

El azabache de Asturias: características fisico-químicas, propiedades y génesis

I. SUÁREZ-RUIZ¹, M. J. IGLESIAS², A. JIMÉNEZ³, M. J. CUESTA⁴ y F. LAGGOUN-DÉFARGE⁵

¹ Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC). Ap. Co., 73. 33080-Oviedo (E-mail: isruiz@incar.csic.es).

² Área de Química Orgánica. Universidad de Almería. Carretera de Sacramento. 04120-Almería.

³ Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Arias de Velasco, s/n. 33005-Oviedo.

⁴ División de Prospectiva, Vigilancia y Calidad. CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040-Madrid.

⁵ ISTO/UMR 611 CNRS-Université d'Orléans, Bâtiment Géosciences, BP 6759, Cedex 2, Orléans. (Francia)

Resumen: En este trabajo se exponen los resultados del estudio petrológico y geoquímico efectuado sobre el azabache asturiano de Oles (Kimmeridgiense, Jurásico) mediante el cual, se ha podido establecer el origen y naturaleza de este material, su composición y la causa de sus propiedades excepcionales. El azabache es un carbón perhidrogenado cuyas características especiales son debidas a la adsorción y retención de hidrocarburos en su estructura macromolecular en estadios diagenéticos tempranos provocando que su evolución posterior durante el proceso de carbonificación sea anómala. Además, la modificación de las propiedades del azabache, particularmente las texturales, por los hidrocarburos retenidos en su estructura confiere a este material una elevada estabilidad y lo preserva de la alteración con el paso del tiempo.

Palabras Clave: Azabache, Oles (Asturias), Carbón perhidrogenado, Rango del carbón, Petrología orgánica, Geoquímica orgánica.

Abstract: This work shows the petrographic and geochemical results obtained from the study of Asturian jet (Kimmeridgian, Jurassic) from Oles (Asturias, Northwestern Spain). By means of this research it was possible to determine the nature of this material, its composition and to explain its exceptional and anomalous properties. Asturian jet is a perhydrous coal, whose characteristics were promoted by the adsorption and retention of migrated hydrocarbons within its macromolecular structure in its early diagenetic stages. This gave rise to an anomalous evolution during the subsequent coalification processes. Moreover, the modification of its textural properties by the adsorbed hydrocarbons within the jet structure explains the great stability of this material which remains unaltered over long periods of time.

Key words: Jet, Oles (Asturias), Perhydrous coal, Coal rank, Organic petrology, Organic geochemistry.

El azabache es un material semi-precioso conocido y utilizado desde la prehistoria a la actualidad, aunque en España la primera cita sobre su existencia se debe a San Isidoro en el Siglo VII (IGME, 1986). Al azabache se le han atribuido poderes y propiedades mágicas y defensivas además de medicinales y quirománticas (Gómez-Tabanera, 1978; IGME, 1986; Muller, 1987). El trabajo artesano del azabache tuvo su época de esplendor aproximadamente entre los siglos XI al XVII ligado en buena parte a la peregrinación en la época dorada del Camino de Santiago, si bien comenzó su

declive hacia finales del siglo XVI influenciado por los hechos y acontecimientos de la época. En muchos museos europeos se conservan importantes tallas en azabache de esa época (Gómez-Tabanera, 1978; Muller, 1987). En siglos más recientes la producción y el tallado, así como su industria se ha desarrollado de manera bastante irregular (Gómez-Tabanera, 1978; IGME, 1986). Actualmente se sigue trabajando de manera artesanal en Asturias y Galicia aplicando modernas técnicas y diseños tanto en la fabricación de objetos ornamentales como en artículos de joyería muchas veces

engarzados en plata, oro y coral. El resultado es un producto de calidad, singular y atractivo donde el único problema estriba en su escasez.

