

# Análisis por cromatografía de gases de rocas albienses (Flysch Negro) de la Región Vasco-Cantábrica

*Gas chromatography analysis for Albian rocks (Black Flysch) in the Basque-Cantabrian Region*

C. Dorronsoro Urrutia<sup>(1)</sup>, L.M. Agirrezabala<sup>(2)</sup>, A. Gil Irisarri<sup>(1)</sup>, M. Iriondo Aguirre<sup>(1)</sup>, J. García-Mondejar<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Q. Aplicada, C. Químicas, UPV/EHU, Apartado 1072, 20080 San Sebastián

<sup>(2)</sup> Dpto. Estratigrafía y Paleontología, F. Ciencias, UPV/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao

## ABSTRACT

The Black Flysch Group is a basically siliciclastic unit, constituted by thick turbiditic series of Middle Albian-Lower Cenomanian age, that were deposited in deep ocean environments from the pyreneic domain. Using gas chromatography method, we could deduce the marine character of the organic matter from the analysed interval.

**Key words:** Black Flysch, Basque-Cantabrian region, gas chromatogram, organic matter, pristane, phytane.

*Geogaceta*, 34 (2003), 163-166

ISSN:0213683X

## Introducción

El Grupo Flysch Negro es una unidad fundamentalmente siliciclástica constituida por potentes series turbidíticas de edad Albiense medio-Cenomaniense inferior, depositadas en ambientes de mar profundo del dominio pirenaico (Souquet *et al.*, 1985). El color negro a gris oscuro característico de dicha unidad es debido principalmente a la presencia de materia orgánica en sus depósitos lutíticos. Al tratarse de una unidad eminentemente terrígena cabría esperar un origen continental (detrítico) para la materia orgánica. Sin embargo, los análisis por cromatografía de gases que se muestran en este trabajo atestiguan un origen principalmente marino para el intervalo muestreado.

En este artículo se exponen los análisis por cromatografía de gases de 12 muestras recogidas en un intervalo de 30 m de espesor correspondiente al tránsito entre las unidades de Mutriku y margas de Kardal (Agirrezabala, 1996) de edad Albiense superior, aflorantes en el área comprendida entre las localidades de Ondarroa, Berriatu y Mutriku (Fig. 1). Para ello, se describe la metodología seguida en los análisis, se exponen los resultados obtenidos y, finalmente, se concluyen los puntos más relevantes.

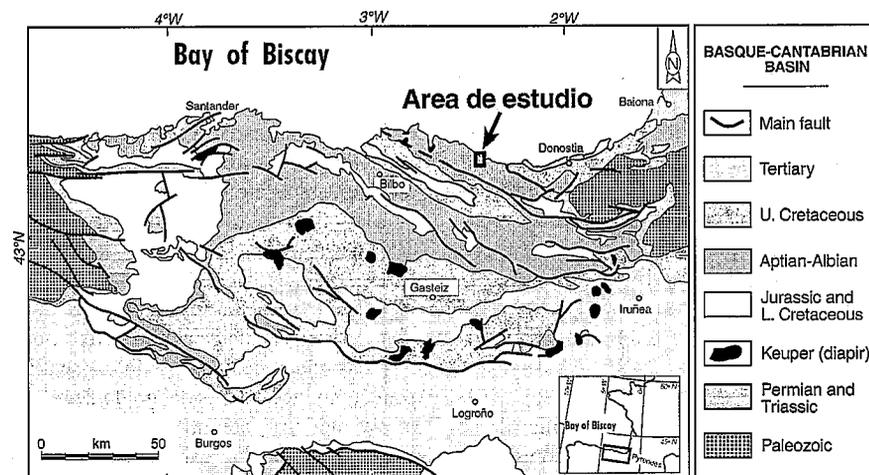


Fig. 1.- Mapa geológico de la Cuenca Vasco-Cantábrica, donde se indica el área estudiada.

Fig. 1.- Geological map of the Basque-Cantabrian Basin, where the studied area is indicated.

## Metodología

Se ha realizado una extracción de la materia orgánica soluble con disolventes orgánicos. Después de un fraccionamiento en hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y compuestos pesados, se ha realizado un análisis por cromatografía de gases de la primera fracción.

Hemos trabajado con 50 gr de muestra aproximadamente con una mezcla de diclorometano/metanol (160/90 ml) durante 48 horas. Sobre el extracto obtenido, bitumen, se ha realizado una cromatografía líquida

para obtener las tres fracciones antes citadas.

La fracción de hidrocarburos saturados fue analizada con la ayuda de la cromatografía de gases. Ésta es una técnica de separación de compuestos orgánicos, los cuales tienen una diferente distribución entre una fase estacionaria y otra móvil, que unido a un detector identifica los compuestos orgánicos de la muestra.

