

Caracterización geoquímica de la materia orgánica en sedimentos. Discusión sobre la cuantificación del BC

L. Sánchez García, J.R. de Andrés Alonso y J.A. Martín Rubí

Instituto Geológico y Minero de España. c/ La Calera, 1. 28760 Tres Cantos
E-mails: l.sanchez@igme.es - jr.deandres@igme.es - ja.martin@igme.es

RESUMEN

La Geoquímica Orgánica ofrece valiosas herramientas de aproximación (*proxies*), que permiten hacer reconstrucciones paleoambientales y paleoclimáticas de ambientes marinos y continentales (Meyers *et al.*, 1997). En este trabajo se han estudiado las distintas fracciones de materia orgánica, extraídas secuencialmente de quince muestras de sedimentos marinos (lípidos; ácidos húmicos, AH; *black carbon*, BC), por medio del análisis de diferentes indicadores elementales (C_{org} , C/N, metales pesados), isotópicos ($\delta^{13}C$) y moleculares (lípidos, AH, BC). Estos análisis, conjuntamente con el estudio de parámetros físico-químicos de las muestras (pH, granulometría, densidad, etc), permiten caracterizar el área geográfica desde un punto de vista geoquímico y ambiental. La pirólisis-GC/MS de los AH y la aplicación de dos metodologías de estimación del BC aportan valiosa información acerca de la fracción más refractaria de la materia orgánica de los sedimentos.

Palabras clave: ácidos húmicos, *black carbon*, indicadores, materia orgánica sedimentaria, paleoclima, reconstrucción paleoambiental

Geochemical characterization of sedimentary organic matter. Black Carbon isolation discussion

ABSTRACT

Organic Geochemistry provides a variety of proxies that can be used to reconstruct records of marine and continental paleoenvironments and paleoclimates (Meyers et al., 1997). In this paper, different fractions of organic matter, sequentially extracted from fifteen marine sediments (lipids; humic acids, HA; black carbon, BC), have been studied by means of elemental (C_{org} , C/N, heavy metals), isotopic ($\delta^{13}C$) and molecular indicators (lipids, AH, BC). These analyses, along with physical-chemical study of the samples (pH, granulometry, density, etc.), allow to characterize the studied area from a geochemical and environmental point of view. Pyrolysis-GC/MS of HA and application of two different BC-estimation methodologies provide interesting information about the most refractory organic matter fraction in the sediments.

Key words: black carbon, humic acids, paleoclimate, paleoenvironmental reconstruction, proxies, sedimentary organic matter

Introducción

La materia orgánica sedimentaria (MOS) proporciona variedad de indicadores que pueden utilizarse como registros de paleoambientes y paleoclimas marinos y continentales (Meyers *et al.*, 1997). Entre los indicadores orgánicos de mayor interés se encuentran los geolípidos (fracción soluble en disolventes orgánicos) y las geomacromoléculas (material polimérico formado por sustancias húmicas y kerógeno, BC entre ellos). Del aislamiento y estudio secuencial de los distintos componentes de la MOS, se obtiene valiosa información acerca del ambiente de deposi-

ción y de las condiciones de enterramiento del material, a través del uso de indicadores elementales, isotópicos y moleculares.

BC es el término genérico utilizado para definir el residuo carbonoso altamente condensado procedente de la combustión incompleta de vegetación y combustibles fósiles (Goldberg, 1985), que juega un papel importante en el proceso de cambio climático. Su extensa producción y relativa resistencia a la degradación hacen que este material se encuentre ampliamente distribuido en el medio ambiente (atmósfera, hielos, suelos, sedimentos) y que se constituya como herramienta fundamental de reconstrucción paleo-

ambiental, al contribuir de forma importante a la materia orgánica oceánica mediante su enterramiento en sedimentos marinos (Kuhlbusch, 1998), acumulando gran cantidad de partículas biomarcadoras en buen estado de conservación.

La complejidad estructural de la matriz orgánica ha supuesto el desarrollo de una variada metodología de determinación, acompañada de diversos valores que hacen difícil calcular la proporción de material orgánico refractario (BC) en los balances de carbono total en sedimentos (Goldberg, 1985).