El azabache asturiano se encuadra dentro de la clase de carbones conocidos con el término inglés de "jet" cuya definición se encuentra recogida en Stach et al. (1982) y Teichmüller (1992). Sobre él existen diversas publicaciones, muchas de ellas ligadas a tradiciones, leyendas e historia como en el caso de la de Gómez-Tabanera (1978). Otras lo describen junto con azabaches de otras procedencias (Muller, 1987). En el ámbito científico existen algunas investigaciones realizadas sobre este material. Así, Suárez-Vega (1974), Campón et al. (1978) y Solans Huguet et al. (1980) establecen su edad y posición en la columna estratigráfica, aunque la primera referencia a los terrenos en los que se encuentra el azabache es debida a Schulz (1858). Campón et al. (1978) y Solans Huguet et al. (1980) detallan algunas de sus propiedades físico-químicas y macroscópicas referentes al color marrón-pardo oscuro de su raya y su microdureza Vickers (85kp/cm² equivalente a 2,35 en la escala de Mohs). Solans Huguet et al. (1980) indican que el azabache tiene una composición a base de vitrita (microlitotipo del carbón). Estos autores además, midieron la reflectancia en aire y aceite y determinaron los correspondientes índices de refracción y absorción. El Instituto Geológico y Minero de España efectuó un estudio y publicó un amplio informe en relación a las posibilidades de azabaches en Asturias (IGME, 1986). En él se reconocieron más de 35 indicios entre Gijón y Ribadesella entre los cuales destaca el yacimiento de Oles por el espesor y calidad de su azabache. Valenzuela et al. (1986) y Valenzuela (1988) lo asignaron definitivamente a la Formación Lastres, dentro del Jurásico Superior. Blanco et al. (1996) realizaron un trabajo encaminado a establecer las relaciones entre las características de los azabaches artesanales asturianos y su calidad.

En la pasada década los laboratorios de petrología del Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC, Oviedo) desarrollaron un estudio en el ámbito de los carbones perhidrogenados, de la influencia de los procesos de hidrogenación en la evolución natural de los mismos y de la efectividad de los parámetros de rango. En este estudio, el azabache de Oles se incluía como un carbón perhidrogenado típico. Los resultados de esta investigación se encuentran recogidos en dos tesis doctorales (Jiménez, 1995 y Cuesta, 2004) y en una serie de publicaciones citadas en el presente trabajo. Sin embargo hasta ahora no existe un trabajo que explique la naturaleza del azabache y la razón de sus propiedades excepcionales. Por lo tanto, en este artículo se recopila y sintetiza toda la información científica existente en relación con este

material, incluyendo además, nuevos datos relacionados con sus propiedades en fluorescencia. Toda esta información, considerada por primera vez en su conjunto, permite establecer inequívocamente el origen y naturaleza, composición, anomalías y propiedades del azabache asturiano, objetivo fundamental de este trabajo. Específicamente, se describe el proceso de evolución sufrido por este material el cual permite explicar las discrepancias sobre la interpretación de sus parámetros y características y se establece el rango real del mismo. Los datos de esta investigación explican de modo científico las cualidades del azabache asturiano, cualidades que hicieron de él un material semi-precioso y que son la característica fundamental por la cual es conocido.

Materiales y Métodos

La muestra de azabache sobre la que se realizó este estudio fue recogida en 1991 en la mina subterránea La Cimera, en la localidad asturiana de Oles (Villaviciosa). El tratamiento y preparación de esta muestra para los análisis que permitieron su caracterización son los descritos en Jiménez (1995) y Cuesta (2004) y la metodología empleada se presenta en la Tabla I.

Se ha realizado una caracterización petrográfica y química convencional tanto del azabache de partida como de sus residuos sólidos resultantes de los diversos tratamientos a los que ha sido sometido. Para el análisis de la estructura física, microestructura y estructura ultrafina del azabache se emplearon la Difracción de Rayos X, la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) previa carbonización de la muestra, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), y de Barrido y Transmisión (STEM). Como propiedades texturales se determinaron la porosidad, el volumen de poros, las densidades real y aparente, y la distribución de poros. Para el análisis de su estructura y propiedades químicas se utilizaron la Espectroscopia de Infrarrojos con Transformada de Fourier (IRTF), las pirólisis Rock-Eval y Gray-King y el análisis termogravimétrico. Además, se determinó el índice de hinchamiento al crisol y se caracterizó la fracción orgánica del azabache soluble en cloroformo para la obtención de la proporción de alifáticos, aromáticos y componentes polares presentes en el extracto. La identificación de los compuestos presentes en dicha fracción se realizó por Cromatografía de Gases / Espectrometría de Masas (GC/MS) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón y de Carbono 13, RMN (¹H y ¹³C). Los análisis de la fracción termovaporizada del azabache y de los productos de su degradación primaria se realizaron por Pirólisis-Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas, Pirólisis-GC/MS a 350 °C y 610 °C, respectivamente. Finalmente, en la caracterización de los aceites

Tabla I. Metodología y técnicas empleadas en la caracterización y estudio del azabache.

