

ESCOLA UNIVERSITÀRIA POLITÈCNICA DE MANRESA

Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals

**ESTUDI DELS MARCADORS
BIOMARCADORS DE CONQUES
ALTAMENT REDUCTORES**

Autor: Miquel Cabrera Ortega
Director: F. Xavier de las Heras i Cisa

Juny, 1999

1. INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

La matèria orgànica preservada tant en sediments antics com moderns és el resultat de la interacció complexa entre factors oceanogràfics o limnològics i sedimentològics, incloent la productivitat primària en la columna d'aigua, els aportos al·lòctons de matèria orgànica, el flux de partícules al fons del sistema aquàtic, els processos d'oxidació, les relacions d'acumulació de sediments i del tamany de gra del sediment (Caplan i Bustin, 1999).

La formació de fàcies sedimentàries amb abundant matèria orgànica es creu que es veu afavorida per la millor preservació de la matèria orgànica en la columna d'aigua anòxica dels sistemes aquàtics. Aquesta presumpció resulta de la idea acceptada que els sediments i roques sedimentàries riques en carboni orgànic s'acumulen en condicions anòxiques, mentre que els sediments pobres en carboni orgànic ho van fer en aigües riques en oxigen.

L'absència d'oxigen en les aigües fondes dels sistemes aquàtics no permet la presència de la microfauna del bentos, per aquest motiu la matèria orgànica no és metabolitzada, desapareixent la bioturbació del sediment. Així mateix, l'acció dels bacteris sulfato-reductors i metanògens es considera menys eficient en la degradació de la matèria orgànica que els microorganismes aeròbics. No obstant això, la importància dels ambients anòxics s'està qüestionant donat que alguns estudis evidencien que la relació de degradació de la matèria orgànica en ambients deposicionals anòxics és, en realitat, molt semblant a la dels ambients òxics (Meyers, 1997; Caplan i Bustin, 1999). En aquest sentit, s'ha suggerit la possibilitat que existeixin altres oxidants en els sediments naturals, perquè l'oxidació de la matèria orgànica continuï en absència d'oxigen dissolt. S'ha postulat que l'increment dels fluxos de matèria orgànica associada a productivitats elevades poden produir sediments rics en carboni orgànic en columnes d'aigua amb abundant oxigen, per sobrecàrrega de la capacitat oxidativa de l'ambient del bentos. La matèria orgànica que es diposita inicialment és sacrificada per tal de millorar la preservació dels successius aportos de matèria orgànica. Per tant, l'elevat contingut de carboni orgànic (10-30%) en alguns sediments es justificaria per la combinació de diferents factors: (1) una productivitat gran, (2) incrementada per la relació de la matèria orgànica subministrada, (3) la millora de la preservació de la matèria orgànica i (4) l'escassa dilució clàstica.

A més dels efectes diagenètics de la degradació del material primari i la substitució dels components que modifiquen el caràcter de la matèria orgànica, els canvis de la composició poden atribuir-se a l'efecte dispersiu que experimenta durant el transport i l'enfonsament. Generalment, els components diferents de la matèria orgànica s'associen a partícules de tamany diferent. Les partícules s'ordenen per l'efecte dispersiu del moviment de l'aigua, amb el resultat que els sediments que presenten diferent textura generalment contenen matèria orgànica que difereix no només en la concentració, sinó també en la naturalesa de la font. La dispersió de les partícules és un problema afegit en la interpretació de l'origen de la matèria orgànica en els sediments, incorporant informació addicional sobre les condicions paleoambientals del medi deposicional.

Els ambients deposicionals de llacs i oceans presenten nombroses similituds, encara que existeixen importants diferències que afecten la deposició de la matèria orgànica. Aquestes diferències s'atribueixen principalment als contrastos en les dimensions i les edats de les conques lacustres i oceàniques. Les conques lacustres reben proporcionalment més partícules sedimentàries clàstiques d'origen terrestre que les oceàniques. Com a conseqüència d'aquest fet, la relació de sedimentació dels llacs és significativament superior a la dels oceans, i la matèria orgànica queda soterrada més ràpidament. Els nutrients que acompanyen als sediments procedents dels aportos terrestres incrementen la fertilitat i la producció aquàtica de matèria orgànica. La diversitat del bentos lacustre és inferior a la de les àrees marines i la profunditat de bioturbació és menor que en el cas de la fauna marina. Aquesta bioturbació inferior contribueix a minimitzar l'exposició de la matèria orgànica a l'oxidació en els sediments del llac. Per contra, la major turbulència dels llacs poc profunds afavoreix la degradació de la matèria orgànica. La resuspensió de la matèria orgànica deguda a la turbulència pot arribar a ser molt significativa, fins i tot, en llacs de fins a 100 m de profunditat, provocant la reexposició de la matèria orgànica als processos oxidatius.

