las muestras es bajo, excepto para la muestra C5, que al mismo tiempo es la que presenta un menor porcentaje en materias volátiles. El contenido en materias volátiles disminuye de C1 a C5, excepto para el azabache C2. De igual manera, aunque en sentido contrario, se observa una secuencia similar para el porcentaje en cenizas de las muestras.

De los resultados del análisis elemental (Tabla II) se puede comprobar una disminución de los valores de C e H de las muestras desde C1 a C5, a la vez que un ligero aumento en la proporción del contenido de azufre total. Todas las muestras tienen un alto porcentaje en carbono, excepto la muestra C5, lo que se corresponde obviamente con el alto contenido en cenizas de esta última.

En términos generales se puede constatar que los azabaches aquí estudiados, excepto el azabache C5, presentan unas características, deducidas de los análisis

Fase estacionaria	SE54
Longitud columna (m)	20
Diámetro interno (mm)	0.22
Flujo de gas portador (ml/min)	1.8
Divisor de flujo	1:100
Tª Detector e Inyector (° C)	300
Programa de Tª del horno (50 a 290 °C/min)	4
Polaridad de Mc Reynolds ^a	337
Núm. de platos teóricos	95000

a) Mc Reynolds W.O. J. Chromatogr. Sci. 8 (1970),685

Tabla 1.- Análisis inmediato

Table 1.- Proximate analysis

elemental e inmediato, que se corresponden con las de otros azabaches, caso de los azabaches de Utah (Traverse y Kolvoord, 1968) y de la cuenca de Balkan (Petrova *et al.*, 1985).

A partir del conocimiento de la relación H/C es posible tener una idea sobre el origen de la materia orgánica. En este caso, si se representan los valores de H/C y O/C en el diagrama de van Krevelen (1961), se comprueba, para nuestras muestras, unos emplazamientos que corresponden a kerógenos del tipo II. Los altos contenidos en H hacen que se acomoden estas muestras a kerógenos de tipo II, cuando en realidad son carbones y por tanto deberían coincidir con los kerógenos de tipo III.

En cuanto al rendimiento de extracción no se puede establecer ninguna secuencia, sin embargo la muestra C1 es la que presenta un mayor rendimiento de extracción.

De los datos aportados en las Tablas I y II se puede deducir que de los azabaches estudiados, los de mayor calidad son los de más alto contenido en carbono, mayor rendimiento de extracción y menor contenido en azufre. Sin embargo, esta primera aproximación requiere ser complementada mediante las informaciones que puedan aportar otras técnicas instrumentales. En este sentido, y mediante CG/MS, se ha llevado a cabo la separación y posterior identificación de la mayoría de los picos cromatográficos que constituyen el extracto en sulfuro de carbono de las muestras de azabache. En la Fig. 2, y a modo de ejemplo, se muestra el cromatograma de masas del extracto de la muestra C3. El resto de azabaches dan cromatogramas similares, siendo diferentes entre sí en aspectos cuantitativos.

La identificación de los picos cromatográficos se presenta en la Tabla IV, donde puede observarse que dicho extracto está formado por hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), desde el naftaleno hasta benzo(a)pireno.

Los HAP son de diferentes características estructurales. Hay presencia de hidrocarburos con dos o tres anillos aromáticos (compuestos 1, 39 y 40), hidrocarburos con 4 anillos aromáticos pericondensados (compuestos 56 y 57) y catacondensados (compuestos 65 y 66), y sistemas formados por cinco anillos (compuestos 68, 69 y 79). Se han detectado también otro tipo de compuestos (compuestos 11 y 13) en cuya molécula hay presencia de azufre. Otro tipo de compuestos identificados son los oxigenados (compuestos 18 y 58). z

De los datos del análisis cromatográ-

Azabache	%C	%H	%N	%St	%O ^a	%Re ^b
C1	82.49	6.63	0.84	0.83	8.86	48.13
C2	81.50	6.68	0.80	0.93	9.41	44.79
C3	81.67	6.38	0.91	0.93	9.02	40.77
C4	79.25	5.97	0.87	1.18	9.80	46.94
C5	60.16	4.30	0.63	1.14	3.86	43.05

a) oxígeno por diferencia

b) rendimiento de extracción expresado en mg extracto/g C_{org}

Tabla 2.- Análisis elemental

Table 2.- Elemental analysis

Fase estacionaria	SE54
Longitud columna (m)	20
Diámetro interno (mm)	0.22
Flujo de gas portador (ml/min)	1.8
Divisor de flujo	1:100
T ^a Detector e Inyector (° C)	300
Programa de T ^a del horno (50 a 290 °C/min)	4
Polaridad de Mc Reynolds ^a	337
Núm. de platos teóricos	95000

a) Mc Reynolds W.O.J. (1970)