El cromatógrafo de gases utilizado fue un Carlo Erba modelo Vega 6000 equipado con un detector de llama (F.I.D.), un sistema de inyección split-splitless y el programa informático Chrom-Card.

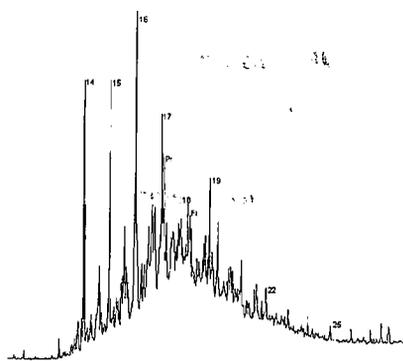


Fig. 2.- Cromatograma obtenido en el análisis de la muestra 19. (La numeración corresponde al número de átomos de carbono de la cadena. Pr: pristano; Fi: fitano).

Fig. 2.- Chromatogram from the sample 19. (The numeration belongs to the number of carbon atoms from the hydrocarbon chain, Pr: Pristane, Fi: Phytane)

Los parámetros analíticos fueron los siguientes:

- Columna ID-BP 5 de 30 metros de longitud con un diámetro interno de 0.25 milímetros y un espesor de película de 0.25 μm.

- T<sup>a</sup> del inyector: 300°C

- T<sup>a</sup> del detector: 325°C

- T<sup>a</sup> inicial del horno 70°C a 150°C a una velocidad de 10°C, y luego hasta 320°C a una velocidad de 6°C/min, manteniéndose a esta T<sup>a</sup> durante 30 min.

Para la identificación de compuestos se utilizó un patrón externo de n-alcános C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>. La muestra fue disuelta en isooctano para su inyección en el cromatógrafo.

**Resultados**

Se han identificado 26 n-alcános desde el n-C<sub>12</sub> hasta el n-C<sub>37</sub>, y los isoprenoides pristano y fitano. El estudio de este perfil cromatográfico permite una caracterización cualitativa de las principales fuentes de hidrocarburos mediante el análisis de los marcadores moleculares y las relaciones geoquímicas.

Se han podido diferenciar dos tipos o perfiles cromatográficos distintos, en función de las distribuciones de homólogos observadas.

El perfil A, corresponde a las muestras 10,11,12,13,15,16,17 y 19. En él se observa una UCM más o menos intensa, una distribución sin predominio de homólogos con número de átomos de carbono impar sobre par, y un máximo de la distribución entre el n-C<sub>15</sub> y el n-C<sub>19</sub>. Con respecto a la distribución de los n-alcános, se aprecia un ligero predominio de n-alcános pares sobre impares entre el n-C<sub>14</sub> y n-C<sub>17</sub> (Fig.2).

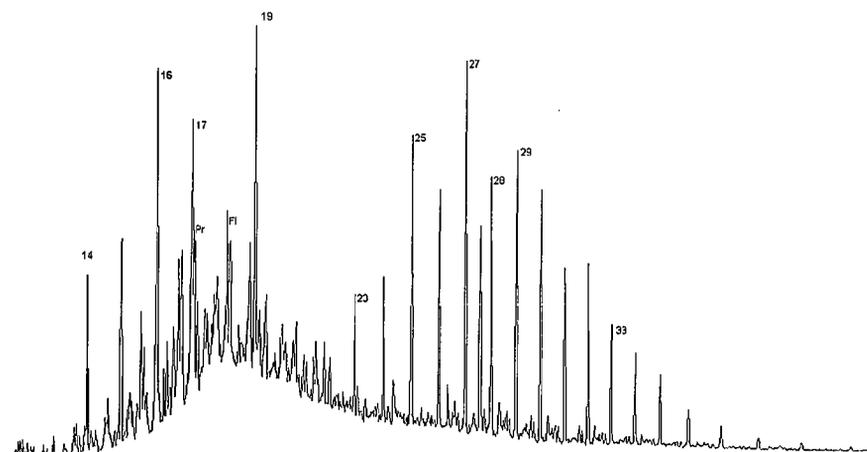


Fig. 3.- Cromatogramas obtenidos en el análisis de la muestra 14. (La numeración corresponde al número de átomos de carbono de la cadena. Pr: Pristano, Fi: Fitano).

Fig. 3.- Chromatogram from the sample 14. (The numeration belongs to the number of carbon atoms from the hydrocarbon chain, Pr: Pristane, Fi: Phytane)

El perfil denominado B, correspondiente a las muestras 5, 9, 14 y 18, presenta ciertas diferencias con el ya descrito y se puede asociar a una mayor influencia de aportes terrígenos. Estos perfiles se caracterizan por presentar distribuciones bimodales, con máximos en n-C<sub>16</sub> y n-C<sub>27</sub> (Figura 3).

