



## Reconstrucción de paleoambiental de la Turbera de Las Conchas (Asturias, N. España) a partir del registro de cetonas y ácidos grasos

### *Palaeoenvironmental reconstruction of Las Conchas Mire (Asturias, N. Spain) from the ketone and fatty acid record*

Ortiz, J. E.<sup>1</sup>; Sánchez-Palencia, Y.<sup>1\*</sup>; Borrego, Á. G.<sup>2</sup>; Gallego, J. L.<sup>3</sup>; Torres, T.<sup>1</sup>; Urbanczyk, J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, E.T.S.I. Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid 28003, España. [my.sanchez-palencia@alumnos.upm.es](mailto:my.sanchez-palencia@alumnos.upm.es)

<sup>2</sup> Instituto Nacional del Carbón (INCAR- CSIC), Oviedo 33080, España

<sup>3</sup> Grupo de Biotecnología Ambiental y Geoquímica. Campus de Mieres, Universidad de Oviedo, España

#### Resumen

Se han estudiado los biomarcadores, principalmente cetonas y ácidos, preservados en el registro de 3.2 m de la Turbera de Las Conchas. Las cetonas reflejan cierta actividad bacteriana desde 94 cm hasta la base del registro. Los ácidos grasos reflejan una buena preservación de la materia orgánica, salvo en los 20 cm superiores en los que hay indicios de oxidación microbiana de alcanos

Palabras-clave: cetonas, ácidos grasos, turba, condiciones paleoambientales, Asturias.

#### Abstract

The biomarkers, mainly ketones and fatty acids, preserved in 3.2 m-deep Las Conchas Mire have been studied. Ketones reflect certain bacterial activity from 94 cm to the bottom of the record. Fatty acids indicate a good preservation of the organic matter, with the exception of the uppermost 20 cm in which microbial oxidation of alkanes are likely to occur

Keywords: ketones, fatty acids, peat, palaeoenvironmental conditions, Asturias



## Introducción

Las turberas se caracterizan por la acumulación de materia orgánica vegetal por encima del nivel freático y, por tanto, relacionadas directamente con las precipitaciones. Son particularmente sensibles a las variaciones climáticas ya que los cambios en la precipitación o evaporación controlan su cobertura vegetal. Además, su alta tasa de sedimentación y excelente preservación de los materiales las convierte en registros paleoclimáticos de alta resolución. Entre las diferentes técnicas que se emplean para su estudio, se encuentra el análisis de los biomarcadores, siendo especialmente sensibles e indicadores de la degradación, las cetonas y ácidos grasos. Por otro lado, la zona norte de España, presenta unas características climáticas interesantes: la influencia oceánica se ve afectada por el equilibrio invierno/verano de características templadas y subtropicales, siendo las últimas responsables de su estacionalidad pluviométrica. En este sentido, el análisis de la fracción lipídica de la turba de Las Conchas, fundamentalmente cetonas y ácidos, servirá para determinar el origen y degradación de la materia orgánica y validar la reconstrucción de las condiciones paleoambientales.

### Situación geográfica

La Turbera de Las Conchas (UTM 30 360.627, 4.803.642; 363 m) está situada en el término municipal de Llanes, Asturias (Fig. 1). Actualmente está dominada por la presencia de esfagnos (musgos) y gramíneas, con unos 100.000 m<sup>2</sup> de extensión y un registro de 3.2 m de potencia. La turbera se desarrolla sobre una antigua plataforma de abrasión (rasa) desarrollada en cuarcitas de la Formación Barrios del Ordovícico, en contacto directo con la Sierra del Cuera, constituida por calizas del Carbonífero.

