

# ¿Registro de un paleoincendio en el límite Plioceno-Pleistoceno de la cuenca de Guadix-Baza (Granada, España)?

*A wild-fire record at the Pliocene-Pleistocene boundary in the Guadix-Baza Basin (Granada, Spain)?*

J.E. Ortiz <sup>(1)</sup>, T. Torres <sup>(1)</sup>, M. Valle <sup>(2)</sup>, E. Badal <sup>(3)</sup>, F.J. Llamas <sup>(1)</sup>, A. Cortés <sup>(4)</sup>, A. Vela <sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas de Madrid. C/Ríos Rosas 21, 28003 Madrid. e-mail: jeortiz@dinge.upm.es

<sup>(2)</sup> Dpto de Paleontología, Fac. de Ciencias. Universidad de Salamanca. Pza de la Merced s/n. 37008, Salamanca.

<sup>(3)</sup> Dpto de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Valencia. Avda Blasco Ibáñez 28, 46010 Valencia.

<sup>(4)</sup> Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, C/ Emilio Vargas 7, 28043 Madrid.

<sup>(5)</sup> Consejo de Seguridad Nuclear. C/ Justo Dorado 11, 28040 Madrid

## ABSTRACT

*This paper deals with the organic geochemistry of a "lignite" bed at the bottom of the Guadix-Baza composite stratotype section, just below the end of the Olduvai Chron. The results of the organic matter analysis (low H/C ratio and predominance of even n-alkanes) together with the lack of pollen and micromammal remains as well as the abundance of charcoal particles, suggest the development of the first wild-fire in the Mediterranean realm, which affected the catchment area of the alluvial fan that fed the Cortes de Baza area.*

**Key words:** Pliocene, biomarkers, CPI, CHN, Guadix-Baza Basin

*Geogaceta*, 36 (2004), 175-178

ISSN:0213683X

## Introducción

La cuenca de Guadix-Baza es una cuenca intramontañosa rellena por materiales de origen fluvio-lacustre del Plioceno y Cuaternario, situada en el sector central de las Cordilleras Béticas (Fig. 1). Presenta la característica excepcional de ser una de las pocas zonas de Europa y la única de España en la que ha tenido lugar una sedimentación "continua" durante casi todo el Cuaternario. Desde el punto de vista sedimentológico la cuenca siguió un modelo deposicional centrípeto, con abanicos aluviales en los bordes, asociados a frentes montañosos y sistemas de canales que desembocaban en un sistema central de pequeños lagos salinos dispuestos en mosaico (Torres *et al.*, en prensa). Viseras y Fernández (1992) propusieron un aporte fluvial desde el oeste que pudo contribuir a la dinámica lacustre de la cuenca. La sedimentación continuó hasta la parte más alta del Pleistoceno medio, cuando tuvo lugar el encajamiento de la red fluvial actual y el vaciado de la cuenca, depositándose, en algunos puntos, terrazas fluviales.

Cuando se definió la parte inferior de la sección estratigráfica tipo compuesta del sector este de la Cuenca de Guadix-Baza (Ortiz, 2000, Torres *et al.*, en prensa), la denominada subsección de Cortes

de Baza (UTM<sub>bajo</sub>:201679; UTM<sub>techo</sub>:223670), situada a lo largo del río Castril, se observó un potente nivel negro en su base que, inicialmente, se identificó como lignito negro, denominado CBS-I. De hecho, durante el Plan Energético Nacional (PEN), (IGME, 1998) la zona fue sondeada para estudiar su interés como recurso energético.

Estos "lignitos" de potencia cercana al metro, tenían un aspecto masivo y esponjoso, poco coherente, deleznable y eran muy poco densos. El lavado de análisis de muestras para la búsqueda de gasterópodos, ostrácodos y micromamíferos, reveló la presencia de fragmentos de plantas carbonizadas y la ausencia de cualquier resto animal, si se exceptúa un diminuto fragmento óseo. También se realizó el estudio palinológico de varias muestras que resultaron totalmente estériles, faltando no sólo los pólenes, sino las esporas. La muestra estaba, literalmente, esterilizada.

El estudio del paleomagnetismo permitió situar el nivel estudiado inmediatamente por debajo del límite inferior del cron Olduvai (Ortiz, 2000; Torres *et al.*, 2004) y, por tanto de edad Plioceno terminal.

