

Costa Guipuzcoana: El «Flysch». Análisis orgánico y caracterización mineralógica de los sedimentos.

Guipuzcoan coast: The «Flysch». Organic analyses and mineralogic characterization of sediments.

V. San Nacienceno Fernández y C. Dorronsoro Urrutia

Departamento de Química Aplicada. Facultad de C. Químicas, UPV/EHU, Paseo Manuel Lardizábal nº 3, 20018 San Sebastián. vsannacienceno001@ehu.es, carmen.dorronsoro@ehu.es

ABSTRACT

The purpose of this article is to study the geochemical composition of the Guipuzcoa's coast's organic matter present in sediments. More over, it exposes the gaschromatography and mineralogic analyses of nine sediments' samples collected between Hondarribia and Deba's beaches during a whole year.

Key words: *Guipuzcoan coast, Flysch, gas chromatogram, mineralogic analyses, organic matter, Pristane, Phytane*

*Geogaceta, 41 (2007), 195-198
ISSN: 0213683X*

Introducción

La costa guipuzcoana, es especialmente rica en rasgos y puntos de interés geológico. Los rasgos de interés geomorfológicos se encuentran fundamentalmente en el litoral que ofrece también magníficos ejemplos de rasgos de interés estratigráfico relativos específicamente a las características sedimentarias de depósitos de origen turbidíticos cuya importancia rebasa el ámbito nacional (Fig.1).

Además, la costa guipuzcoana presenta, lógicamente, una marcada influencia marítima en su clima, que condiciona la presencia de precipitaciones suficientes a lo largo de todo el año en forma de lluvia que amortigua los cambios de T^a.

Este ambiente costero, de clima húmedo y más o menos templado, esta formado por una franja de territorio que ocupa la zona septentrional de Guipúzcoa.

En este artículo, que tiene como finalidad el estudio geoquímico del estado actual de la materia orgánica presente en los sedimentos de la costa guipuzcoana, se exponen los análisis por cromatografía de gases y análisis mineralógico de nueve muestras, de sedimentos, recogidas entre Hondarribia y Deba en distintas épocas del año (Fig.2).

Hay que tener en cuenta, que la composición de los sedimentos marinos, se encuentra determinada por el efecto conjunto de numerosos procesos físicos, químicos y biológicos. Este efecto es particularmente importante en las áreas

costeras donde la composición sedimentaria esta fuertemente influenciada por los procesos que ocurren en las zonas de intercambio entre las aguas fluviales y marítimas. Las corrientes, mareas y oleajes controlan la distribución de los materiales, sin olvidar factores como la mineralogía de las partículas y los procesos biológicos que influyen en ella.

Los sedimentos representan un material imprescindible para la investigación de los contaminantes en los medios costeros.

Este artículo, se ha centrado en la determinación de componentes orgánicos, que pueden ser utilizados como indicadores de los aportes contaminantes. Los compuestos orgánicos analizados en la materia orgánica soluble de los sedimentos son los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos. (Alzaga *et al.*, 2004; Hsieh *et al.*, 2000)

Situación geológica

Geológicamente, la zona estudiada forma parte de la Cuenca Vasco-Cantábrica, predominando los materiales cretácicos y terciarios que se disponen según direcciones generales WNW-ESE (Fig.2). En Guipúzcoa han actuado dos fases orogénicas: la hercínica que afectó a los materiales paleozoicos, y la alpina que afectó a la generalidad del territorio con una serie de pliegues, fallas, fracturas y diapiros. Los materiales que afloran en este tramo costero se formaron entre el



Fig. 1.- El Flysch de Zumaia.

Fig. 1.- Zumaia's Flysch

período Cretácico inferior (130 millones de años) y el comienzo de la Era Terciaria (65-70 millones de años).

Análisis y resultados

Mineralogía

La determinación de la composición mineralógica se realizó mediante difracción de rayos X. Las muestras se molieron previamente en un molino de aros, modelo T-250. El difractómetro utilizado fue un Philips 1710, ADP, la radiación utilizada la Ka de Cobre con $\lambda = 1.5405\text{Å}$ filtrada con Ni_q.