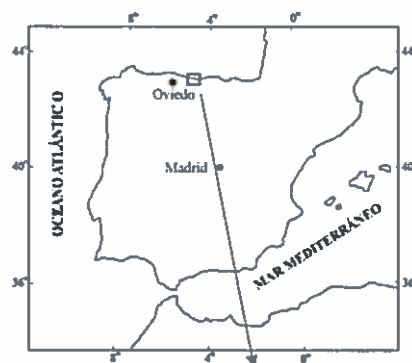


Fig. 1 – Situación de la Turbera de Las Conchas

### Análisis de biomarcadores

El sondeo se muestreó a intervalos de 2 cm. Las muestras, con un peso en seco comprendido entre 0.5 y 4 gramos, se extrajeron con diclorometano/metanol (2:1) en un equipo de extracción sólida ASE-200. Los extractos se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector selectivo de masas Agilent 5973 con corriente de helio y una columna HP-5MS. La temperatura inicial del horno fue de 60°C ascendiendo con una tasa de 6°C/min hasta 300°C. Previamente a su análisis se realizó una derivatización con trimetilsilildiazometano.

### Resultados y Discusión

#### Cetonas

Las cetonas del registro de Las Conchas están presentes desde la C<sub>17</sub> o C<sub>19</sub> hasta la C<sub>33</sub> o C<sub>35</sub>, con predominancia de cadenas impares. Gran parte de las muestras tienen una distribución bimodal, maximizando en C<sub>19</sub> o C<sub>27</sub> principalmente. Se observa que hay una clara predominancia de nonadecanona en la



parte inferior del registro (312 cm-94 cm) (Fig. 2), mientras que en los 94 cm superiores (1000 años) las cetona con 27 átomos de carbono es la predominante, aunque hay niveles en los que  $C_{25}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{21}$  y  $C_{19}$  son las más abundantes. Las cetonas presentes en el sedimento proporcionan información sobre el origen de la material orgánica y su preservación. De hecho están presentes en diversas especies vegetales (Baas et al., 2000; Nichols y Huang, 2007; Ortiz et al., 2011). Sin embargo, las cetonas de cadena larga pueden tener otro origen, incluyendo la oxidación microbiana de los correspondientes alcanos (Amblés et al., 1993), o la  $\beta$ -oxidación y decarboxilación de ácidos grasos (Püttmann and Bracke, 1995). Recientemente López-Días et al. (2013) sugirieron que la actividad bacteriana puede superar a las otras dos vías como fuente principal de cetonas en turberas. De hecho, algunas bacterias producen metil cetonas a través del metabolismo de ácidos (Lawrence, 1966), alcoholes (Hou et al., 1983) y alcanos (Forney y Markovets, 1971). También muchos hongos son responsables de la producción de cetonas a través de oxidación (Forney and Markovets, 1971). La predominancia de cetonas de bajo peso molecular aparece en otras turberas asturianas (Ortiz et al., 2010; López-Días et al., 2013), gallegas (Schellekens et al., 2011), chinas (Zheng et al., 2011) y suecas (Lehtonen y Ketola, 1990). En nuestra opinión, la predominancia de nonadecanona en Las Conchas no se debe a la biodegradación de los alcanos, ya que los más abundantes son  $C_{23}$  y  $C_{31}$ . Tampoco debió ser significativa la  $\beta$ -oxidación microbiana (cf. Amblés et al., 1993) ni la decarboxilación de ácidos grasos (cf. Püttmann and Bracke, 1995) (los ácidos predominantes son  $C_{24}$  y  $C_{26}$ ), ya que no hay evidencias de degradación salvo en los 20 cm superiores (ver ácidos grasos). Por consiguiente, sugerimos que

la actividad bacteriana debió ser la fuente principal de las cetonas de bajo peso molecular entre la base del registro hasta 94 cm (8000-1000 años), basándonos en conclusiones de López-Días et al. (2013) a partir del estudio de la cercana Turbera de Roñanzas (Asturias). Sin embargo, en los 94 cm superiores la actividad bacteriana no debió ser el origen principal de las cetonas ya que la más abundante es  $C_{27}$ , lo que podría estar ligado a un aporte vegetal procedente de los musgos pertenecientes al género *Sphagnum* u otro tipo de plantas (cf. Ortiz et al., 2011) aunque no se descarta la oxidación microbiana de alcanos (cf. Amblés et al., 1993).