El BC existe como un amplio espectro de compuestos, con distintas propiedades fisicoquímicas y medios de dispersión en la naturaleza, que incluye desde material parcialmente carbonizado (CBC: *char* y *charcoal*) hasta partículas altamente condensadas (GBC: *soot* y grafitos), sin que haya acuerdo general en los límites y definiciones de los distintos compuestos (Schmidt *et al.*, 2001).

Objetivos

En esta comunicación se hace una reconstrucción del ambiente de deposición y enterramiento de los sedimentos marinos del área de estudio, por medio de su caracterización geoquímica a través de indicadores elementales, isotópicos y moleculares. Los objetivos principales son: (1) Caracterizar los sedimentos desde un punto de vista físico-químico global, (2) Aislar secuencialmente las distintas fracciones orgánicas para su análisis individualizado (lípidos, AH, BC), (3) Cuantificar la fracción orgánica refractaria (BC), (4) Establecer conclusiones acerca del paleoambiente de sedimentación.

Metodología

Se recogieron muestras de sedimentos marinos de entre 13-66 m de profundidad, de la plataforma continental interna del litoral suratlántico español, del área comprendida entre las desembocaduras de los ríos Guediza y Tinto-Odiel (Figura 1), en forma de masa indiferenciada de los 20 primeros centímetros del fondo, por medio de una draga Shipek.

La caracterización físico-química se llevó a cabo a partir del estudio de los siguientes parámetros: pH y densidad relativa; contenido de metales pesados, mediante ICP-OES; contenido total de azufre (TS), nitrógeno (TN) y carbono (TC), así como las fracciones orgánica (TOC) e inorgánica (TIC) del carbono, por análisis elemental; huella isotópica del carbono

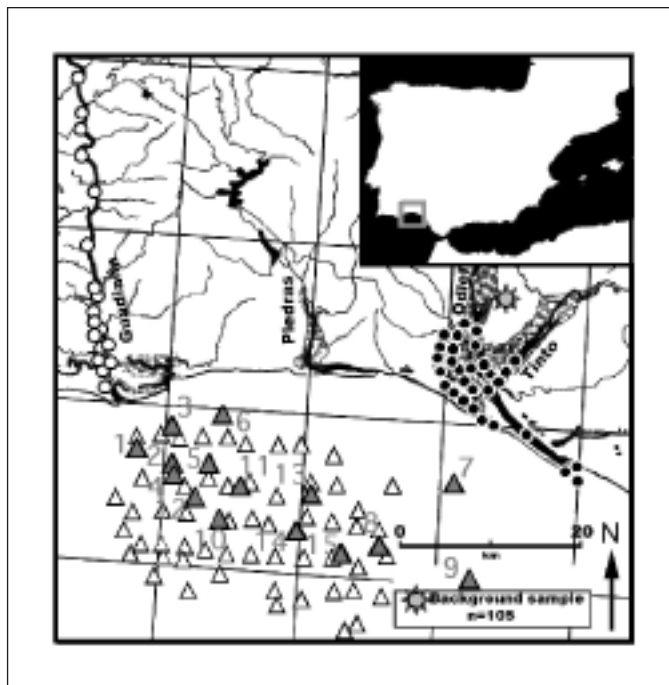


Fig. 1. Mapa de situación de las muestras. Los triángulos rellenos representan los 15 puntos de recogida de sedimentos
Fig. 1. Samples location map. Filled triangles represent 15 sampled sediments sites

($\delta^{13}\text{C}$), por medio del análisis elemental asociado a espectrometría de masas de la relación isotópica (EA-IRMS); y contenido de materia orgánica oxidable (MO), según el método de Walkley y Black (1934).

La caracterización de la fracción orgánica se realizó a través del aislamiento previo y secuencial de cada uno de sus componentes. En primer lugar, se aislaron los lípidos por extracción a reflujo con disolventes orgánicos (diclorometano-metanol), para su análisis semicuantitativo. A continuación se extrajeron las sustancias húmicas por disolución en medio alcalino, separando los ácidos húmicos (AH) de los fúlvicos (FA), por precipitación en medio ácido. Se purificaron los primeros por diálisis frente a agua destilada y se estudiaron cualitativa y semicuantitativamente, mediante pirólisis (*flash combustion*)-GC/MS. Por último, se aisló la fracción más refractaria (BC), para cuantificarla como residuo orgánico final.

