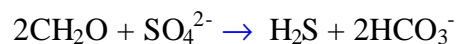


## 5.- INFLUÈNCIA DEL SOFRE EN LA PALEOPRODUCTIVITAT

Estudis recents realitzats per Bertrand *et al.* (1994), semblen indicar que el sofre juga un paper important en el cicle productiu de matèria orgànica en ambients marins. La quantitat de sofre retingut en sediments marins és un bon indicador per avaluar el carboni orgànic oxidat per sulfato reducció. El procés de reducció es troba dominat per l'acció anaeròbica dels bacteris sulfato reductors que requereixen carboni orgànic com a recurs energètic. La reacció global de sulfato reducció és la següent (Berner i Raiswell, 1984):



On el  $\text{CH}_2\text{O}$  representa tot el carboni orgànic degradable;  $\text{HS}_2^-$ : on  $\text{S}^{2-}$  és sulfur que ha estat completament reduït.

L'oceà només presenta petites zones anaeròbiques on és efectiva la reducció bacteriològica del sulfat en la columna sedimentària.

La reducció del sofre és significant en el cicle geoquímic del sofre a llarg termini, només després d'ésser fixat amb ferro fèrric (III) que ha estat reduït i dissolt durant el període deposicional. La reacció representativa d'aquest procés és la següent:



de manera que  $\text{C}_{\text{ox}} \geq 0.75 \text{S}_{\text{sed}}$

on  $\text{C}_{\text{ox}}$  i  $\text{S}_{\text{sed}}$  indiquen les masses de carboni orgànic oxidat per sulfato reducció i el sofre reduït en forma de pirita, retingut en el sediment respectivament. La desigualtat ( $\geq$ ) representa la incertesa amb què el sofre reduït ha estat retingut.

Per tal d'avaluar la intensitat de la sulfato reducció és defineix l'index de sulfato reducció (SRI):

$$\text{SRI} = \text{Ci}/\text{Cr} \quad (\text{Lallier-Vergés } et al., 1994)$$

$$\text{C}_i = \text{C}_r + \text{C}_{\text{ox}}$$

$\text{C}_r$ : Carboni orgànic total

$\text{C}_{\text{ox}}$ : Carboni orgànic oxidat.

L'índex SRI pot ser raonablement calculat utilitzant el contingut sofre total per  $S_{\text{sed}}$  i el contingut de carboni total (TOC) per  $C_r$ .

Les variacions dels valors de SRI vs. profunditat juntament amb el carboni orgànic total (TOC) indiquen que la sulfato-reducció és més pronunciada en els períodes d'alta productivitat. Quan el valor de TOC és alt, la intensitat de la sulfato-reducció referent al flux orgànic és alta també, degut al creixement de matèria orgànica metabolitzable procedent de la productivitat planctònica.

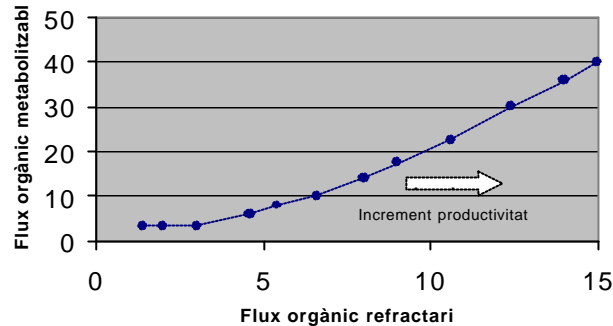
Com a requeriments per a la reducció del sofre cal l'aportació tant de sulfats com de compostos de ferro generalment en excés en sediments clàstics marins. Hi ha dos arguments que expliquen la limitació de la incorporació de sulfats al llarg del cicle :

- L'absència d'una bioturbació al llarg de la seqüència, significa que el límit redox es va mantenir per sobre la interfase sediment aigua. En aquestes condicions la disponibilitat de sulfats està restringida a la difusió en l'aigua i no a la porositat o permeabilitat del sediment.
- La sulfato-reducció és màxima quan ho és l'aport de matèria orgànica. En aquestes condicions les partícules orgàniques han estat més ràpidament enterrades, per això l'accés de sulfats és més limitat que en altres períodes.

Diversos models relacionen l'aport de matèria orgànica amb la intensitat de sulfato-reducció. El model proposat per Bertrand *et al.*, (1994) relaciona la productivitat amb l'aport de matèria orgànica (fluxes refractari i metabolitzable), la degradació de la qual és majoritàriament afectada per la sulfato reducció. El flux de matèria orgànica metabolitzable (%S total) és calculat en funció de la matèria orgànica refractària (%C orgànic total) de manera que la seva relació augmenta exponencialment amb la productivitat (**fig.25**).