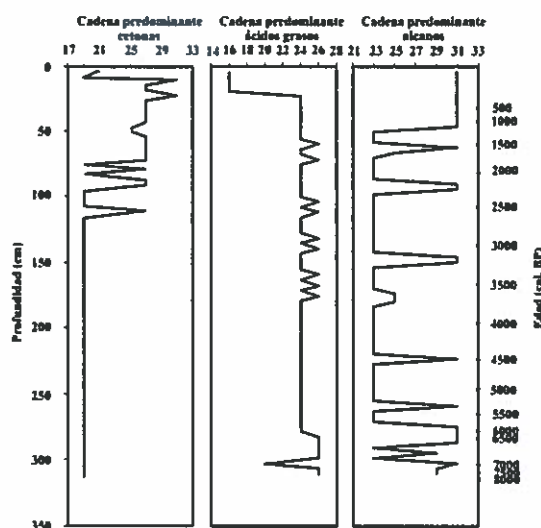


Fig. 2 – Cadena predominante de cetonas, ácidos y alcanos en el registro de la Turbera de Las Conchas

### Ácidos grasos

Las muestras tienen una predominancia de cadenas de ácidos grasos pares sobre impares, con una distribución comprendida entre los homólogos  $C_{12}$  a  $C_{34}$ , maximizando principalmente en los ácidos  $C_{24}$  o  $C_{26}$  (Fig. 2), aunque en los 20 cm superiores existe una distribución bimodal, predominando  $C_{16}$ . Dado que en las diversas especies del musgo *Sphagnum* predominan los ácidos  $C_{24}$  o  $C_{26}$  (Baas et al., 2000; Pancost et al., 2002), y que en la mayor parte de otras



plantas típicas de turbera el ácido más abundante es el de 24 átomos de carbono (Pancost et al., 2002; Ortiz et al., 2011), no se puede atribuir algún origen claro a la cadena predominante de ácidos grasos entre 320 cm y 20 cm. La predominancia del ácido  $C_{16}$  en los 20 cm superiores, en los que el alcano más abundante es  $C_{31}$ , podría estar ligada a la síntesis microbiana de ácidos grasos secundarios que resulta en la aparición de homólogos de cadena corta (cf. Kawamura et al., 1987). De hecho se observa una distribución bimodal en estas muestras, indicando que se ha producido una cierta degradación. La continuidad en el registro de la misma cadena predominante de ácidos grasos no estaría ligada a oscilaciones climáticas, sino que probablemente refleja cambios en los usos del suelo en los últimos 200 años (20 cm), ligados a cambios en la ganadería y deforestación que fue especialmente importante en esta zona durante los siglos XIX y XX (Suárez Antuña et al., 2005) que pudieron producir el drenaje de la turbera permitiendo la oxidación de la materia orgánica superficial. De hecho, actualmente Las Conchas es una pradera donde pasta el ganado. Además, el contenido en cenizas, que presenta valores superiores en la parte superior del sondeo (Ortiz et al., 2015) y las dataciones de carbono-14, indican la probable existencia de hiatos.

## Conclusiones

Las cetonas presentes en el registro de la Turbera de Las Conchas reflejan cierta actividad bacteriana entre 8000 y 1000 años. Los ácidos grasos reflejan una buena preservación de la materia orgánica, salvo en los 20 cm superiores en los que hay indicios de oxidación microbiana de alcanos.

## Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado con los Proyectos del Plan Nacional del Ministerio de Economía y Competitividad: CGL2013-46458-C1-1-R y CGL2013-46458-C2-2-R.