Tabla 3.- Condiciones cromatográficas

Table 3.- Chromatographic working conditions

fico del extracto de una muestra puede deducirse que se está ante un material poco evolucionado, debido a lo no presencia de compuestos más condensados y con rendimientos relativamente altos de extracción. Al mismo tiempo, no se han detectado compuestos cíclicos saturados o anillos aromáticos parcialmente hidrogenados, como ha sido descrito por Petrova *et al.*, (1985). La presencia de gran número de compuestos alquil derivados permite hablar de ambiente reductor.

Conclusiones

Los análisis químicos convencionales son insuficientes para establecer algún tipo de relación entre la calidad de estos materiales y sus características geoquímicas.

En una primera aproximación, se de-

duce que los azabaches de mayor calidad presentan un más alto contenido en carbono, menor porcentaje en cenizas y azufre, y mayor rendimiento de extracción.

Previamente a un estudio más completo, se concluye que el extracto de los azabaches aquí estudiado está constituido por hidrocarburos aromáticos policíclicos desde el naftaleno hasta el benzo(a)pireno, y por los correspondientes derivados alquilados.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco de los Proyectos TA93-215-23 y AMB93-0155, financiados respectivamente por la Universidad de Oviedo y la CICYT.

Referencias

Gómez-Tabanera, J.M. (1977).- *Bol. I.D.E.A.*, 90-91, 400-431.
 Heller, S.R., Milne, G.W.A. (1978): *EPA NIH Spectral Data Base*. National Technical Information Service. US Department of Commerce. Washington, D.C.
 Krevelen, D.W. van (1961): *Coal*, Elsevier, Amsterdam, 514 pp.
 Mc Reynolds, W.O.J. (1970): *Chromatogr. Sci.*, 8, p. 685.
 Petrova, R., Mincev, D., Nokolov, Zdr. (1985): *Int. J. Coal Geol.* 5, 275-280.
 Traverse, A., Kolvoord, R.W. (1968): *Science*, 159, 302-305.
 Valenzuela, M.(1988).- *Tesis Doctoral*. Servicio de Publicaciones, Univ. de Oviedo, 1433 p.

Tabla 4.- Tiempo de retención en SE-54 y pesos moleculares de los componentes identificados en el extracto de azabache C3.

Table 4.- Retention times on SE-54 and molecular weights of the components identified in the extract of C3.