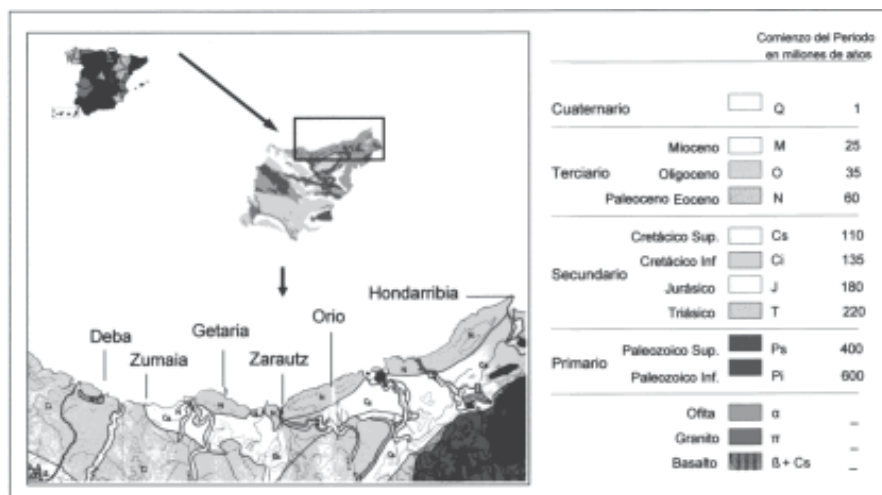


Fig. 2.- Localización de las zonas muestreadas sobre el mapa geológico de la costa guipuzcoana. (modificado de Torres y Viera,1983)

Fig. 2.- Location of the sampled zones on the geologic map of the Guipuzcoan coast. (modification of Torres and Viera, 1983).

Las condiciones de medida fueron: $2\theta = 2^\circ-65^\circ$, $\text{step} = 0.020$ y el tiempo de integración = 0.4.

Los difractogramas obtenidos reflejaron la presencia de Cuarzo y Calcita como minerales más abundantes y feldespatos y pirita, como minerales accesorios (Fig. 3).

Análisis orgánico

La técnica analítica empleada para la extracción de la materia orgánica de los sedimentos ha sido la Extracción con Soxhlet. Esta técnica es utilizada para la determinación de distintos componentes de la materia orgánica, productos derivados de la agricultura, industria o contenidos en muestras ambientales, de ahí que sea una de las técnicas más difundidas.

La extracción por solvente pertenece a los procesos de separación SÓLIDO - LÍQUIDO: Extracción en fase sólida. En este caso, se trabajó con aproximadamente 80 g por muestra usando una mezcla de disolventes (Diclorometano / Metanol (160 : 90 ml)), para cuantificar la fracción extraíble de la materia orgánica, es decir; el bitumen. Se trabajó durante 48 horas para completar la extracción.

Una vez obtenido el bitumen, se llevó a cabo el fraccionamiento de la materia orgánica. Dichas fracciones se analizaron mediante cromatografía de gases, técnica de separación de los distintos componentes a partir de una mezcla gaseosa.

El cromatógrafo utilizado fue un Agilent Technologies 6890N equipado con un detector de ionización de llama (FID).

Las condiciones de trabajo fueron:

- Columna capilar: HP-5 (5% Fenil Metil Siloxano) de 30 m de longitud,

diámetro interno de 320 μm y espesor de película de 0.25 μm .

- Inyector: modo de inyección splitless, $T^a = 350^\circ\text{C}$.
- Horno: T^a inicial = 70 $^\circ\text{C}$, rampa 1= 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 150 $^\circ\text{C}$, rampa 2 = 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 320 $^\circ\text{C}$ y mantener en esa T^a durante 30 minutos.
- Detector: $T^a = 325^\circ\text{C}$

Para la identificación y cuantificación se usó un patrón externo de n-alcanos, de 35 componentes (C_8-C_{40}), para la fracción alifática y un patrón de 16 componentes (PAHs) para la fracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Los cromatogramas obtenidos para cada una de las muestras, se caracterizan por tener una distribución de picos resueltos de n-alcanos entre $C_{13}-C_{38}$, que emergen en una envolvente denominada U.C.M. constituida por una mezcla de compuestos, principalmente cicloparafinas y compuestos ramificados de imposible resolución cromatográfica, relacionada con un aporte de origen petrogénico y cierto aporte antropogénico (Fig.4).