Finalment, les diferències químiques entre els llacs i els oceans afecten la matèria orgànica en els seus sediments. L'aigua del mar rarament es troba desproveïda d'oxigen dissolt, mentre que la zona més fonda dels llacs es pot transformar en anòxica durant l'estratificació tèrmica de l'estiu. Una altra diferència és que el sulfat dissolt és l'ió més important en l'aigua del mar, en canvi, en la majoria dels llacs acostuma a ser molt minoritari. Conseqüentment, la sulfato-reducció és un aspecte important del retreballament de la matèria orgànica marina i no gaire usual en la matèria orgànica lacustre.

Les diferències associades amb l'edat i a les relacions de sedimentació de les conques oceàniques i lacustres també afecten als registres sedimentaris. Les conques sedimentàries oceàniques modernes són del Juràssic superior, mentre que la majoria dels llacs són de l'Holocè. Per tant, els processos diagenètics lents que arriben a ser importants en les conques oceàniques poden no aparèixer en els sediments lacustres més recents. La relació de sedimentació en les conques marines fondes és d'alguns centímetres cada 1000 anys. En canvi, en els llacs és de l'ordre del metre per cada 1000 anys. Per tant, els registres sedimentaris marins són uns bons indicadors dels canvis paleoambientals regionals o globals de períodes llargs. En canvi, els sediments lacustres són més idonis per a l'estudi dels canvis paleoclimàtics de períodes curts.

Els sediments d'origen lacustre contenen més matèria orgànica que els marins degut a les superiors relacions de productivitat i de sedimentació. El percentatge de carboni orgànic dels sediments lacustres oscil·la entre la unitat i les desenes, mentre que en els sediments marins es troba entre les dècimes i la unitat.

Així mateix, la matèria orgànica dels sediments lacustres acostuma a ser més abundant en aportos terrestres que els sediments marins.

Els sediments marins costaners mostren similituds amb els sediments lacustres, quan s'acumulen en zones poc profundes i poden incorporar importants proporcions de matèria orgànica al·lòctona (Meyers, 1997).

Sulfato-Reducció

En els darrers anys s'han endegat nombrosos estudis de tipus geoquímic, bioquímic i mediambiental, amb l'objectiu d'esbrinar les implicacions del sofre en els sistemes ecològics. El sofre no només és propi dels organismes biològics, on és un element essencial per a la síntesi d'aminoàcids, coenzims i vitamines, sinó que també està associat a aspectes econòmics i mediambientals.

L'augment progressiu de les emissions antropogèniques de compostos sofrats a l'atmosfera, com a conseqüència del consum de combustibles fòssils i l'impacte ambiental d'aquestes, ha contribuït a aprofundir més en l'estudi del cicle atmosfèric del sofre.

El contingut de sofre dels combustibles fòssils oscil·la entre les traces i un 10% en pes. Generalment, la composició del sofre en els petrolis reflecteix la naturalesa de la roca mare on han estat generats. La composició de sofre del querogen de la roca mare pot excedir del 14% en pes ($S_{org}/C = 0.08$; al voltant d'1 àtom de sofre per cada 12 àtoms de carboni). Orr (1986) va proposar la designació de querogen de Tipus II-S, per distingir els querògens rics en sofre ($S_{org}/C > 0.04$; $> 8\%$) dels que no ho són ($S_{org}/C 0.02-0.04$; $4-8\%S$).

La presència del sofre en la matèria orgànica d'origen fòssil es podria atribuir a aportos directes d'organismes biològics. Tanmateix, quan el contingut d'aquest element és elevat, fins un 15%, cal associar-lo més a un origen abiòtic que no pas biològic, donat que:

1. El percentatge de sofre en la matèria cel·lular seca es troba al voltant de l'1%, fet que implicaria una preservació selectiva dels compostos orgànics sofrats en la geosfera.
2. Les estructures dels compostos organo-sofrats identificats tant en petrolis com en bitúmens i carbons són molt diferents de les d'origen biosintètic.

Per tant, la major part dels compostos orgànics sofrats que apareixen en materials geològics amb un moderat o elevat contingut en sofre provenen de la reacció, durant els primers estadis de la diagènesi, de la matèria orgànica amb espècies inorgàniques amb sofre reduït (H_2S , S_x o S), generades pels bacteris sulfato-reductors, com el *Desulfovibrio*, principalment en sediments anòxics (Sinninghe Damsté, 1988). L'acció d'aquests bacteris es desenvolupa en condicions estrictament anaeròbies, on poden transformar les espècies oxidades, com l'ió sulfat, en espècies reduïdes de sofre (Stanier *et al.*, 1988). El procés de sulfato-reducció es desenvolupa a un pH entre 0 i 10 amb una temperatura que oscil·la entre els 0 i 100°C, encara que la majoria dels bacteris sulfato-reductors prefereixen condicions suaus, donat que la seva activitat s'incrementa a l'estiu (Tyson, 1995).

Es creu que al voltant del 90 al 95% del carboni dels sediments marins d'ambients deposicionals anaeròbics es perd durant el procés de la sulfato-reducció (Tyson, 1995).