Protocolo analítico:	Técnicas analíticas empleadas:	Aplicadas a:	Según procedimiento descrito en:
Caracterización Petrográfica y Química convencional Poder calorífico	Microscopía óptica de luz blanca reflejada Microscopía óptica de fluorescencia Análisis Químico Inmediato Análisis Químico Elemental	Material de partida Residuos de extracción Residuos de pirólisis Material de partida Residuos de extracción Material de partida Material de partida Residuos de pirólisis	Normas ISO 7404/3 y 7404/5 Suárez-Ruiz et al.(1994), Jiménez (1995) y Cuesta (2004) Martínez et al. (1987) Normas ISO 589, ISO 562 e ISO 1171
Estructura física, microestructura y estructura ultrafina	Difracción de Rayos X Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) Microscopía Electrónica de Barrido/Transmisión (STEM)	Material de partida Carbonizados a 1000°C Material de partida Material de partida	Laggoun-Défarage et al. (1994a, b) Rouzaud and Oberlin (1990), Laggoun-Défarage et al. (1994a, 2003) y Perrusel et al. (1999) Laggoun-Défarage et al. (1994a) y Jiménez et al. (1998a) Laggoun-Défarage et al. (1994a) y Cuesta (2004)
Propiedades texturales	Porosimetría (porosidad, densidades, distribución de poros, etc.)	Material de partida	Suárez-Ruiz et al. (1994), Jiménez (1995), Jiménez et al. (1998a) y Cuesta (2004)
Pirólisis	Gray-King (550°C) Rock-Eval Análisis termogravimétrico	Material de partida Material de partida Material de partida	Suárez-Ruiz et al. (1994), Jiménez (1995), Jiménez et al. (1998a, b) y Cuesta (2004) Espitalié et al. (1985, 1986) Suárez-Ruiz et al. (1993), Jiménez (1995), Arenillas et al. (2003) y Cuesta (2004)
Estructura química, propiedades químicas	Tratamiento con disolventes orgánicos (extracciones) Espectroscopía de Infrarrojos con Transformada de Fourier (IRTF) Cromatografía de Gases/Espectrometría de masas (GC/MS) Resonancia Magnética Nuclear de protón y de Carbono 13, RMN (¹ H, ¹³ C) Pirólisis-Cromatografía de Gases /Espectrometría de Masas (PY-GC/MS) Resonancia Magnética Mono- y Bidimensional (1D-RMN, 2D-RMN) Índice de Hinchamiento al Crisol	Material de partida Material de partida Residuos sólidos de extracción Residuos sólidos de pirólisis Aceites de pirólisis Material soluble Aceites de pirólisis Material soluble Aceites de pirólisis Fracción termovaporizada a 350°C Productos de degradación primaria a 610°C Aceites de pirólisis Material de partida	Blanco et al. (1992), Suárez-Ruiz et al. (1994) y Jiménez et al. (1998a) Iglesias et al. (1995, 2001, 2002) y Jiménez et al. (1998b) Jiménez et al. (1998b) y Cuesta (2004) Iglesias et al. (2001, 2002, 2003) y Cuesta (2004) Iglesias et al. (2000) Iglesias et al. (2001, 2002, 2003) y Cuesta (2004) Iglesias et al. (2001) Iglesias et al. (2000, 2002, 2003) Iglesias et al. (2006) Jiménez (1995), Jiménez et al. (1998a), Iglesias et al. (2001) y Cuesta (2004)
Propiedades tecnológicas			

generados por pirólisis se emplearon la Resonancia Magnética Mono- y Bidimensional, 1D-RMN y 2D-RMN y algunas de las técnicas anteriormente señaladas.

El conjunto de todas estas técnicas aplicadas al azabache y a sus productos térmicos ha permitido la caracterización completa de este material, de su naturaleza y de sus propiedades físico-químicas.

Resultados y Discusión

El azabache es un carbón húmico (Figura 1a) tradicionalmente considerado como una variedad del lignito. Macroscópicamente este material es un vitreno, es decir uno de los litotipos definidos en los carbones húmicos. El azabache es de color negro, brillante, ligero, compacto, relativamente duro, con fractura de cúbica a concooidal que proporciona fragmentos de bordes netos y cortantes, y es susceptible de ser tallado y pulido. Está caracterizado por su gran estabilidad en el tiempo después de prolongadas exposiciones al aire. Es un material muy escaso, de edad Kimmeridgiense (Jurásico) (Suárez Vega, 1974; Campón et al., 1978) que se ha originado a partir de troncos leñosos arrastrados y depositados entre las areniscas de la Formación Lastres (Valenzuela et al., 1986; Valenzuela, 1988) en un ambiente sedimentario de tipo transicional. Aparece de manera dispersa, a modo de lentejones de espesor variable (2-6 cm de espesor) y con poca continuidad lateral (1,5-8,0 m de longitud) de acuerdo con lo indicado por Campón et al. (1978), Solans Huguet et al. (1980), Jiménez (1995) y Jiménez et al. (1998a). Fragmentos de azabache de mayores dimensiones son excepcionales y raros (Figura 1a).