El estudio de los perfiles cromatográficos obtenidos, permite realizar una caracterización definitiva de la

materia orgánica presente en las muestras.

En estas condiciones, se puede decir que casi todos los sedimentos presentan un perfil bimodal con un máximo entre los hidrocarburos de bajo peso molecular (C_{17}) y otro entre los hidrocarburos de peso molecular superior ($C_{29}-C_{31}$).

En la tabla I se pueden observar los distintos parámetros cromatográficos de la fracción de saturados.

Con respecto al $ICP_{\text{terrestre}}$ podemos decir que valores superiores a 3 son indicativos de contribución de plantas superiores y se habla entonces de una materia orgánica de tipo continental, mientras que valores inferiores indican presencia de fitoplancton y por tanto indican un origen marino.

El parámetro que refleja este origen es el ICP_{marino} . Si este parámetro presenta valores entre 3 – 4 tendremos un aporte marino predominante.

La determinación conjunta de ambos aportes, queda reflejada en el parámetro ICP_{total} , que recoge la distribución de todos los n-alcanos, desde $C_{14}-C_{40}$.

Con todo esto, se puede confirmar la existencia de dos orígenes naturales para la materia orgánica de los sedimentos estudiados; uno terrestre (plantas superiores) y otro marino (fitoplancton, algas marinas, zooplancton).

Pero aparte de los aportes naturales mencionados, los hidrocarburos alifáticos (n-alcanos) pueden provenir de fuentes antropogénicas, principalmente del petróleo y sus derivados. Por lo tanto, cuando el ICP_{total} presenta un valor mayor de 1, se dice que el aporte es natural, mientras que cuando presenta valores próximos a la unidad, se dice que el origen o aporte es contaminante petrogénico o que la actividad bacteriana es importante, ya que en ambos casos el ICP_{total} es aproximadamente 1. Como puede verse en la tabla I el caso de Zumaia, Getaria...

En el caso de Hondarribia, tanto en la playa como en las rocas o en el caso de Orio (Junio), este parámetro es relativamente superior a 1, lo que indica ciertos

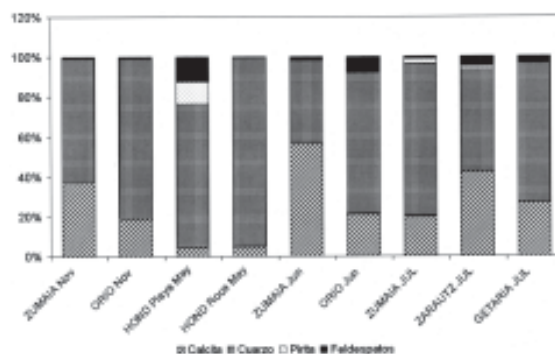


Fig. 3.- Interpretación semi-cuantitativa de los difractogramas de rayos X. (Nov: Noviembre, May: Mayo, Jun: Junio , Jul: Julio, p: playa, r: rocas zona abierta al mar)

Fig. 3.- Semiquantitative interpretation of X-ray diffractograms. (Nov: November, May: May, Jun: June, Jul: July, p: beach, r: rocks zone opened to the sea)