n°	tr	m/z	P.M.	Fórmula	Compuesto probable
1	16.76	128	128	C ₁₀ H ₈	Naftaleno
2	20.82	142	142	C ₁₁ H ₁₀	2-metil-naftaleno
3	21.40	142	142	C ₁₁ H ₁₀	1-metil-naftaleno
4	21.65	104, 117	160	C ₁₂ H ₁₆	dimetil-tetrahidronaftaleno
5	23.73	154	154	C ₁₂ H ₁₀	1,1'-bifenil
6	24.23	141, 156	156	C ₁₂ H ₁₂	etil-naftaleno
7	24.35	141, 156	156	C ₁₂ H ₁₂	etil-naftaleno
8	24.58	141, 156	156	C ₁₂ H ₁₂	2,7-dimetil-naftaleno
9	25.11	141, 156	156	C ₁₂ H ₁₂	dimetil-naftaleno
10	25.21	141, 156	156	C ₁₂ H ₁₂	1,8-dimetil-naftaleno
11	25.51	123, 168	168	C ₁₀ H ₁₆ S	isoprenoide tiofeno
12	25.76	141, 156	156	C ₁₂ H ₁₂	dimetil-naftaleno
13	25.86	141, 156	156	C ₁₂ H ₁₂	1,4-dimetil-naftaleno
14	26.26	141, 156	156	C ₁₂ H ₁₂	1,2-dimetil-naftaleno
15	27.22	153, 168	168	C ₁₃ H ₁₂	metil-bifenil
16	27.33	170	170	C ₁₃ H ₁₄	trimetil-naftaleno
17	27.83	170	170	C ₁₃ H ₁₄	trimetil-naftaleno
18	28.27	168	168	C ₁₂ H ₈ O	dibenzofurano
19	28.56	182	182	C ₁₄ H ₁₄	dimetil-bifenil
20	28.69	170	170	C ₁₃ H ₁₄	trimetil-naftaleno
21	28.92	155, 170	170	C ₁₃ H ₁₄	trimetil-naftaleno
22	29.19	170	170	C ₁₃ H ₁₄	trimetil-naftaleno
23	29.27	170	170	C ₁₃ H ₁₄	trimetil-naftaleno
24	29.71	170	170	C ₁₃ H ₁₄	trimetil-naftaleno
25	30.32	166	166	C ₁₃ H ₁₀	fluoreno
26	30.49	170	170	C ₁₃ H ₁₄	metil-etil-naftaleno
27	30.64	71			n-alcano
28	31.47	182	182	C ₁₃ H ₁₀ O	metil-dibenzofurano
29	31.89	182	182	C ₁₃ H ₁₀ O	metil-dibenzofurano
30	32.21	182	182	C ₁₃ H ₁₀ O	metil-dibenzofurano
31	32.92	184	184	C ₁₄ H ₁₆	tetrametil-naftaleno
32	33.13	184	184	C ₁₄ H ₁₆	tetrametil-naftaleno
33	33.51	99			n-alcano
34	33.69	180	180	C ₁₄ H ₁₂	metil-fluoreno
35	33.78	180	180	C ₁₄ H ₁₂	metil-fluoreno
36	33.99	180	180	C ₁₄ H ₁₂	metil-fluoreno
37	35.22	154, 182	182	C ₁₄ H ₁₄	tetrahidroantraceno
38	35.35	184	184	C ₁₂ H ₈ S	dibenzotiofeno
39	35.89	178	178	C ₁₄ H ₁₀	fenantreno
40	36.15	178	178	C ₁₄ H ₁₀	antraceno
41	36.56	165, 194	194	C ₁₅ H ₁₄	dimetil-fluoreno
42	37.30	165, 194	194	C ₁₅ H ₁₄	dimetil-fluoreno
43	37.72	167	167	C ₁₂ H ₉ N	carbazol
44	38.26	148	194	C ₁₅ H ₁₄	etil-fluoreno
45	38.64	198	198	C ₁₃ H ₁₀ S	metil-dibenzotiofeno
46	39.04	192	192	C ₁₅ H ₁₂	metil-antraceno o fenantreno
47	39.18	192	192	C ₁₅ H ₁₂	metil-antraceno o fenantreno
48	39.35	192	192	C ₁₅ H ₁₂	metil-antraceno o fenantreno
49	39.58	192	192	C ₁₅ H ₁₂	metil-antraceno o fenantreno
50	39.88	192	192	C ₁₅ H ₁₂	metil-antraceno o fenantreno
51	40.00	192	192	C ₁₅ H ₁₂	metil-antraceno o fenantreno
52	41.13	204	204	C ₁₆ H ₁₂	metil-ciclopenta(def)fenantreno
53	41.57	191	191	C ₁₆ H ₁₄	dimetil-antraceno o fenantreno
54	42.01	191	191	C ₁₆ H ₁₄	dimetil-antraceno o fenantreno
55	42.73	206	206	C ₁₆ H ₁₄	dimetil-antraceno o fenantreno
56	43.44	202	206	C ₁₆ H ₁₀	fluoranteno
57	44.74	202	206	C ₁₆ H ₁₀	pireno
58	45.28	218	202	C ₁₆ H ₁₀ O	benzofenofurano
59	46.9	216	202	C ₁₇ H ₁₂	metil-fluoranteno o pireno
60	47.42	216	218	C ₁₇ H ₁₂	metil-fluoranteno o pireno
61	47.76	232	232	C ₁₇ H ₁₂ O	metil-benzofenofurano
62	48.13	216	216	C ₁₇ H ₁₂	metil-fluoranteno o pireno
63	48.3	216	216	C ₁₇ H ₁₂	metil-fluoranteno o pireno
64	50.29	230	230	C ₁₈ H ₁₄	dimetil-pireno
65	52.24	228	228	C ₁₈ H ₁₂	benz(a)antraceno
66	52.49	228	228	C ₁₈ H ₁₂	criseno
67	54.84	242	242	C ₁₉ H ₁₄	metil-benz(a)antraceno
68	59.97	252	252	C ₂₀ H ₁₂	benzo(k)fluoranteno o isómero
69	60.22	252	252	C ₂₀ H ₁₂	benzo(c)pireno
70	60.56	252	252	C ₂₀ H ₁₂	benzo(a)pireno