

Réplica al artículo: «Características geoquímicas preliminares de azabaches artesanales del Kimmeridgiense de Asturias» (C.G. Blanco, M. Valenzuela, C. Suárez de Centi, M. Fernández Pello; Geogaceta 20(3): 677-680)

Reply to the article: «Características geoquímicas preliminares de azabaches artesanales del Kimmeridgiense de Asturias» (C.G. Blanco, M. Valenzuela, C. Suárez de Centi, M. Fernández Pello; Geogaceta 20(3): 677-680)

I. Suárez-Ruiz y M.J. Iglesias

INCAR (CSIC), Ap.Co. 73, 33080-Oviedo, Spain

ABSTRACT

The article of C. G. Blanco, M. Valenzuela, C. Suárez de Centi y M. Fernández Pello published in Geogaceta (1996), 20(3): 677-680 contains serious deficiencies and a lack of scientific rigour that undermines the validity of its conclusions. The authors mentioned show a surprising ignorance of the origin, characteristics and fundamental properties of the material used in their work (Spanish jet) failing to cite most of the previous works that have already dealt with this material. As a result, C. G. Blanco et al. give as "original results" previously reported by other authors. Moreover, given the complex and heterogeneous nature and the special composition of Spain jet, the failure to include the basis of the elemental analysis and the confusion in the units in which the data are expressed have led to a very low degree of accuracy in the authors' deductions. Furthermore, the classification of this jet as a relatively immature material is based on false suppositions. Finally, some of the conclusions drawn by C. G. Blanco et al. clearly contradict widely accepted results without any scientific justification.

*Geogaceta, 21 (1997), 203-205
ISSN: 0213683X*

En esta comunicación se presentan una serie de comentarios en relación al artículo de C.G. Blanco *et al.*, recientemente publicado en Geogaceta, que ponen de manifiesto deficiencias en las bases del planteamiento del trabajo y cuestionan la estricta validez de las conclusiones a que llegan dichos autores.

El planteamiento del trabajo presentado por C.G. Blanco *et al.*, cuyo objetivo principal es establecer relaciones entre las características de los azabaches asturianos y su calidad, se asienta sobre bases confusas y parciales. La causa principal de estas deficiencias se encuentra en la omisión de trabajos previos sobre el azabache asturiano así como en la falta de criterios sobre los que asienten la calidad de los materiales estudiados. El azabache asturiano se encuadra dentro de la clase de carbones conocidos con el término inglés de «jet» cuya definición se encuentra perfectamente recogida en los trabajos de Stach *et al.*, (1982) y Teichmüller, (1992) y su edad y posición en la columna estratigráfica están descritos por Suárez-Vega, (1974);

Campón *et al.*, (1978) y Solans Huguet *et al.*, (1980). Es cierto que hasta el año 1990 son muy escasos los trabajos que definieran alguna de sus propiedades físico-químicas (Campón *et al.*, 1978; Solans Huguet *et al.*, 1980; Suárez-Ruiz, 1988). No obstante, y principalmente a partir del año 1990 nuestro grupo de trabajo ha desarrollado un profundo y exhaustivo estudio, tanto desde el punto de vista petrológico como geoquímico, sobre el azabache asturiano como ejemplo de vitrinita (principal componente orgánico de la mayoría de los carbones) con características especiales dentro de un proyecto de investigación financiado por la Comunidad Europea (Programa CECA 7220/EC/757). Esta investigación ha permitido establecer inequívocamente el origen, composición, anomalías y la mayoría de las propiedades físico-químicas de este material tal y como ha quedado reflejado en diversas publicaciones internacionales (incluidas en el SCI) y comunicaciones a congresos (Suárez-Ruiz *et al.*, 1993, 1994a y b; Laggoun-Defarge, 1994; Jiménez Bau-