En este trabajo se presenta la interpretación de este nivel realizado en el Laboratorio de Estratigrafía Biomole-

cular de la ETSIMM a partir de los datos geoquímicos de la materia orgánica.

## Parámetros indicadores de madurez molecular

Se han empleado dos parámetros para evaluar la madurez molecular de la materia orgánica de la muestra estudiada, que se describen a continuación.

### Análisis de carbono-hidrógeno-nitrógeno (CHN)

El análisis de la proporción de carbono, hidrógeno y nitrógeno de la porción orgánica de los sedimentos puede definir su grado de madurez de la materia orgánica, es decir, su estado de degradación. El ratio molar hidrógeno/carbono (H/C) es particularmente importante y está determinado por dos factores principales: el tipo de materia orgánica (lacustre, marina o terrestre), y su madurez.

La maduración de la materia orgánica, como consecuencia de los procesos diagenéticos se refleja una pérdida progresiva de heteroátomos, principalmente de oxígeno y de hidrógeno (Tissot *et al.*, 1974). De este modo el ratio molar H/C se va acercando a 0 desde un máximo teórico de 48 (relación atómica correspondiente al metano, CH<sub>4</sub>, corregida por el peso atómico), conforme las estructuras

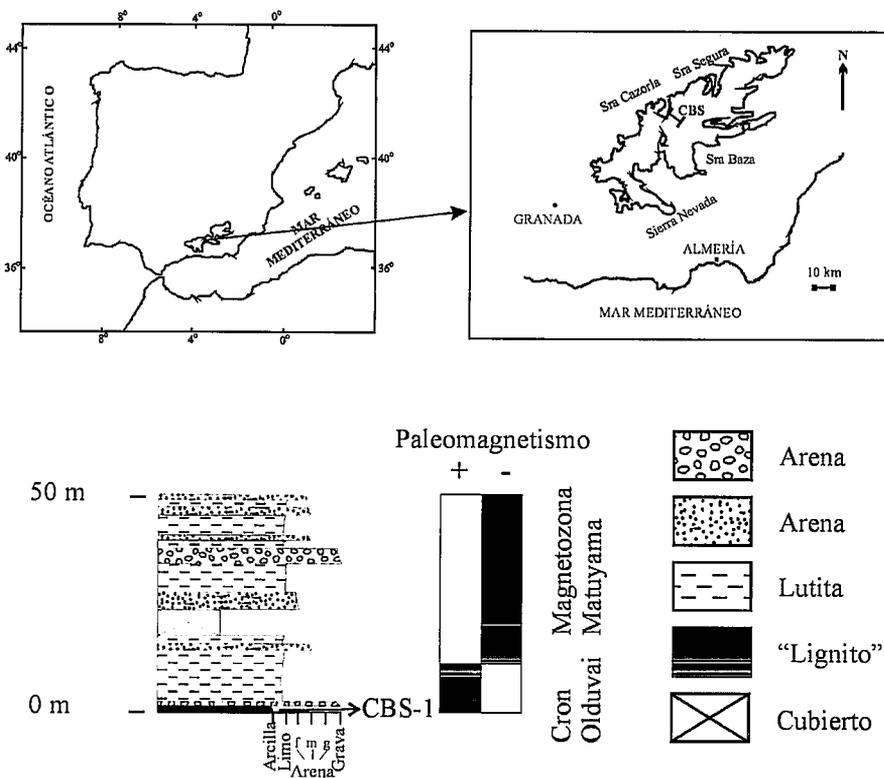


Fig. 1.- Localización de la Cuenca de Guadix-Baza y posición de la sección estratigráfica de Cortes de Baza (CBS). Parte inferior de la sección de Cortes de Baza.

Fig. 1.- Geographical setting of Guadix-Baza Basin and location of Cortes de Baza stratigraphic section (CBS). Lower part of Cortes de Baza section.

van perdiendo hidrógeno y se condensan dando estructuras policíclicas aromáticas (Killops y Killops, 1993).