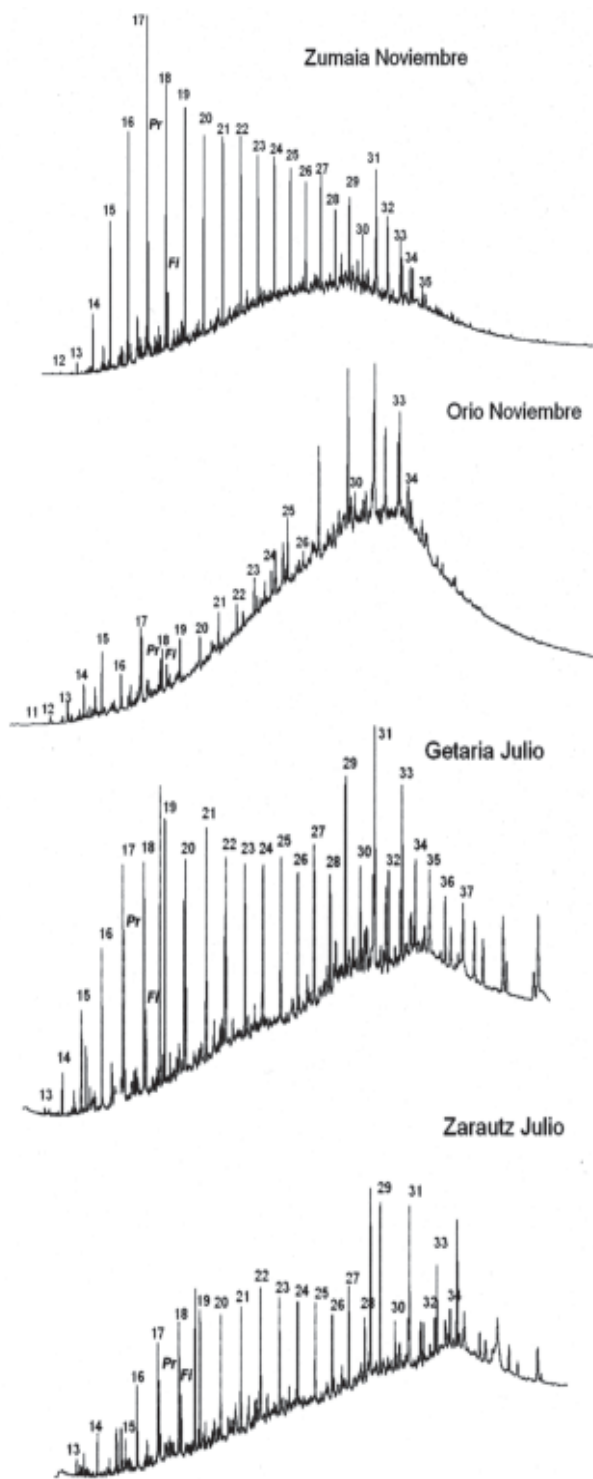


Fig. 4.-Cromatogramas de n-alcanos correspondientes a: Zumaia Noviembre, Orio Noviembre, Getaria Julio y Zarautz Julio. (La numeración corresponde al número de carbono de la cadena, Pr: Pristano, Fi: Fitano).

Fig. 4.- Chromatograms of n-alkanes obtained from Zumaia November; Orio November, Getaria July and Zarautz July. (The numeration belongs to the number of carbon atoms from the hydrocarbon chain, Pr: Pristane, Fi: Phytane).

aportes naturales, pero es característico de medios contaminados por vertidos de petróleo. El valor más elevado y muy superior al resto corresponde a Hondarrabia rocas, donde la contribución terrestre es muy elevada.

Pero además de este balance global de la serie de n-alcanos, existen otros parámetros que pueden ayudar a la caracterización de los perfiles cromatográficos.

Junto con los hidrocarburos saturados resueltos, aparecen en los

cromatogramas, dos isoprenoides: Pristano (Pr) y Fitano (Fi), presentes en todos los sedimentos, asociados a los C_{17} y C_{18} .

La relación entre ambos compuestos (Pr/Fi) y las relaciones de éstos con hidrocarburos saturados correspondientes (Pr/ C_{17} y Fi/ C_{18}), se utilizan como marcadores moleculares de origen (Philp R.P., 1985). En cuanto a la relación Pr/Fi, diremos que valores superiores a 1 (Tabla I) indican ambientes no contaminados y naturales.

Por otro lado, las relaciones Pr/ C_{17} y Fi/ C_{18} reflejan el grado de madurez o alteración biológica sufrida por la materia orgánica. De esta forma, si la relación es mayor a 1 tendremos materia orgánica muy madura y si es menor a 1 materia orgánica poco madura. En la mayoría de los sedimentos estudiados, Tabla I, puede verse que la relación Pr / Fi es superior a la unidad, lo que indicaría un ambiente no contaminado y natural. Además de un ambiente óxico.