tista, 1994a y b, 1995a; Iglesias *et al.*, 1994, 1995; Zorroza *et al.*, 1996a y b; Jiménez *et al.*, en prensa) así como en una Tesis Doctoral (Jiménez Bautista, 1995b) y en el informe final para la Comunidad Europea (en prensa), ninguno de los cuales se encuentra citado en el artículo de C.G. Blanco *et al.*. Además, estos trabajos (ver por ejemplo Suárez-Ruiz *et al.*, 1994a) demuestran inequívocamente que el rango del azabache asturiano no es el de lignito, como establecen C.G. Blanco *et al.*, sino que es similar al de un carbón bituminoso de altos volátiles. Igualmente, Suárez-Ruiz *et al.*, (1994a) e Iglesias *et al.*, (1995) ponen claramente de manifiesto que el azabache es un carbón que presenta características similares a las descritas para querógenos de tipo II y por consiguiente este es un resultado que C.G. Blanco *et al.* no deberían de haber incluido como propio. Además, estos autores son confusos al establecer el rango del azabache basándose en su composición y textura ya que estos no son los criterios establecidos por el «International Committee for

Coal Petrology (ICCP)» y las «Normas Internacionales de Clasificación de Carbones» para determinar el rango de un carbón. Por otra parte, y en lo referente a los criterios de calidad, C.G. Blanco *et al.* no aportan ningún dato o referencia bibliográfica en la que apoyen su clasificación. Sin embargo, existen una serie de criterios de calidad relativamente bien establecidos en la literatura especializada en estos temas y que no están en relación solamente con la talla de este tipo de materiales.

En relación a los comentarios referentes a las conclusiones deducidas por C.G. Blanco *et al.* en su artículo hay que señalar que estas son muy cuestionables ya que los resultados expuestos resultan altamente confusos y aparentemente tienen un bajo grado de fiabilidad. En el ámbito de trabajo de las materias orgánicas, los análisis elementales en carbones deben expresarse en una de las diferentes bases existentes (van Krevelen, 1993) y su interpretación dependerá de la base considerada. No obstante, C.G. Blanco *et al.* no indican en ningún momento dicha base. Teniendo en cuenta que lo más usual es expresarlos en bases seca libre de cenizas (d.a.f.) puede presuponerse que sea esta la base empleada por dichos autores, especialmente dado que los comparan con algunos datos existentes en la literatura (aunque no con los resultados publicados para el mismo azabache asturiano) expresados en la mencionada base. Si esto es así y estando calculado el oxígeno por diferencia resulta altamente sorprendente que la suma de los porcentajes de carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno no sea, en ningún caso, igual a 100. Dado pues que los datos de %C no presentan fiabilidad, tampoco la pueden presentar los rendimientos en extracto ya que parecen estar expresados en mg extracto/g C_{org.} (la expresión en % tal como aparece en otro lugar de la tabla es muy improbable ya que no existen precedentes de que aproximadamente el 50% de un carbón sea soluble). En conclusión, a partir de los datos presentados por C.G. Blanco *et al.* no se puede establecer ningún tipo de relación entre el contenido en carbono y rendimiento en extracción con la calidad de estos materiales.

Por otra parte, dichos autores avalan el bajo rango que atribuyen a los azabaches (lignito) a partir del rendimiento en extracción y análisis cualitativo de los cromatogramas. Aún cuando dicho rendimiento fuese correcto ha de

tenerse en cuenta que en vitrinitas, y de acuerdo con los datos de la literatura especializada (ver por ejemplo Lin *et al.*, 1986), el máximo rendimiento en extracción se obtiene no en el estadio de lignito sino en el de carbones bituminosos de medios volátiles (0.9% de R_o). Igualmente la no detección en el cromatograma de compuestos más condensados no implica que el carbón presente bajo rango (Chang H.-C.K. *et al.*, 1992). Además hay que tener en cuenta que la composición especial del azabache (Suárez-Ruiz *et al.*, 1994a) no permite atribuir dichos resultados únicamente al rango. C.G. Blanco *et al.* tampoco pueden concluir a partir del análisis de la fracción volátil del extracto que en la estructura del azabache no existan compuestos similares a los descritos por Petrova *et al.* (1985) a través de un estudio del material total por IRTF, especialmente cuando el estudio mediante esta técnica del azabache (Iglesias *et al.*, 1995) no permite excluirlas.