Según Hunt (1979), Pocock (1982) y Tissot y Welte (1984) la materia orgánica asociada a sedimentos se puede clasificar como: algal, herbácea, leñosa y carbonosa. Las muestras de origen algal suelen tener mayor cantidad de hidrógeno que las de otros grupos reflejando su importante contenido de compuestos orgánicos saturados. La materia orgánica de origen herbáceo presenta a partir de un cierto grado de madurez una mayor proporción de compuestos aromáticos y, en consecuencia, el contenido de hidrógeno es menor; mientras que el material de origen leñoso está dominado por compuestos policíclicos aromáticos que son aún más pobres en hidrógeno. El material carbonoso tiene bajos contenidos de hidrógeno. Por lo tanto, el ratio H/C se puede emplear para clasificar la y determinar el origen de la materia orgánica presente en los sedimentos. Según Talbot y Livingstone (1989) la materia vegetal alterada u oxidada (carbonosa) tiene valores de H/C inferiores a 0,8.

*Índice de preferencia de carbonos (CPI)*

El índice de preferencia de carbonos o CPI representa la predominancia de ca-

denas impares sobre pares en un rango determinado de cadenas de *n*-alcanos. Se emplea habitualmente como un indicador de madurez de la muestra cuando existe una predominancia evidente de ceras de plantas superiores (Bray y Evans, 1961).

$$CPI = \left[ \frac{\sum (C23 - C31)_{impar} + \sum (C25 - C33)_{impar}}{2 \otimes \sum (C24 - C32)_{par}} \right]$$

Como en los primeros estados tafonómicos de los organismos predominan las cadenas de *n*-alcanos con un número impar de átomos de carbono, los valores de CPI son mayores que 1, tendiendo con el tiempo, durante la diagénesis, a alcanzar un valor final de 1 (Killops y Killops, 1993). Esto se debe a que la predominancia disminuye al generarse, por rotura de cadenas en la diagénesis, un mayor número de *n*-alcanos sin predominancia par ni impar de átomos de carbono, con lo que la predominancia se va diluyendo y se equilibra la cantidad de cadenas impares y pares.

Hay que tener en cuenta que un valor de CPI de 1 se puede interpretar como perteneciente a una muestra con un grado avanzado de madurez o a una muestra inmadura con un aporte poco significati-

vo de plantas superiores (Hedges y Prah, 1993), caso que no es el de las muestras estudiadas en este trabajo en el que el aporte de plantas superiores es visible.

**Material y métodos**

Para la determinación del contenido de *n*-alcanos en la muestra CBS-1 se empleó la cromatografía de gases-espectrometría de masas. 40 gramos de muestra se trituraron hasta un diámetro de partícula aproximado de 1 mm y se introdujeron en un cartucho de fibra de cuarzo previamente calentado en horno a 750°C, para la eliminación de materia orgánica residual. A continuación se procedió a la extracción de la materia orgánica. Para ello, el cartucho con la muestra, seco y pesado, se introdujo en un soxhlet conectado con un matraz al que se añadió una mezcla de disolventes (diclorometano-metanol 2:1). El montaje así dispuesto se situó sobre una manta calefactora a 60-70°C, dejándolo operar durante 24 horas. Posteriormente el extracto se evaporó a sequedad en un rotavapor. El bitumen se extrajo con diclorometano.

Posteriormente se procedió a la separación de tres fracciones de compuestos orgánicos en función de su polaridad. Para ello se realizó una cromatografía líquida en columna empleando gel de sílice y alúmina como fase estacionaria en la que se introdujo la muestra disuelta en diclorometano, añadiendo sucesivamente tres disolventes con polaridades crecientes, hexano (baja), diclorometano-hexano al 80% (intermedia) y metanol (alta) para recoger las tres fracciones (A, B y C).

Las fracciones se evaporaron a sequedad en un rotavapor. Se extrajeron con 2 ml de diclorometano y se pasaron a viales roscados con tapones de teflón; se llevaron a sequedad para, posteriormente, añadir 1 ml de diclorometano en el momento de su análisis por cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-MS). Para el análisis se tomaron 100 microlitros de cada la disolución que se llevaron a los insertos de los viales de análisis.

Se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 Series con corriente de helio y una columna HP-5MS. El detector utilizado fue un detector selectivo de masas Hewlett-Packard 5973. En este equipo se introdujo un programa de condiciones de análisis puesto a punto por el LEB. Los cromatogramas se almacenan en cdroms debido a su gran tamaño y se estudian empleando el programa *Data Analysis* de Hewlett-Packard.