En cuanto a las relaciones Pr/ C_{17} y Fi/ C_{18} , se observa que en todos los casos los valores son menores a la unidad, lo que indica que son muestras con materia orgánica poco madura.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), son sustancias constituidas fundamentalmente por átomos de hidrogeno y carbono, que contienen dos o mas anillos aromáticos de seis carbonos, la mayoría contienen anillos de benceno fusionados. Estos hidrocarburos constituyen una familia ampliamente distribuida en el medio ambiente (Villar, 2004).

El interés en estudiar estos compuestos, radica fundamentalmente, en las propiedades carcinógenas, mutágenas y teratógenas que poseen algunos de sus miembros (IARC: internacional Agency for research of cáncer, 1983). Por lo que son considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia Norteamericana de Protección del Medio ambiente (US EPA y UE).

El estudio y la caracterización de los PAHs, es de gran interés desde el punto de vista de la salud pública. Hay que tener en cuenta que estos hidrocarburos representan una importante fuente de contaminación en el medio marino.

Bieri *et al.*, (1986) y Mille *et al.*, (1983) proponen posibles fuentes de hidrocarburos en el medio natural, deposición directa del petróleo (lavado de tanques, efluentes de refinéras, desechos de lubricantes y otros aceites...), combustión siendo a menudo una fuente importante de hidrocarburos, puede ser tanto natural (incendios forestales, combustión de plantas...) como antropogénica, de esta forma se obtienen PAHs como: Benzo (g,h,i) Fluoranteno, Criseno, Benzo (b,j,k) Fluoranteno, Benzo (e) Pireno, Benzo (a) Pireno, Indeno (1,2,3-cd) Pireno, Fluoranteno, Benzo (g,h,i) Perileno, Benzo (a) Antraceno, Diagénesis temprana en sedimentos recientes o Biosíntesis directa de microbios y plantas.

Los resultados obtenidos para las muestras estudiadas, quedan reflejados en la Tabla.II.

MUESTRAS	Zumaia Nov	Orio Nov	Hondarribia p May	Hondarribia r May	Zumaia Jun	Orio Jun	Zumaia Jul	Zarautz Jul	Getaria Jul
ICP total	0.87	1.25	1.46	2.8	1.24	2.17	1.07	1.39	1.14
ICPterrestre	0.69	1.12	3.09	3.71	1.21	4.46	0.9	2	1.07
ICPmarino	0.94	1.5	0.98	1.89	1.26	1.07	1.13	1.07	1.19
Pr/Fi	2.01	1.35	1.06	3.34	2	2.42	2.45	1.38	2.12
Pr/C17	0.33	0.88	0.36	0.06	0.28	0.88	0.49	0.68	0.72
Fi/C18	0.22	1.22	0.38	0.35	0.22	0.31	0.23	0.45	0.35
Cn-máx.	17	17,31,33	17,29,31	17,29,31	17	31	23,24	29,31	19,31
HCs (ng/g)	480.35	8234	175.92	664.421	86.73	255.06	372.04	41.71	65.95

Tabla I.- Parámetros de caracterización. Hidrocarburos totales alifáticos y aromáticos. (Pr: Pristano, Fi: Fitano, HCs: hidrocarburos alifáticos totales, Nov: Noviembre, May: Mayo, Jun: Junio, Jul: Julio, p: playa, r: rocas zona abierta al mar)

Table I.- Characterization parameters. Aliphatic and aromatic total hydrocarbons. (Pr: Pristane, Fi: Phytane, HCs: total aliphatic hydrocarbons, Nov: November, May: May, Jun: June, Jul: July, p: beach, r: rocks zone opened to the sea)