Referencias

- Blanco, C. G., Valenzuela, M., Suarez de Centi, C. y Fernández-Pello, M. (1996): *Geogaceta*, 20 (3): 677-680.
- Campón, E., Fernández, C.J. y Solans Huguet, J. (1978): *Trabajos de Geología*, Univ. de Oviedo, 10: 161-166.
- Chang, H.-Ch.K., Bartle, K.D., Markides, K.E. y Lee, M.L. (1992): En «*Advances in Coal Spectroscopy*» (Meuzelaar, H.L.C. Ed.). Plenum Press, New York, 141-164.
- Iglesias, M.J., Jiménez, A., Laggoun-Defarge, F. y Suárez-Ruiz, I. (1994): *46th ICCP Meeting. Oviedo. España. Abstract in the ICCP news*, 10, 7.
- Iglesias, M.J., Jiménez, A., Laggoun-Defarge, F. y Suárez-Ruiz, I. (1995): *Energy Fuels*, 9: 458-466.
- Informe final del proyecto CECA 7220/EC/757 *Físico-química y ultraestructura de las vitrinitas. Influencia sobre la reflectancia y relaciones con la génesis* (en prensa). Dirección General XVII. Energía. Bruselas.
- Instituto Geológico Minero (1986): *Posibilidades de azabaches en Asturias*. 106 p.
- Jiménez, A., Laggoun-Defarge, F., Iglesias, M.J. y Suárez-Ruiz, I. (1994a): *46th ICCP Meeting. Oviedo. España. Abstract in the ICCP news*, 10: 10-11.
- Jiménez Bautista, A., Fuente Alonso, E., Laggoun-Defarge, F. y Suárez-Ruiz, I. (1994b): *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine (BCREDP). Spécial publ.*, 18: 317-321.
- Jiménez, A., Laggoun-Defarge, F., Iglesias, M.J. y Suárez-Ruiz, I. (1995a): *47th ICCP Meeting. Kraków. Polonia*.
- Jiménez Bautista, A. (1995b): *Tesis Doctoral*. Universidad de Salamanca, 254p.
- Jiménez, A., Iglesias, M.J., Laggoun-Defarge, F. y Suárez-Ruiz, I. (en prensa). *Org. Geochem.*
- van Krevelen, D.W. (1993): «*Coal*» 3th Edition. Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 979p.
- Laggoun-Defarge, F., Lallier-Verges, E., Suárez-Ruiz, I., Jiménez Bautista, A., Guet, J.M. y Clinard, Ch. (1994): *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine (BCREDP). Spécial publ.*, 18: 263-275.
- Lin, R., Davis, A., Bensley, D.F. y Derbyshire, F.J. (1986): *Internat. Journal of Coal Geology*, 6: 215-228.
- Petrova, R., Mincev, D., Mikolov, ZDR. (1985): *Internat. Journal of Coal Geology*, 5: 275-280.
- Solans Huguet, J., Campón, E. y Fernández, C.J. (1980): *A.E. de Geología*, 12: 5-13.
- Stach, E., Mackowsky, M.Th., Teichmüller, M., Taylor, B.H., Chandra, D. y Teichmüller, R. (1982): *Coal Petrology*, 3th Edition; Gebruder Borntraeger: Stuttgart, Berlin, 535p.
- Suárez-Ruiz, I. (1988): *Tesis Doctoral*: Universidad de Oviedo, Vol. 1 y 2.
- Suárez-Ruiz, I., Jiménez Bautista, A., Laggoun-Defarge, F. y Fuente Alonso, E. (1993): *Coal Science* (Michaelian, K.H. Ed.), 603-606.
- Suárez-Ruiz, I., Jiménez Bautista, A., Laggoun-Defarge, F., Iglesias, M.J. y Prado, J.G. (1994a): En *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter* (Mudhopadhyay, P.K. and Dow, W.G., Eds.). *ACS Symposium Series No. 570*: 76-92.
- Suárez-Ruiz, I., Jiménez, A., Laggoun-Defarge, F., Iglesias, M.J. y Prado, J.G. (1994b): *46th ICCP Meeting. Oviedo. España. Abstracts in the ICCP news*, 10, 7.
- Suárez-Vega, L.C. (1974): «Estratigrafía del Jurásico de Asturias», *Publicaciones del CSIC: Madrid, España*, Vol. 1 y 2, 369p.
- Teichmüller, M. (1992): *Intern. Journal of Coal Geology*, 20: 1-20.
- Zorroza, R., Iglesias, M.J., Jiménez, A. y Suárez-Ruiz, I. (1996a): *Geogaceta*, 20(3): 681-683.
- Zorroza, R., Iglesias, M.J., Jiménez, A. y Suárez-Ruiz, I. (1996b): *48th ICCP Meeting. Heerlen. Holanda*.