Para la realización del análisis CHN de la muestra CBS-1 se tomaron 2 gramos de muestra, previamente triturados en mortero de ágata hasta un tamaño de partícula aproximado de 1 mm. La muestra se introdujo en una estufa a 50°C durante 24 horas, tras lo cual se pesó en una balanza de precisión. Posteriormente se introdujo en un matraz y se adicionó HCl con pipeta Pasteur de manera gradual para evitar efervescencias bruscas, hasta que desapareció la efervescencia. En este punto se dejó reposar toda la noche.

A la muestra se le asignó un embudo Buchner que se pesó junto con un filtro de nylon. El embudo con su filtro se colocó en el kitasato y se hizo vacío. Se añadió agua ultrapura al embudo, suficiente para mojar el filtro y, seguidamente, se añadió la muestra. El matraz se lavó con agua ultrapura las veces que necesario para arrastrar toda la muestra y, una vez transferida toda la muestra al embudo, se lavó con 30 ml de agua tres veces con alícuotas de 10 ml. Terminado el lavado se retiró el Buchner colocándolo en una bandeja. Se dejó en la estufa a 50°C durante 24 horas. Pasado este tiempo se pesó el conjunto Buchner + filtro + muestra. La muestra se introdujo en una estufa a 50°C durante 24 horas. Pasado este tiempo una pequeña cantidad se introdujo en una cápsulas de estaño, tarada previamente, y se colocó en el equipo analizador LECO CHN-600.

### Resultados y discusión

La serie de *n*-alcanos de la muestra CBS-1 ha sido identificada por el ión 57 en el cromatograma del análisis de la fracción A (figura 2), característico de la fragmentación de los hidrocarburos alifáticos. Los resultados del análisis CHN figuran en la tabla I.

El valor del índice H/C es muy bajo (0,137), indicando que la muestra ha sufrido procesos, principalmente aumento de temperatura, que han contribuido a la disminución del número de átomos de hidrógeno haciendo que la proporción de átomos de carbono aumente de manera muy marcada.

El valor del índice de preferencia de carbonos (CPI) de la muestra CBS-1 es 0,86, indicando una ligera predominancia de cadenas de *n*-alcanos con número par de átomos de carbono. En concreto, se observa que el *n*-alcano con 32 átomos de carbono es muy abundante (Figura 2) y es el principal responsable de este valor de CPI. Esta predominancia de los *n*-alcanos C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> y C<sub>32</sub> indicaría que se trata de una muestra inmadura alterada; el elevado contenido relativo en C<sub>32</sub> podría deberse a

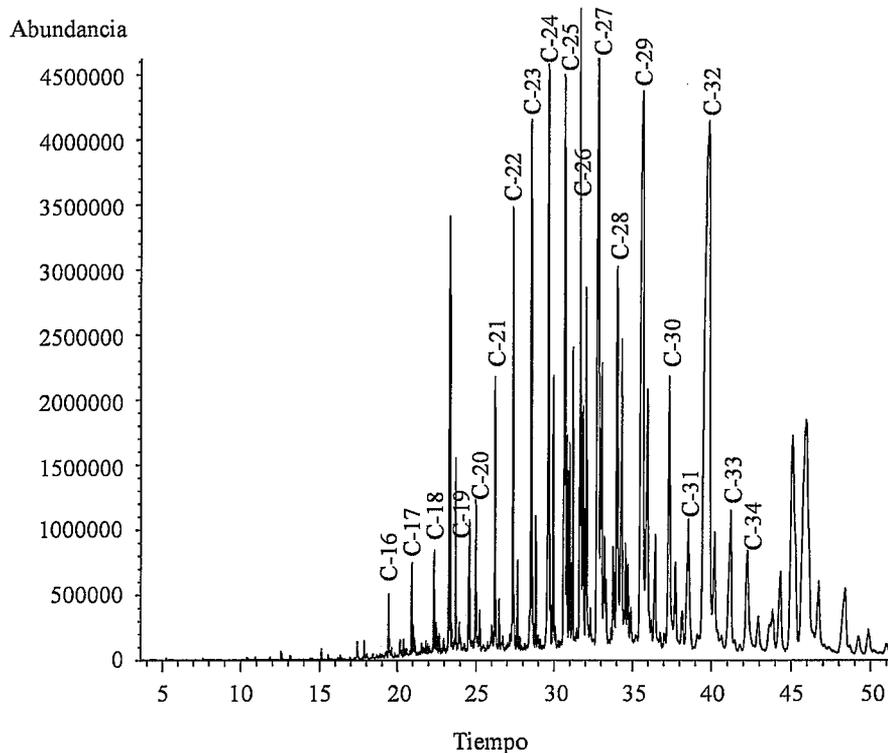


Fig. 2.- Cromatograma correspondiente a la distribución de *n*-alcanos de la muestra CBS-1 (ión 57).