Los valores de IPC (Bray E.E. and Evans E.D.,1961) encontrados en las muestras analizadas varían entre 0,61 y 1,19, lo que indica bastante similitud de unas muestras a otras (Tabla I).

La relación Pr/Fi proporciona una medida de la naturaleza óxica/anóxica (Didyk *et al.*, 1978; Tissot B.P. y Welte C., 1984) del medio sedimentario. Un valor de 1 o inferior a 1 nos habla de ambiente reductor.

Las relaciones Pr/C<sub>17</sub> y Fi/C<sub>18</sub> se utilizan como indicadores del grado de madurez y biodegradación. Así, valores inferiores a 1 se habla de muestras poco evolucionadas o poco maduras.

En resumen y a la vista de todo lo expuesto anteriormente, se puede decir que la presencia de hidrocarburos alifáticos en las muestras se relaciona con dos tipos de fuentes:

- Una materia orgánica marina como lo demuestran los máximos referidos a los

hidrocarburos n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>16</sub> y n-C<sub>17</sub>.

- Pequeños aportes de tipo terrestre, con presencia significativa del n-C<sub>27</sub> en el caso de la muestra 14 (Fig. 3).

Las concentraciones de n-alcános recogidas en las muestras se reflejan en la Tabla II. Como se puede comprobar, las concentraciones del total de n-alcános varían entre 73,08ng/g y 386,23ng/g. Estos valores reflejan la pequeña variabilidad en la incidencia de las condiciones de sedimentación.

**Conclusiones**

La materia orgánica, perteneciente al intervalo muestreado, se caracteriza por ser fundamentalmente de origen marino.

Hay diferencias en cuánto al grado de evolución o madurez según nos lo indican los diferentes parámetros utilizados.

Las muestras se presentan en un ambiente anóxico. Las muestras 15,16, 17 y 19 han podido perder algo de anoxicidad como se ve en los parámetros comentados. En cuánto a la madurez de las muestras, en general, diremos que son rocas poco maduras, salvo las número 16 y 17 que presentan un mayor grado de evolución

TOTAL	IPC	Pr/Fi	Pr/n-C <sub>17</sub>	Fi/n-C <sub>18</sub>
n C <sub>12</sub> - n C <sub>37</sub>				
73,08-314,14	0,61-1,19	0,44-2,15	0,58-2,96	0,48-1,6
122,25-386,23	0,85-1	0,91-1,1	1,7-2,38	0,84-1,16

Tabla I.- Concentraciones (ng/g) del total de n-alcános (C<sub>12</sub>-C<sub>37</sub>) y relaciones geoquímicas de interés (IPC, Pr/Fi, C<sub>17</sub>/Pr y C<sub>18</sub>/F) en las muestras según la clasificación de Grupos A y B respectivamente.

Table I.- Concentrations (ng/g) from total of n-alkanes (C<sub>12</sub>-C<sub>37</sub>) and geochemically interesting relations (CPI, Pr/Ph, Pr/C<sub>17</sub> and Ph/C<sub>18</sub>) in the samples of groups A and B.