PAHS (ng/g)	Zumaia Nov	Orio Nov	Hondarribia P May	Hondarribia R May	Zumaia Jun	Orio Jun	Zumaia Jul	Zarautz Jul	Getaria Jul
Naftaleno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acenaftileno	0.26	0.86	0.00	1.43	0.00	1.39	0.00	0.00	0.50
Acenafteno	0.59	0.41	0.41	31.73	1.04	0.70	0.00	0.00	0.00
Fluoreno	0.82	291.47	0.00	6075.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fenantreno	0.37	32.87	0.00	601.88	1.63	0.74	0.83	3.52	0.00
Antraceno	2.57	0.73	0.00	261.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.69
Fluoranteno	0.22	7.23	0.60	65.03	0.39	0.41	0.00	0.00	1.46
Pireno	4.03	109.96	0.58	84.41	2.89	1.77	57.71	4.52	0.00
Benzo (a) antraceno	6.64	2.39	0.00	4.00	0.00	0.74	0.00	0.00	3.26
Criseno	6.75	4.66	0.75	40.09	0.00	0.79	0.00	0.00	3.99
Benzo (b) fluoranteno	6.58	7.66	0.00	4.12	0.00	2.27	0.00	0.00	8.27
Benzo (k) fluoranteno	3.48	8.80	0.00	26.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo (a) pireno	4.56	7.53	0.00	0.00	0.00	1.24	0.00	0.00	0.00
Indeno(1,2,3-cd) pireno	3.50	7.10	0.00	31.68	0.00	1.93	0.00	0.00	2.59
Dibenzo (a,h) antraceno	1.80	2.10	0.00	19.84	0.39	0.74	0.00	0.00	0.00
Benzo (g,h,i) perileno	6.16	65.32	1.48	20.64	0.00	3.02	0.00	0.00	2.35
PAHS totales (ng/g)	48.33	549.10	3.83	7268.98	6.35	15.74	58.54	8.04	23.12

Tabla II.- Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en ng/g de muestra. (Nov: Noviembre, May: Mayo, Jun: Junio, Jul: Julio, p: playa, r: rocas zona abierta al mar)

Table II.- Polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in ng/g sample. (Nov: November, May: May, Jun: June, Jul: July, p: beach, r: rocks zone opened to the sea)

Conclusiones.

La materia orgánica perteneciente a los sedimentos analizados, tiene dos orígenes bien definidos: uno marino y otro terrestre, como es el caso de Zarautz y Getaria. Hay otras playas, Zumaia, con un marcado origen marino o el caso de la playa de Orio donde se observa claramente una contaminación de origen antropogénico.

En cuanto a los hidrocarburos aromáticos podemos destacar que las elevadas concentraciones de los distintos hidrocarburos detectados se encuentran entre los clasificados como no cancerígenos para el ser humano a excepción de la muestra denominada Hondarribia rocas (recogida en una zona abierta al mar) con la presencia del Benzo (k) fluoranteno e Indeno (1,2,3-cd) pireno

Por último destacar, existen diferencias importantes de PAHs según la época del año de muestreo.

Agradecimientos.

El primer autor fue beneficiario de una beca de colaboración concedida por la Excma. Diputación Foral de Guipúzcoa. N^o proyecto: 10/050.

Referencias.

- Alzaga, R., Montuori, P., Ortiz, L., Bayona, J.M. y Albaigés, J. (2004). *Journal of Chromatography*, 1025 (1), 133-138.
- Bieri, R. H., Hein, C.S., Huggett, R.J., Shou, P.M., Slone, H.D., Smith, C.L. y Su, C.W (1986). *J. Environ Anal.*

Chem. 26, 97-113.

- Engel, M.H. y Macko, S.A. (1993). *Organic Geochemistry*, 397-414.
- Hsieh, M., Philp, R.P. y Del Rio, J. C. (2000). *Organic Geochemistry* 31(12), 1581-1588.
- Mille, G., Chen, J. Y., Dou, J. M. (1983). *Environment and toxicol. Chem.* 5, 253-262.
- Philp, R.P. (1985). *Fossil Fuel Biomarkers, Applications and Spectra*. Elsevier. 294p.
- Torres, J.A. y Viera, L.I. (1983) *Mapa geológico de Euzkalerria*. Sociedad de Ciencias Aranzadi.
- Villar, M.P. (2004). *Determinación y distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el tratamiento de lodos EDARs*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla. 374p.