Réplica

Quisiéramos hacer unas breves consideraciones en contestación a la réplica al artículo "Características geoquímicas preliminares de azabaches artesanales del Kimmeridgiense de Asturias", que Suárez-Ruiz e Iglesias hacen con respecto a nuestro trabajo.

1.- Nuestro objetivo, y creemos que quedó bien claro en la publicación, no consistió en llevar a cabo ningún trabajo petrográfico. Únicamente hemos realizado un conciso estudio preliminar de cinco muestras de "azabaches artesanales", como paso previo para un estudio más amplio del citado material.

2.- Debemos reconocer un lapsus en la Introducción, donde se indica que el azabache está considerado dentro del grupo de los lignitos.

3.- No se ha pretendido, y de hecho no se menciona en ninguna parte de la comunicación, establecer criterios de madurez o rango de los azabaches.

4.- En este trabajo hemos tratado de establecer, por si ello fuera posible, alguna relación entre determinados análisis químicos convencionales, y la calidad para la talla de cinco muestras de azabache. Para ello, nos hemos limitado a proporcionar resultados de los

Azabache	% Humedad	% Cenizas s/s	% M. Volátiles s/s
C1	1.12	0.35	56.97
C2	2.76	0.68	60.80
C3	2.72	1.09	53.53
C4	3.04	2.93	54.62
C5	2.00	29.91	37.83

s/s = sobre seco

Tabla 1.- Análisis inmediato

Table 1.- Proximate analysis

análisis elemental e inmediato, y observar una serie de hechos característicos para este material.

5.- Los análisis elementales, se han expresado sobre seco, ya que de presentarlos libres de cenizas podríamos incurrir en error, dada la alta concentración del contenido en cenizas en el caso de la muestra C5.

6.- Dado que no hemos establecido criterios de madurez, difícilmente podríamos utilizar los datos, de los análisis de CG/MS como avales para definir el rango

de los azabaches. Sencillamente, creemos que hemos aportado el hecho novedoso de proporcionar los resultados de los análisis cromatográficos de la fracción volátil o cromatografiable de estos materiales, con el fin de contribuir modestamente a un mejor conocimiento de los mismos.

7.- Para una mayor aclaración, consideramos que puede ser útil mostrar la Tabla I, que por efecto de los "duendes tipográficos" no aparece en la publicación.

C.G. Blanco (*), M. Valenzuela (**), C. Suárez de Centi (**) y M. Fdez.-Pello Lois

(*) INCAR, CSIC, Oviedo.

(**) Depto. de Geología, Univ. de Oviedo.