## Referencias

- Ambiès, A., Jambu, P., Jacques y, J.-C., Parlanti, E., Secouet, B., 1993. Changes in the ketone portion of lipid components during the decomposition of plant debris in a hydromorphic forest-podzol. *Soil Sci.* 156, 49-56.
- Baas, M., Pancost, R., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2000. A comparative study of lipids in *Sphagnum* species. *Org. Geochem.* 31, 535-541.
- Forney, F.W., Markovets, A.J., 1971. The biology of methyl ketones. *J. Lipid Res.* 12, 383-395.
- Hou, C.T., Patel, R., Laskin, A.I., Barnabe, N., Barist, I., 1983. Production of methyl ketones from secondary alcohols by cell suspensions of  $C_2$  to  $C_4$  n-alkane-grown bacteria. *App. Environ. Microbiol.* 46, 178-184.
- Kawamura, K., Ishiwatara, R., Ogura, K., 1987. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Org. Geochem.* 11, 251-264.
- Lawrence, R.C., 1966. The metabolism of triglycerides by spores of *Penicillium roqueforti*. *J. Gen. Microbiol.* 46, 65-76.
- Lehtonen, K., Ketola, M., 1990. Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in *Sphagnum* and *Carex* peats of various degrees of humification. *Org. Geochem.* 15, 275-280.
- López-Días, V., Blanco, C.G., Bechtel, A., Püttmann, W., Borrego, A.G., 2013. Different source of n-alkanes and n-alkan-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain). *Org. Geochem.* 57, 7-10.
- Nichols, J.E., Huang, Y., 2007.  $C_{23}$ - $C_{31}$  n-alkan-2-ones are biomarkers for the genus *Sphagnum* in freshwater peatlands. *Org. Geochem.* 38, 1972-1976.
- Ortiz, J.E., Gallego, J.L.R., Torres, T., Díaz-Bautista, A., Sierra, C., 2010. Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal yr BP based on biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias). *Org. Geochem.* 41, 454-466.
- Ortiz, J.E., Díaz-Bautista, A., Aldasoro, J.J., Torres, T., Gallego, J.L.R., Moreno, L., Estébanez, B., 2011. n-Alkan-2-ones in peat-forming plants from the Roñanzas ombrotrophic bog (Asturias, northern Spain). *Org. Geochem.* 42, 586-592.
- Ortiz, J.E., Borrego, A.G., Urbanczyk, J., Gallego, J.L.R., Domingo, L., Torres, T., Blanco, L., Sánchez-Palencia, Y., Márquez, G., 2015. Palaeoenvironmental changes in Northern Spain over the last 8000 cal yr BP based on the biomarker content of the Las Conchas Peat Bog (Asturias, Northern Spain). *IMOG 2015*
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Org. Geochem.* 33, 675-690.
- Püttmann, W., Bracke, R., 1995. Extractable organic compounds in the clay mineral sealing of a waste disposal site. *Org. Geochem.* 23, 43-54.
- Schellekens, J., Buurman, P., Fraga, I., Martínez-Cortizas, A., 2011. Holocene vegetation and hydrologic changes inferred from molecular vegetation markers in peat, Penido Vello (Galicia, Spain). *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 299, 56-69.
- Suárez Antuña F, Herrán Alonso M, Ruiz Fernández, J., 2005. La adaptación del hombre a la montaña. El paisaje de Cabrales (Picos de Europa). *Ería* 68, 373-389.
- Zheng, Y., Zhou, W., Liu, X., Zhang, C.L., 2011. n-Alkan-2-one distribution in a northeastern China peat core spanning the last 16 kyr. *Org. Geochem.* 42, 25-30.

# X

XVIII SEMANA DE GEOQUÍMICA  
**CONGRESSO IBÉRICO DE GEOQUÍMICA**

19 a 23 outubro | Lisboa (LNEG Afagilde) - PORTUGAL



## Livro de resumos

19 a 23 Outubro 2015, LNEG, Portugal





**Editor: LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia**

**Título: Livro de Resumos do X Congresso Ibérico de Geoquímica/XVIII Semana de Geoquímica**

**Autor: Vários**

**Suporte: Multimédia**

**ISBN: 978-989-675-039-8**

## **PRESIDÊNCIA DO CONGRESSO**

### **Rui Manuel Soares Dias**

Presidente da SGP

### **Eduardo Ferreira da Silva**

Presidente do GG-SGP

### **Teresa Ponce de Leão**

Presidente do Conselho Diretivo do LNEG

## **VICEPRESIDENTES DO CONGRESSO**

### **Ricardo Díaz Martín**

Decano Colegio Oficial Químicos Madrid

### **Valentín González García**

Presidente Asociación Químicos Madrid

### **Adolfo Rodríguez González**

Decano Consejo Superior de Colegios de Ingenieros de Minas de España

### **Luis E. Suárez Ordoñez**

Presidente Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España

## **COMISSÃO ORGANIZADORA**

Maria João Batista (LNEG)