El flux refractari augmenta més ràpidament que el metabolitzable quan la productivitat augmenta. La relació entre carboni orgànic total i el sofre total contingut reflecteix les variacions entre el fluxe metabolitzable i el refractari.

**Fig.25-** Model que relaciona el flux orgànic metabolitzable i el flux orgànic refractari a la interfase redox.



Les conclusions a les que s'arriben en aquest model són:

- Variacions cícliques de la productivitat juntament amb la preservació de la matèria orgànica permeten explicar la formació de les sèries de matèria orgànica d'origen marí sense canvis marcats en anoxicitat (Calvert i Peterson, 1992; Pedersen *et al.*, 1992).
- Un increment d'acumulació orgànica (de material refractari) pot combinar-se amb un increment de la degradació diagenètica (de matèria metabolitzable) i és també un senyal d'una intensa preservació de la matèria orgànica.

Quan la productivitat és moderada (1-5% TOC) el flux orgànic a la interfase redox està principalment format per matèria orgànica refractària perquè el material metabolitzable és altament degradat en les zones fòtiques.

El flux refractari augmenta més ràpidament que el metabolitzable quan la productivitat augmenta. La relació entre el TOC i el sofre contingut reflecteix les variacions entre el fluxe metabolitzable i el refractari.

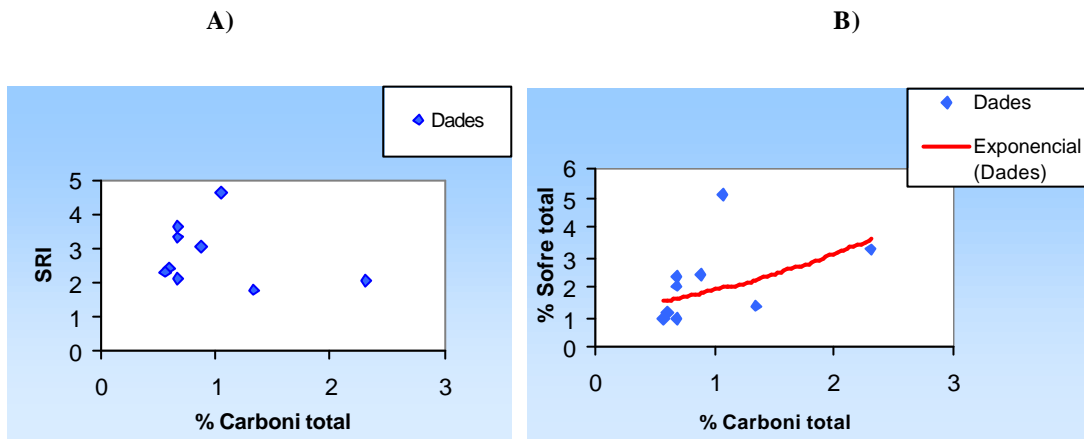
**L'objectiu** d'aquesta part es veure si les mostres de Ribesalbes i Organyà s'aproximen als models proposats per Bertrand i Lallier-Vergés, 1993.

Les **figures 26, 27** mostren les dades de les roques d'Organyà i Ribesalbes ajustades al model proposat per Bertrand. S'observa que tant les mostres de Ribesalbes com les d'Organyà s'ajusten als models proposats.

A partir d'aquests gràfics es poden treure les següents *conclusions*:

1. Quan el percentatge de carboni és alt, la intensitat de sulfato reducció relativa al flux orgànic és també alta degut a un creixement de la matèria orgànica metabolitzable procedent d'aports planctònics (**fig.26 A i 27B**).
2. Quan la productivitat és baixa la intensitat de sulfato-reducció és alta (**fig. 26B i 27B**) degut a una marcada influència de la sulfato-reducció en els primers estadis de la diagènesis provocada per un ràpid enterrament de la matèria orgànica metabolitzable dins de partícules mortes de zooplankton (ex. Foraminifera).

**Fig.26.-** **A)** Dades comparatives de l'índex SRI vs. carboni amb el model (Bertrand *et al.*, 1994) per la conca d' Organyà. **B)** Dades comparatives del percentatge de sofre total vs. carboni total amb el model (Bertrand *et al.*, 1994) per la conca d' Organyà



**Fig.27.-** **A)** Dades comparatives de l'índex SRI vs. carboni total amb el model (Bertrand *et al.*, 1994) per la conca d' Ribesalbes. **B)** Dades comparatives del percentatge de sofre total vs. carboni total amb el model (Bertrand *et al.*, 1994) per la conca de Ribesalbes.