Para ello, se aplicó un pretratamiento químico a las muestras, con el fin de eliminar la fracción mineral y el material orgánico lábil (proteínas y carbohidratos), para evitar la formación de artefactos. Para estimar el residuo final (BC), se aplicaron dos metodologías distintas de oxidación: una por vía seca y otra por vía húmeda, ambas llevadas a cabo tanto

sobre los sedimentos originales (SED), como sobre los sedimentos sin lípidos ni sustancias húmicas (HUM). El proceso por vía seca se realizó sobre todas las muestras (SED y HUM), oxidando en un horno-mufla, a 375°C, durante 24 h (Gélinas *et al.*, 2001) y se estimó el contenido de BC, por análisis elemental, en forma del TOC del residuo final. El proceso por vía húmeda sólo se aplicó a ocho muestras: 3 SED y 5 HUM, mediante digestión con HNO₃ y H₂O₂, en horno microondas, a 180°C, durante 3 h. En este caso, se cuantificó el BC de forma indirecta, a través del análisis GC/MS de los productos de digestión generados (ácidos bencenopolicarboxílicos, BPCA), considerados como marcadores moleculares del BC (Glaser *et al.*, 1998).

Resultados y discusión

Como se puede observar en la Tabla 1, los sedimentos se caracterizan por ser muestras de tipo neutro o ligeramente alcalino (pH=7.44-8.24) y densidad homogénea en torno a 2.6 g/cm³. El contenido de TOC oscila entre 0.50 y 1.54%, que está en el rango típico de muestras de sedimentos marinos pobres en C_{org}. Los valores de la relación atómica C/N (6.2-15.9) y de

la huella isotópica δ¹³C (-22,6‰ / -25,9‰) indican un origen predominantemente marino del material, tal y como puede observarse en la Figura 2, con la excepción del punto 11 (C/N=25.7), que presenta cierta influencia terrestre como consecuencia de la proximidad a la desembocadura de los ríos.

Por otro lado, la mayor contribución de componentes de tipo hidrotermal (Fe), respecto a los de tipo detrítico (Al y Ti), confieren a los sedimentos un mayor carácter hidrotermal (Tabla 2), combinado con el aporte adicional de Fe por parte de los ríos, cuyas aguas van cargadas de dicho metal, como consecuencia del lavado de la Faja Pirítica camino de sus desembocaduras, y de la intensa actividad minera por parte del Tinto y del Odiel.

La acumulación de elementos metálicos sensibles a la oxidación (V, Cr, Ni, Cu, Zn), con valores totales en torno a 464 ppm (Tabla 2), así como la presencia de restos piríticos autigénicos, en forma de pequeños cristales de caras angulosas, sin restos de alteración, y el relativamente alto contenido de lípidos totales (1.9-24.4% TOC) (Tabla 3), hace pensar en un ambiente sedimentario reductor, en el que el rápido enterramiento del material, junto con el tipo de estructura del mismo (franco-arcillosa), habrían dificultado la percolación de oxígeno y sulfatos del agua marina,