MUESTRA n-Cn	5	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
C12	0	0	0	0	0	0	0	1,69	0	0	0	0
C13	7,88	0	0	1,08	0	0	0,83	2,7	0	0	4,16	1,32
C14	44,6	6,52	0,46	0,44	0	23,86	12,35	4,1	3,24	14,38	32,7	22,29
C15	41,45	10,56	7	12,33	7,14	28,4	13,99	10,1	5,28	60,23	38,05	22,56
C16	50,48	15,01	8,84	12,95	10,29	25,83	26,11	36,49	11,88	35,37	47,99	25,75
C17	31,29	12,38	11,8	20,45	24,7	64,17	17,71	19,54	14,41	29,58	28,04	17,59
Pristano	17,67	5,21	4,95	6,91	9,46	25,1	8,31	12,5	20,82	51,12	16,5	9,96
C18	15,59	6,62	8,09	11,39	21,51	27,72	8,59	8,09	0	24,56	12,72	6,45
Fitano	16,06	5,72	7,73	9,72	13,47	57,54	7,57	6,54	12,48	23,73	15,11	7,07
C19	11,36	6,75	3,11	4,89	8,69	11,3	16,59	12,28	14,31	8,58	13,32	8,41
C20	4,96	1,33	7,31	7,5	16,45	5,55	4,15	7,02	7,9	6,23	4,55	2,65
C21	2,13	0,52	2,72	3,34	5,95	5,09	3,47	4,1	4,35	7,92	3,64	1,07
C22	3,62	1,29	1,11	1,48	6,5	5,41	2,25	2,56	3,75	4,28	6,93	2,28
C23	2,04	0,77	1,32	1,28	4,93	5,68	6,23	3,13	3,8	2,41	9,98	1,37
C24	4	1,14	1,37	1,51	6,18	1,99	7,11	4,01	5,59	0	20,81	1,34
C25	8,15	3,2	1,48	1,54	5,27	2,43	15,67	4,81	5,7	4,02	18,4	1,03
C26	11	3,8	0	1,51	0	2,39	13,56	5,19	5,8	0	26,01	1,17
C27	17,1	8,02	0	1,72	0	3,18	21,29	5,92	5,9	0	19,88	1,72
C28	15,36	5,26	0	2,32	0	3,21	17,33	5,98	4,77	0	17,98	1,35
C29	12,88	5,56	0	1,53	0	2,64	17,16	4,17	0	0	13,85	1,11
C30	13,25	5,15	2,12	3,49	0	2,4	14,94	4,55	0	0	11,06	1,41
C31	10,51	4,08	0	0	0	2,85	15,16	4,73	0	0	9,64	1,2
C32	21,66	4,87	2,61	5,17	0	2,04	15,26	0	6,02	0	6,28	2,01
C33	8,1	3,78	0	0	0	3,52	14,6	0	0	0	4,05	1,48
C34	6,91	2,74	1,06	0	0	1,83	10,67	0	0	0	2,82	0,77
C35	4,91	1,96	0	0	0	0	10,71	0	0	0	0	0,99
C36	3,31	0	0	0	0	0	6,02	0	0	0	0	1,67
C37	0	0	0	0	0	0	4,95	0	0	0	0	0
<b>TOTAL</b>	<b>386,23</b>	<b>122,23</b>	<b>73,08</b>	<b>112,55</b>	<b>140,53</b>	<b>314,14</b>	<b>312,58</b>	<b>170,24</b>	<b>136</b>	<b>272,45</b>	<b>384,51</b>	<b>146,03</b>
<b>Pr/Fi</b>	<b>1,1</b>	<b>0,91</b>	<b>0,64</b>	<b>0,71</b>	<b>0,7</b>	<b>0,44</b>	<b>1,1</b>	<b>1,91</b>	<b>1,67</b>	<b>2,15</b>	<b>1,09</b>	<b>1,41</b>
<b>Pr/n-C<sub>17</sub></b>	<b>1,77</b>	<b>2,38</b>	<b>2,38</b>	<b>2,96</b>	<b>2,61</b>	<b>2,56</b>	<b>2,13</b>	<b>1,56</b>	<b>0,69</b>	<b>0,58</b>	<b>1,7</b>	<b>1,77</b>
<b>Fi/n-C<sub>18</sub></b>	<b>0,97</b>	<b>1,16</b>	<b>1,05</b>	<b>1,17</b>	<b>1,6</b>	<b>0,48</b>	<b>1,13</b>	<b>1,24</b>	<b>0</b>	<b>1,03</b>	<b>0,84</b>	<b>0,91</b>
<b>IPC</b>	<b>1,01</b>	<b>0,85</b>	<b>1,19</b>	<b>1,01</b>	<b>1,07</b>	<b>0,61</b>	<b>0,85</b>	<b>1,07</b>	<b>0,85</b>	<b>0,62</b>	<b>0,99</b>	<b>0,79</b>

Tabla II.- Concentraciones (ng/g) individuales de los hidrocarburos alifáticos identificados en las muestras.

Table II.- Individual concentrations (ng/g) of the aliphatic hydrocarbons identified in the samples.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración prestada por Oscar San Román Zapatero, durante el tratamiento de las muestras en el laboratorio.

El trabajo ha sido financiado con la ayuda de los proyectos 9/UPV 00121.310-13556/2001, PB98-0237 y Diputación Foral de Gipuzkoa.

## Referencias

- Agirrezabala, L.M. (1996) Tesis Doctoral, Euskal Herriko Unibertsitatea, 429 pp.  
 Bray E.E.; Evans E.D. (1961). *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2-9.  
 Clark R.C.; Blumer M. (1967). *Limnol. Oceanogr.* 12, 79-90.  
 Didyk B.M., Simoneit B.R., Brasell S.C. and Eglinton G. (1978). *Nature* 272,

216-222.

- Eglinton G.; Hamilton R.J. (1967). *Science* 156, 1322.  
 Souquet, P., Debroas, E.J., Boirie, J.M., Pons, P., Fixari, G., Roux, J.C., Dol, J., Thieuloy, J.P., Bonnemaïson, M., Manivit, H. y Peybernes, B. (1985). *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, 9 (1), 183-252.  
 Tissot B.P.; Welte C. (1984). Springer, Berlin. Heidelberg, 699pp.