Características petrográficas y químicas

La caracterización petrológica y geoquímica convencional efectuada sobre el azabache (Suárez-Ruiz et al., 1994; Jiménez, 1995; Cuesta et al., 1999; Cuesta, 2004) ha demostrado que este material tiene propiedades diferentes y anómalas con respecto a las reconocidas en otros carbones húmicos. Microscópicamente está constituido por un solo grupo maceral, la huminita/vitrinita (Figura 1b). Su maceral predominante dentro de este grupo es la ulminita (85,5% vol.) que muestra una fluorescencia poco intensa (Flujo de Emisión, $F = 2,09$ unidades arbitrarias según datos del análisis espectral en Figura 2) y en las altas longitudes de onda (máximo de intensidad I^{\max} : 598 nm y QF-535: 3,05; Figura 2). La alteración del espectro de fluorescencia de la ulminita durante 30 minutos de irradiación es positiva en los 5 primeros minutos y luego constante (Figura 2). La deriva cromática (QF) muestra una tendencia similar (Figura 2). La reflectancia de la ulminita (Figura 1b) es muy baja (0,39%), razón por la que el azabache ha sido consi-

derado tradicionalmente dentro del rango de los lignitos. Su composición química es casi exclusivamente orgánica, prácticamente sin materia mineral (contenidos en cenizas en base seca menores de 1,1%), con valores muy bajos de humedad (2,9%), azufre y nitrógeno (menores de 1,5% en ambos casos) y con contenidos relativamente altos en carbono (84,8% en base seca y libre de cenizas), elevados en materias volátiles (54,9% en base seca) y especialmente elevados en hidrógeno (5,9% en base seca y libre de cenizas). La relación atómica H/C (0,83) permite incluir al azabache dentro de la categoría de los carbones perhidrogenados.

Las causas que pueden promover la existencia de carbones perhidrogenados son diversas, aunque el producto final es en todos los casos un material que tiene sus propiedades muy modificadas, lo que hace que sus parámetros físico-químicos característicos sean diferentes de los que normalmente presentan los carbones no perhidrogenados. Así el carácter perhidrogenado del azabache justifica, por ejemplo, su alto poder calorífico (8.163 kcal/kg) anómalo y bastante diferente del atribuido normalmente a los lignitos. Esto es debido a que el enriquecimiento en hidrógeno produce un aumento del número de enlaces C-H alifáticos (Cuesta, 2004) que son los que liberan una mayor cantidad de calor durante la combustión. El azabache está caracterizado por el predominio de estructuras alifáticas en relación con las aromáticas condensadas tal y como ha sido demostrado a partir de los análisis IRTF (Iglesias et al., 1995). Este estudio también demostró que las estructuras aromáticas son de pequeño tamaño y que presentan un modelo de sustitución inusual. Los tradicionales parámetros físico-químicos (van Krevelen, 1993; Taylor et al., 1998) indicadores de rango (o grado de evolución alcanzado) en los carbones no son aplicables a este carbón pues los resultados obtenidos son obviamente contradictorios. Sin embargo, su contenido en carbono y el rango de la materia orgánica de las series sedimentarias próximas a los afloramientos del azabache (Suárez-Ruiz, 1988; Suárez-Ruiz y Prado, 1995) permiten estimar su rango como el de un carbón bituminoso de altos volátiles (carbones de rango medio de acuerdo con la última clasificación de carbones ISO), lo que por otro lado concordaría con la reflectancia (0,72%) de la flobafinita. La flobafinita es el segundo componente vitrinitico de este carbón que se encuentra en bajos porcentajes (14,5% vol) y que no muestra fluorescencia al ser irradiado con iluminación azul-violeta (Figuras 1b y 2).

Estructura física y microestructura. Propiedades texturales.

Las anómalas y contradictorias características encontradas en el azabache derivan de un enriquecimiento anor-