| Muestra | Prof m | Dist-costa Km | Densidad (g/cc) | pH | TOC (%) | TIC (%) | TN (%) | TS (%) | OM (%) | C/N | δ ¹³ C (‰) |
|----------|--------|---------------|-----------------|------|---------|---------|--------|--------|--------|------|-----------------------|
| 1 | 13 | 6,9 | 2,76 | 7,55 | 1,01 | 0,81 | 0,12 | 0,16 | 2,79 | 9,8 | -25,9 |
| 2 | 16 | 6,7 | 2,35 | 7,72 | 0,77 | 0,38 | 0,11 | 0,32 | 2,44 | 8,2 | -25,3 |
| 3 | 12 | 5,0 | 2,62 | 7,82 | 0,84 | 0,56 | 0,14 | 0,20 | 2,19 | 7,0 | -25,5 |
| 4 | 16 | 7,8 | 2,59 | 8,07 | 0,75 | 0,37 | 0,12 | 0,20 | 1,82 | 7,3 | -25,5 |
| 5 | 17 | 6,9 | 2,63 | 7,92 | 0,82 | 0,54 | 0,12 | 0,26 | 2,99 | 8,0 | -25,7 |
| 6 | 15 | 4,2 | 2,70 | 8,24 | 0,50 | 0,47 | 0,08 | 0,18 | 1,18 | 7,3 | -25,1 |
| 7 | 20 | 11,5 | 2,72 | 7,44 | 0,64 | 2,21 | 0,11 | 0,15 | 1,85 | 6,8 | -23,0 |
| 8 | 46 | 20,6 | 2,63 | 7,82 | 0,89 | 2,37 | 0,12 | 0,16 | 1,85 | 8,7 | -22,8 |
| 9 | 53 | 27,5 | 2,53 | 7,75 | 0,64 | 2,91 | 0,11 | 0,09 | 1,61 | 6,8 | -23,0 |
| 10 | 42 | 14,7 | 2,56 | 7,85 | 0,98 | 1,50 | 0,16 | 0,17 | 2,62 | 7,1 | -24,4 |
| 11 | 36 | 11,1 | 2,50 | 7,58 | 1,54 | 1,19 | 0,07 | 0,32 | 3,16 | 25,7 | -24,9 |
| 12 | 27 | 11,7 | 2,50 | 7,61 | 1,50 | 0,43 | 0,11 | 0,21 | 2,59 | 15,9 | * |
| 13 | 22 | 13,9 | 2,74 | 8,03 | 0,72 | 2,61 | 0,10 | 0,12 | 1,24 | 8,4 | -22,6 |
| 14 | 66 | 18,1 | 2,53 | 7,77 | 1,17 | 2,24 | * | 0,13 | 2,02 | * | * |
| 15 | 42 | 21,4 | 2,60 | 7,95 | 0,69 | 2,62 | 0,13 | 0,13 | 1,58 | 6,2 | -22,8 |
| min | | | 2,35 | 7,44 | 0,50 | 0,37 | 0,07 | 0,09 | 1,18 | 6,2 | -25,9 |
| prom | | | 2,60 | 7,81 | 0,90 | 1,41 | 0,11 | 0,19 | 2,13 | 9,5 | -24,3 |
| max | | | 2,76 | 8,24 | 1,54 | 2,91 | 0,16 | 0,32 | 3,16 | 25,7 | -22,6 |
| desv.st. | | | 0,11 | 0,21 | 0,30 | 0,97 | 0,02 | 0,07 | 0,62 | 5,2 | 1,3 |

Tabla 1. Caracterización físico-química de los sedimentos. TOC: carbono orgánico total; TIC: carbono inorgánico total; TN: nitrógeno total; TS: azufre total; OM: materia orgánica; C/N: relación atómica carbono/nitrógeno; δ¹³C: relación isotópica [(¹³C/¹²C)_{muestra} / (¹³C/¹²C)_{PDB}] - 1

Table 1. Physical-chemical sediments characterization. TOC: total organic carbon; TIC: total inorganic carbon; TN: total nitrogen, TS: total sulphur; OM: organic matter; C/N: carbon/nitrogen atomic ratio, δ¹³C: isotopic ratio [(¹³C/¹²C)_{muestra} / (¹³C/¹²C)_{PDB}] - 1

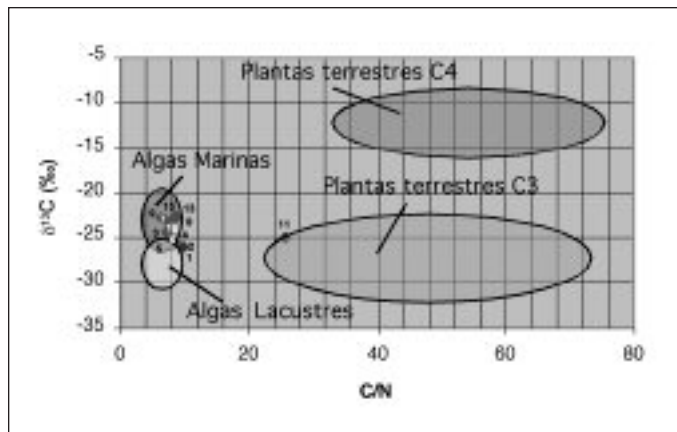


Fig. 2. Identificadores elementales (C/N) e isotópicos ($\delta^{13}C$) del origen de la materia orgánica (datos propios; fuente gráfica: Meyers, 1994)