Rita Solá (LNEG)

Eduardo F. Silva (GG-SGP)

Pedro Ferreira (LNEG)

Telmo Bento dos Santos (SGP)

Antonio G. Maroto (CAQM)

Rosario G. Giménez (CAQM)

Ángel C. Rascón (CSCIME)

Juan F. Borrajo (CAQM)

José Luis B. Morate (ICOG)

Carla D. Ignacio (ICOG)

Rute Salgueiro (LNEG)

Rita Caldeira (LNEG)

Teresa Pena (LNEG)

Paula Ávila (LNEG)

Elsa Ramalho (LNEG)

Cátia Prazeres (LNEG)

Paulo Alves (LNEG)

Rayco Diaz (LNEG)

Judite Fernandes (LNEG)

Susana Machado (LNEG)

Adelaide Ferreira (LNEG)

Narciso Ferreira (LNEG)

Carlos Meireles (LNEG)

Susana Henriques (LNEG)

Carla Midões (LNEG)

## **COMISSÃO CIENTÍFICA**

Alcídes Pereira (U. Coimbra)

Ana M. Neiva (U. Coimbra)

António Mateus (U. Lisboa-FCUL)

Carla Patinha (U. Aveiro)

Carlos Inverno (LNEG)

Carlos Leal Gomes (U. Minho)

Daniel Oliveira (LNEG)

Deolinda Flores (U. Porto)

Eduardo F. da Silva (U. Aveiro)

Elisa Preto Gomes (U.T. Alto Douro)

Elsa Ramalho (LNEG)

Fernando Noronha (U. Porto)

Isabel M. Antunes (ESA/IPCB)

Graça Brito (FCT/UNL)

Jesús Martínez-Frias (CSIC)

João Mata (U. Lisboa-FCUL)

Jorge de Sousa (U. Lisboa-IST)

José Manuel Marques (U-Lisboa, IST)

José Mirão (U. Évora)

Juan Locutura (IGME-ES)

Julio A. Pastor (ENRESA)

M<sup>a</sup> do Rosário Azevedo (U.Aveiro)

M<sup>a</sup> Manuela Abreu (UL-ISA)

M<sup>a</sup> Manuela Vinha (U. Coimbra)

M<sup>a</sup> dos Anjos Ribeiro (U. Porto)

M<sup>a</sup> Luísa Ribeiro (LNEG)

M<sup>a</sup> João Batista (LNEG)

M<sup>a</sup> Ondina Figueiredo (LNEG)

Mário A. Gonçalves (U. Lisboa-FCUL)

Mário Mil-Homens (IPMA)

Martim Chichorro (FCT-UNL)

Miguel Caetano (IPMA)

Orquidea Neves (U. Lisboa-IST)

Paula Ávila (LNEG)

Paula Reis (U. Aveiro)

Pedro Ferreira (LNEG)

Rayco Diaz (LNEG)

Rita Caldeira (LNEG)

Rita Solá (LNEG)

Rute Salgueiro (LNEG)

Telmo Bento dos Santos (LNEG)

Teresa Albuquerque (EST/IPCB)

Teresa Pena (LNEG/GG-SGP)

Teresa Valente (U. Minho)



## Índice

1. Geoquímica dos processos endógenos.....	22
2. Geoquímica dos processos hidrotermais e prospeção geoquímica.....	62
3. Geoquímica ambiental, biogeoquímica e cartografia geoquímica.....	153
4. Geoquímica orgânica e geoquímica do petróleo.....	253
5. Métodos matemáticos e métodos analíticos	300
6. Hidrogeoquímica.....	322
7. Geoquímica aplicada à geotermia.....	381
8. Geoquímica isotópica e cosmogeoquímica	404
9. Geoquímica médica e forense.....	438
10. Ensino e divulgação da geoquímica.....	447