Fig. 2.- Chromatogram with the *n*-alkane distribution in the sample CBS-1 (ion 57).

dicho factor o bien a la abundancia de algún tipo de vegetación aún no identificada del que sería bioindicador.

No deja de ser llamativo que la materia orgánica de esta muestra, dada su edad (2 Ma) y profundidad de enterramiento presente tal grado de evolución. Como un ejercicio de comparación se va a calcular el grado de madurez (craqueo) esperable de esta materia orgánica en una muestra de esta edad y a la que se le supone que durante este período de tiempo ha sufrido un enterramiento constante, equivalente al espesor de toda la columna de sedimentos calculado a partir del ratio de sedimentación. Se trata de un artificio teórico ya que solamente estuvo en estas condiciones al final de la colmatación de la cuenca. Este cálculo se hace mediante el índice tiempo-temperatura (TTI)

(Lopatin, 1971) cuya hipótesis básica es que el craqueo se duplica por cada 10 °C de incremento de la temperatura. Su cálculo se realiza dividiendo la historia térmica en intervalos de tiempo  $\Delta t_k$  en cada uno de los cuales la temperatura va desde  $T_1 = 100 + 10(k-1)$  °C hasta  $T_2 = 100 + 10k$  °C.  $\Delta t_k$  es el tiempo durante el que la roca madre estuvo entre  $T_1$  y  $T_2$ , donde  $t_k$  se expresa en millones de años. La fórmula de cálculo del índice es:

$$TTI = \sum_k \Delta t_k 2^k$$

Un valor del índice TTI inferior a 15 indica estados de maduración bajos, insuficientes para que el sedimento haya alcanzado la ventana de generación de hidrocarburos que corresponde a valores de TTI entre 15 y 160.

| Profundidad (m) | T°C | Edad (Ma) | k  | $\Delta t_k$ |
|-----------------|-----|-----------|----|--------------|
| 0               | 20  | 0         | -  | -            |
| 225             | 30  | 1         | -7 | -7           |
| 450             | 40  | 2         | -6 | -6           |

Tabla I.- Resultados del análisis de carbono-hidrógeno-nitrógeno en la muestra CBS-1

Table I.- Results of the carbon-hydrogen-nitrogen analysis of sample CBS-1.

| Muestra | C(%)  | H(%) | N(%) |
|---------|-------|------|------|
| CBS-1   | 40,99 | 5,62 | 9,61 |

Tabla II.- Edad, profundidad, temperatura del nivel CBS-1 a lo largo de su historia geológica, junto con los parámetros ( $k$  y  $\Delta t_k$ ) empleados en el cálculo del índice TTI.

Table II.- Age, burial depth and temperature of CBS-1 sampled level through its geological history together with the parameters ( $k$  and  $\Delta t_k$ ) used for the TTI calculation.

Para la muestra del nivel estudiado (CBS-1), originada hace 2 Ma, a la que se le supone que tuvo un enterramiento máximo de 450 m, calculado a partir del ratio de sedimentación para el sector oriental de la Cuenca de Guadix-Baza (4,463 ka/m) (Ortiz *et al.*, 2004) y admitiendo un gradiente geotérmico entre 2 y 3°C/100m (tabla II), el valor obtenido del índice TTI es  $5,5 \times 10^{-7}$  ( $TTI = 1 \times 2^{-7} + 1 \times 2^{-6}$ ). A la vista de este resultado, la energía a la que ha estado sometida la muestra CBS-1 es claramente insuficiente para que se haya producido craqueo térmico por enterramiento.

Por lo tanto, los cambios estructurales producidos en la materia orgánica que indican los valores de los índices H/C y CPI no pueden ser explicados por la historia "normal" del sedimento (profundidad y tiempo de enterramiento reflejados por el TTI). Por ello, hay que admitir la actuación de un factor "exógeno", responsable de una maduración extraordinariamente acelerada de la materia orgánica. Esto lleva a concluir el desarrollo de un paleoincendio, que es coherente con la existencia de restos carbonizados de plantas superiores que debieron ser transportados al área lacustre por canales del abanico aluvial de Laneros (Torres *et al.*, 2003). Un nivel de gravas calcáreas poco maduras, inmediatamente por encima de los "lignitos" podría interpretarse como la respuesta de la cuenca de recepción del abanico a la súbita deforestación producida tras el paleoincendio.