Fig. 2. Elemental (C/N) and isotopic ($\delta^{13}C$) identifiers of organic matter origin (own data points; graphic source: Meyers, 1994)

| Muestra | Fe/Ti | Al / (Al+Fe+Mn) | V+Cr+Ni+Cu+Zn |
|----------|-------|-----------------|---------------|
| 1 | 9,67 | 0,558 | 298 |
| 2 | 8,82 | 0,643 | 457 |
| 3 | 9,22 | 0,638 | 418 |
| 4 | 7,98 | 0,639 | 393 |
| 5 | 10,13 | 0,639 | 417 |
| 6 | 7,00 | 0,638 | 406 |
| 7 | 11,94 | 0,596 | 769 |
| 8 | 11,11 | 0,600 | 486 |
| 9 | 15,34 | 0,568 | 387 |
| 10 | 14,09 | 0,627 | 553 |
| 11 | 13,62 | 0,629 | 548 |
| 12 | 12,50 | 0,634 | 539 |
| 13 | 20,38 | 0,578 | 450 |
| 14 | 13,77 | 0,630 | 493 |
| 15 | 15,07 | 0,624 | 529 |
| min | 7,00 | 0,558 | 298,00 |
| prom | 12,04 | 0,616 | 463,58 |
| max | 20,38 | 0,643 | 769,00 |
| desv.st. | 3,48 | 0,029 | 108,04 |

Tabla 2. Relación de elementos hidromorfos (Fe/Ti) y detríticos (Al/(Al+Fe+Mn)). Distribución de metales sensibles a las condiciones redox del medio

Table 2. Hydromorphic (Fe/Ti) and detritic(Al/(Al+Fe+Mn)) elements ratios. Distribution of redox-sensitive metals

favoreciendo así las condiciones adecuadas para ralentizar la degradación bioquímica del material orgánico y permitir la acumulación de los elementos citados.

La fracción de AH en los sedimentos (3-50% TOC) es más abundante que la fracción lipídica (2-24%

TOC), probablemente a causa de la mayor resistencia a la degradación de estas sustancias húmicas, dada la alta contribución de estructuras aromáticas en su composición, tales como derivados del benceno, fenol, naftaleno, azuleno y otros hidrocarburos policíclicos aromáticos, que pueden observarse al estudiar los productos de los AH (Figura 3).

Los contenidos de BC (Tabla 3) de los sedimentos obtenidos con el protocolo térmico (2-15% TOC) son similares a los presentados por otros autores en el mismo tipo de muestras (Gélinas *et al.*, 2001; Simpson y Hatcher, 2004). En general, los valores medidos en las muestras de SED son inferiores a los medidos en las de HUM, lo que es esperable al haber eliminado en las HUM la fracción orgánica lábil que no forma parte del BC. Sin embargo, en algunas muestras (2, 3 y 9) la tendencia es la contraria: son los SED los que contienen más BC. Esto plantea la posibilidad de que alguno de los compuestos eliminados previamente en las HUM formara parte del material refractario que contribuye a la estimación del BC, como es el caso de los AH, dada la alta aromaticidad que presentan éstos (Figura 3) y el carácter resistente de este tipo de estructuras.

Las muestras analizadas con las dos metodologías presentan valores de BC inferiores con el método químico, de acuerdo con la afirmación que hacen algunos autores acerca de la distinta especificidad que presentan los distintos protocolos de determinación de BC hacia los diferentes componentes de su espectro. Sabiendo de la mayor especificidad del método térmico hacia la fracción condensada (GBC) (Schmidt *et al.*, 2001; Gélinas *et al.*, 2001), quedaría por confirmar si las medidas del método químico utilizado en este trabajo están más relacionadas con la fracción carbonizada (CBC), o bien este método está infravalorando el contenido total de BC respecto al método térmico.