Les principals etapes on intervé el sofre reduït durant la diagènesi més primerenca són:

1. L'oxidació.
2. La formació de sulfurs de ferro.
3. La formació de compostos organo-sofrats.

L'oxidació es desenvolupa a través de processos químics o biològics que es donen, sobretot, en la interfase òxico-anòxica, on el sofre reacciona amb oxidants com l'oxigen i algunes espècies oxidades de metalls. El sofre reduït que arriba a la zona òxica del sediment o de la columna d'aigua és oxidat ràpidament a sulfat per l'acció dels bacteris aeròbics, com el *Chlorobium* o el *Thiobacillus* (Peters i Moldowan, 1993). Fins i tot en ambients anòxics, els ions sulfur formats pels bacteris sulfato-reductors poden ser oxidats a sulfat quan es produeixen periòdicament les barreges de les capes d'aigües òxiques i anòxiques. No obstant això, l'escassa bioturbació dels ambients deposicionals anòxics afavoreix l'acumulació de l'àcid sulfhídric, el qual és tòxic pels organismes aeròbics. Com a resultat d'aquesta oxidació es formen diferents productes d'oxidació del sulfur d'hidrogen, com sofre elemental, polisulfurs, sulfits, tiosulfats, politionats i, finalment, sulfat. Donat que la majoria d'aquests intermedis són nucleòfils forts, sobretot els polisulfurs, el sulfit i el tiosulfat, juntament amb el sulfur d'hidrogen, constitueixen una important font de sofre reactiu. Els nucleòfils de sofre reaccionen amb el ferro reactiu o amb molècules orgàniques per incorporar-se als sediments com a sulfurs metàl·lics formant finalment pirita, i enllaços de sofre amb estructures moleculars que sobreviuen en querògens i carbons (Vairavamurthy i Schoonen, 1995).

L'àcid sulfhídric generat pels bacteris sulfato-reductors és la font principal de sofre per a la formació de pirita, com així ho confirma la semblança de la composició isotòpica del sofre pirític i de l'àcid sulfhídric del medi deposicional. La formació de la pirita es veu limitada per la quantitat d'àcid sulfhídric que els bacteris sulfato-reductors poden formar, la qual al seu torn, depèn de la quantitat de matèria orgànica metabolitzable. Per tant, els principals factors que controlen la formació de la pirita són:

1. La quantitat i reactivitat de la matèria orgànica dipositada en els sediments.
2. La concentració i la raó de deposició del ferro reactiu.
3. La bioturbació.

La formació de pirita és més important en les plataformes poc profundes que en mars de gran fondària.

La incorporació del sofre inorgànic en la matèria orgànica està en clara competència amb la formació de la pirita. Es creu que el ferro reacciona més ràpidament amb el sofre reduït disponible que la matèria orgànica. Els metalls associats a l'argila en les roques marines siliciclàstiques (com per exemple les pissarres) competeixen amb la matèria orgànica pel sofre reduït, conduint a la formació de querògens i petroli amb un baix contingut de sofre. Per aquest motiu molts dels querògens rics en sofre s'originen generalment en ambients deposicionals marins pobres en argiles (carbonats o anhidrites) dipositats en condicions altament reductores, els quals s'admet que generen petroli a temperatures significativament més baixes que altres querògens (Peters i Moldowan, 1993). La majoria de querògens i petrolis d'origen lacustre també mostren un percentatge baix de sofre, donat que els sediments lacustres no acostumen a disposar de suficient quantitat de sulfat per enriquir en sofre la matèria orgànica. No obstant això, alguns sediments de llacs salins presenten un elevat contingut de sofre (Peters i Moldowan, 1993).

Donat que la sulfato-reducció es dona fonamentalment en sediments poc profunds, es creu que el sofre reactiu queda atrapat en forma de pirita i compostos organo-sofrats durant els primers estadis de diagènesi. La incorporació del sofre reduït a la matèria orgànica és particularment important, perquè el sofre contribueix a la formació de geopolímers macromoleculars a través d'enllaços entrecreuat di- o polisulfurs que ofereixen un mecanisme per a la preservació de la matèria orgànica (Vairavamurthy i Schoonen, 1995).

Metanogènesi

Els bacteris metanògens (arqueobacteris) s'inhibeixen (però no estan exclosos) en presència del sulfat, donada la competència pels substrats amb els bacteris sulfato-reductors. Els sediments que resulten de la metanogènesi són significativament importants només en ambients deposicionals salabrosos amb un contingut baix en sulfat o en medis d'aigües dolces o en aquells sistemes on el sulfat és ràpidament eliminat. El sofre sembla ser que inhibeix progressivament la metanogènesi amb concentracions al voltant de 50 a 1000 mg/l. La incorporació del ferro al sediment estimula els metanògens probablement perquè permet fixar el sofre en forma de pirita i l'activitat d'aquests s'inhibeix més a pH baixos que a pH alts (8.0), donat que la forma H_2S sembla ser tòxica per aquests microorganismes (Tyson, 1995).

Els processos de sulfato-reducció i metanogènesi són els predominants en els ambients deposicionals reductors objecte d'estudi. En la present tesi s'han estudiat els biomarcadors de la fracció lipídica per tal de trobar els rastres de l'activitat biològica que permeti fer una millor descripció d'uns ambients deposicionals altament reductors, d'altra banda excepcionals, com són els paleoambients lacustres i marins amb un elevat contingut en sofre.