### Conclusiones

El análisis de la materia orgánica de la muestra CBS-1 ha revelado un elevado porcentaje de carbono orgánico en relación al hidrógeno y una predominancia de

cadena de  $n$ -alcanos con un número par de átomos de carbono. Estos resultados indican madurez y, junto con el bajo valor del índice TTI, la ausencia de polen y esporas y la presencia de restos carbonizados de plantas ha permitido documentar el primer incendio en tiempos cenozoicos del área mediterránea que, durante el Plioceno terminal (2 Ma), deforestó buena parte de la Sierra de Segura, cuenca de recepción de un abanico aluvial (abanico aluvial de Laneros) que alimentaba la zona lacustre cercana a la localidad de Cortes de Baza. Se está finalizando el análisis paleoantracológico de los restos vegetales para verificar esta hipótesis.

### Agradecimientos

El Laboratorio de Estadigrafía Biomolecular ha sido financiado por la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos. El estudio ha estado subvencionado por el proyecto EQUIP (FI4W/CT96/0031) de la Unión Europea y el proyecto Paleoclima (703381) financiado por el Consejo de Seguridad Nuclear y la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos.

### Referencias

- Bray, E.E. y Evans, E.D. (1961): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22: 2-15.
- Hedges, J.I. y Prahl, F.G. (1993): En *Organic Geochemistry. Principles and Applications* (Engel, M.H. y Macko, S.A., Eds.). Plenum Press, New York, 237-253.
- Hunt J.M. (1977): *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Co., San Francisco, 617 p.
- Instituto Geológico y Minero de España (1988): *Exploración de lignitos en la cuencas terciarias del ámbito bético*. I.G.M.E., Madrid (inédito), 320 p.
- Killops, S.D. y Killops, V.J. (1993): *An introduction to organic geochemistry*. Longman, John Wiley & Sons, New York, 265 p.
- Lopatin, N.V. (1971): *Izvestiya Akademii Nauk URSS, Seriya Geologicheskaya*, 3: 95-196.
- Ortiz, J.E. (2000). Tesis Universidad Politécnica de Madrid, 563 pp.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Julià, R., Delgado, A., Llamas, F.J., Soler, V. y Delgado, J. (2004). *Quat. Sci. Rev.*, 23(5-6): 717-730.
- Pocock, S.A.J. (1982): *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Short Course*, 7: 13-131.
- Talbot, M.R. y Johannessen, T. (1992): *Earth Planet. Sci. Letters*, 110: 23-37.
- Tissot, B.P., Welte, D.H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer, Berlin.
- Tissot, B., Espitalié, J., Deroo, G., Tempere, C. y Jonathan, D. (1974). En *Advances in Organic Geochemistry* (Tissot, B. y Bierner, F., Eds.). Editions Technip, Paris, 315-334.
- Torres, T., Ortiz, J.E., Alcalde, C., Badal, E., Castroviejo, R., Cobo, R., Chacón, E., Delgado A., Demoustier, A., Fernández-Gianotti, J., Figueiral, I., García-Amorena, I., García-Martínez, M.J., Llamas, J.F., Julià, R.; Postigo, J.M., Rubiales, J.M., Reyes, E., Sopherd, T., Soler, V. y Valle, M. (2003): *Evolución paleoambiental de la mitad sur de la Península Ibérica. Aplicación a la evaluación del comportamiento de los repositorios de residuos radiactivos*. ENRESA, publicación técnica 04, Madrid, 173 p.
- Torres, T., Ortiz, J.E., Soler, V., Reyes, E., Delgado, A., Valle, M., Llamas, J.F., Cobo, R., Julià, R., Badal, E., García de la Morena, M.A., García-Martínez, M.J., Fernández-Gianotti, J., Calvo, J.P. y Cortés, A. (en prensa): En *Libro Homenaje a Kerry Kelts* (Valero-Garcés, B., Ed.). CSIC.
- Viseras, C. y Fernández, J. (1992): *J. Geol. Soc., London*, 149, 1021-1029.