Conclusiones

A la vista de los resultados, los sedimentos se pueden caracterizar como material franco-arcilloso, de origen predominantemente marino, con cierto componente hidrotermal, con aportaciones adicionales de materiales del lavado de la Faja Pirítica y condiciones de sedimentación reductoras.

La tendencia general indica que el material sedimentario libre de la fracción lábil de la materia orgánica (HUM), es más rico en BC que el sedimento original (SED), tal y como cabría esperar. Los distintos protocolos de estimación del BC parecen estar

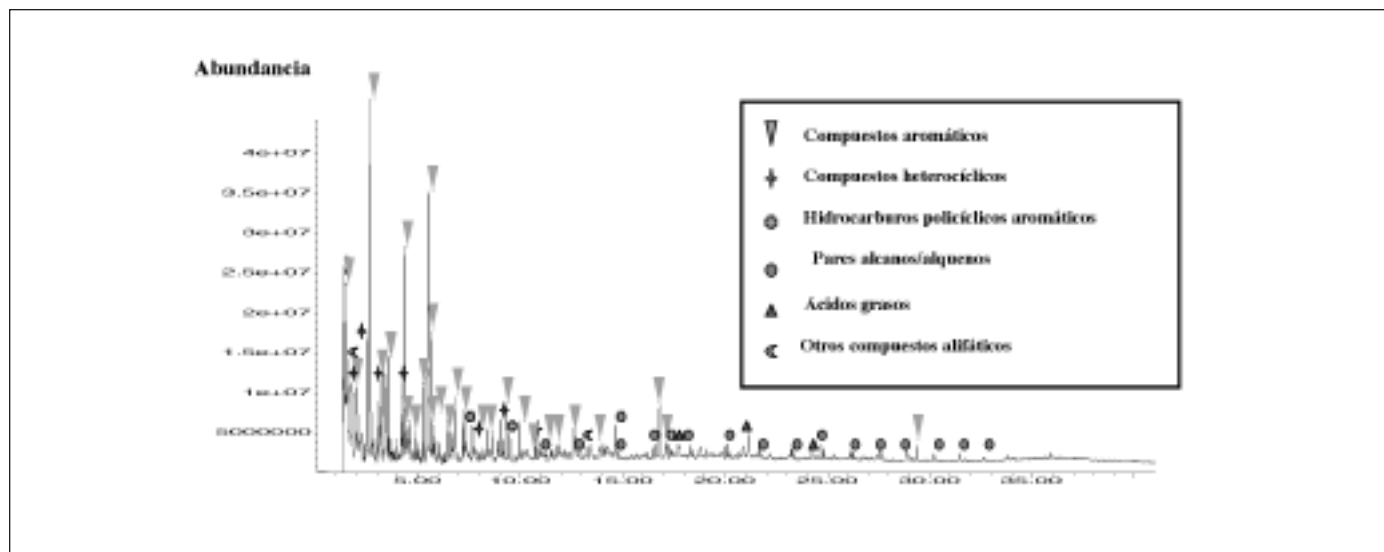


Fig. 3. Productos de Pirólisis-GC/MS de los ácidos húmicos extraídos de la muestra 2
 Fig. 3. *Pyrolysis-GC/MS products of the humic acids extracted from the sample 2*

| Muestra | TOC (%) | Lípidos (%TOC) | AH (%TOC) | BC-HUM (%) | | BC-SED (%) | |
|----------|---------|----------------|-----------|------------|----------|------------|----------|
| | | | | Ox.term. | Ox.quim. | Ox.term. | Ox.quim. |
| 1 | 1,01 | 24,4 | 9,6 | 40,79 | 0,17 | 8,66 | * |
| 2 | 0,77 | 16,8 | 49,9 | 12,03 | 0,04 | 14,59 | * |
| 3 | 0,84 | 9,2 | * | 10,51 | * | 15,41 | * |
| 4 | 0,75 | 10,5 | 3,3 | 13,02 | * | 4,05 | * |
| 5 | 0,82 | 15,2 | 23,2 | 4,00 | * | 0,04 | * |
| 6 | 0,50 | 11,7 | 22,9 | 11,62 | 0,20 | 3,63 | * |
| 7 | 0,64 | 4,2 | 14,2 | 8,20 | * | 3,01 | 0,68 |
| 8 | 0,89 | 3,1 | 13,9 | 9,05 | * | 3,75 | 1,17 |
| 9 | 0,64 | 4,5 | 21,5 | 3,74 | * | 7,21 | * |
| 10 | 0,98 | 8,2 | * | 3,17 | * | 3,54 | * |
| 11 | 1,54 | 3,4 | 18,0 | 6,49 | * | * | 123,42 |
| 12 | 1,50 | 7,8 | 17,9 | 2,03 | * | * | 4,54 |
| 13 | 0,72 | 10,7 | * | * | * | 1,98 | * |
| 14 | 1,17 | 1,9 | 15,8 | * | * | * | 0,02 |
| 15 | 0,69 | 6,1 | 26,0 | * | * | 3,75 | * |
| min | 0,50 | 1,9 | 3,3 | 2,03 | 0,04 | 0,04 | 0,02 |
| prom | 0,90 | 9,2 | 19,7 | 10,39 | 0,14 | 5,80 | 25,97 |
| max | 1,54 | 24,4 | 49,9 | 40,79 | 0,20 | 15,41 | 123,42 |
| desv.st. | 0,30 | 6,1 | 11,4 | 10,29 | 0,08 | 4,83 | 54,51 |

Tabla 3. Caracterización de la fracción orgánica refractaria de los sedimentos. AH: ácidos húmicos (% sedimento); BC-SED: black carbon en sedimentos (% TOC); BC-HUM: black carbon in huminas (% TOC); Ox.term.: método de oxidación vía seca; Ox.quim.: método de oxidación vía húmeda. Los valores sombreados corresponden a aquellas muestras de las que se tienen resultados de Ox.quim. y Ox.term.
 Table 3. *Characterization of sediments refractory organic fraction. AH: humic acids (% sediments); BC-SED: black carbon in sediments (% TOC); BC-HUM: black carbon in humines (% TOC); Ox.term.: dry oxidation method; Ox.quim.: wet oxidation method. The shaded values correspond to samples from which both Ox.quim. and Ox.term data have been produced*

midiendo distintas fracciones del espectro, siendo conveniente un estudio más profundo de especiación de las distintas formas del espectro del BC.

A falta de una caracterización más exhaustiva de los AH, se puede sugerir la participación de las estructuras más refractarias de estos ácidos en la esti-

mación del residuo final del BC, de acuerdo con lo propuesto por Haumaier y Zech (1995).

Referencias

- Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G. y Zech, W. 1998. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic Geochemistry*, 29 (4), 811-819.
- Gélinas, Y., Prentice, K.M., Baldock, J.A. y Hedges, J.I. 2001. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils. *Environmental Science & Technology*, 35, 3519-3525.
- Goldberg, E.D. 1985. Black carbon in the environment, 198 pp. John Wiley, New York.
- Haumaier y Zech, 1995. Black carbon, possible source of highly aromatic components of soil humic acids. *Organic Geochemistry*, 23 (3), 191-196.
- Kuhlbusch, T.A.J. 1998. Black carbon and the carbon cycle. *Science*, 280, 1903-1904.
- Meyers, P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27 (5), 213-250.
- Meyers, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 144, 289-302.
- Schmidt, M.W.I., Skjemstad, J.O., Czimczik, C.I., Glaser, B., Prentice, K.M., Gélinas, Y. y Kuhlbusch, T.A.J. 2001. Comparative analysis of black carbon in soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 (1), 163-167.
- Simpson, M.J. y Hatcher, P.G. 2004. Determination of BC in natural matter by chemical oxidation and solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 35, 923-935.
- Walkey, A. y Black, I.A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, 29-38.

Recibido: diciembre 2005

Aceptado: julio 2006