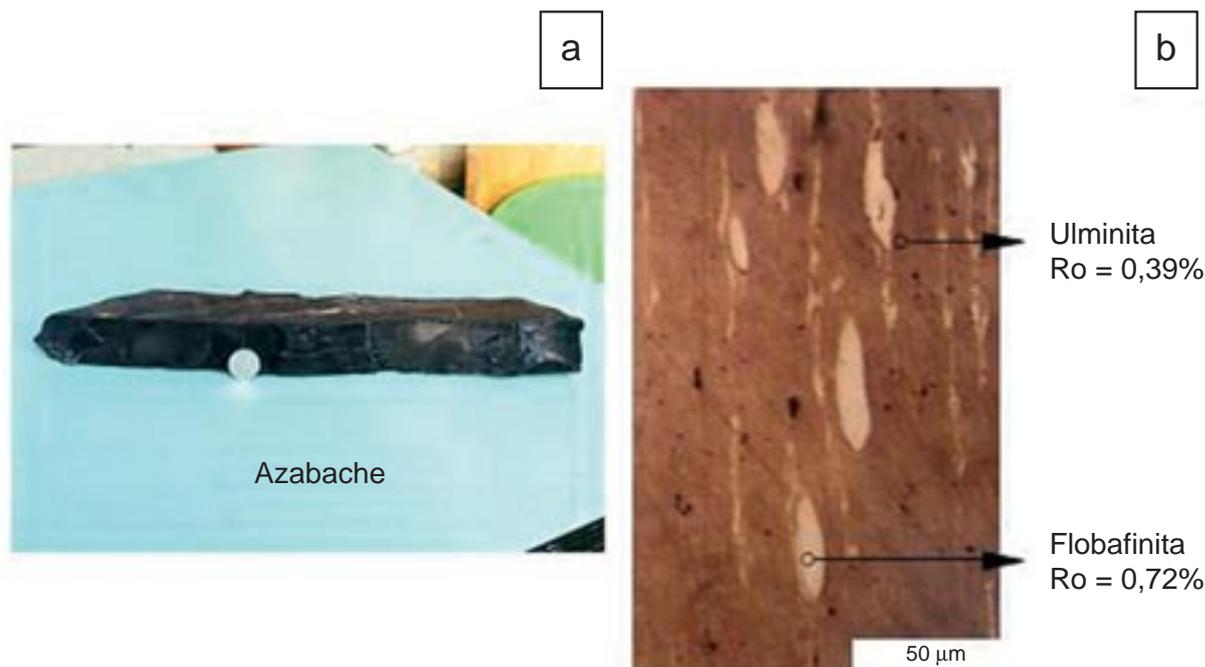


Figura 1. a) Aspecto macroscópico del azabache. b) Microfotografía del azabache en microscopía óptica de luz blanca reflejada y objetivo de 50x en inmersión en aceite (Ro = Reflectancia media estadística).

malmente elevado en hidrógeno. De hecho, el azabache es un carbón perhidrogenado debido a que en estadios diagenéticos tempranos sufrió una impregnación por aceites/petróleos (Suárez-Ruiz et al., 1994) migrados de los sedimentos subyacentes del Pliensbaquiense que en esta zona del Norte de España son rocas madre de petróleo con querógeno de tipo II (Suárez-Ruiz, 1988; Suárez-Ruiz y Prado, 1995). Por otra parte, la absorción y retención de hidrocarburos en la estructura de la ulminita queda reflejado en las propiedades de fluorescencia que presenta este carbón (Figura 2; Suárez-Ruiz et al., 1994). Dentro de la ulminita los hidrocarburos migrados quedaron retenidos únicamente en la meso- y microporosidad de este componente tal y como lo demuestra la distribución de poros (Jiménez, 1995; Jiménez et al., 1998a; Iglesias et al., 2001; Cuesta, 2004) así como su baja porosidad ($\Omega=4,9\%$, Jiménez, 1995; Jiménez et al., 1998a), características típicas de sustancias con una estructura líquida/fluida que indica que una parte importante de sus poros se encuentran cerrados y/o bloqueados. Generalmente la existencia de poros bloqueados va ligada al proceso de evolución del carbón y a su correspondiente incremento de rango; sin embargo, en el presente caso, el bloqueo de los poros es debido a los hidrocarburos secundarios retenidos en la estructura del azabache. El resto de las propiedades texturales de este carbón referentes a volumen de poros y la baja densidad que presenta (Campón et al., 1978; Jiménez, 1995; Cuesta, 2004) se

encuentran igualmente muy modificadas (Jiménez, 1995; Jiménez et al., 1998a; Cuesta, 2004) y lejos de los valores descritos para carbones no perhidrogenados de similar composición maceral y rango.

La estructura física (organización y ordenamiento de las laminas poliaromáticas planas, aisladas o apiladas paralelamente y que constituyen las denominadas Unidades Básicas Estructurales, BSU) del azabache, analizada por DRX, ha permitido observar que estas BSU se distribuyen al azar. La distancia media entre las láminas aromáticas ($d_{002} = 4,38 \text{ \AA}$), el tamaño de las BSU (13 \AA) y el promedio de capas aromáticas ($\langle N \rangle = 3$) indica en conjunto para el azabache un alto grado de desorganización o una organización estructural muy baja (Jiménez, 1995; Jiménez et al., 1999; Cuesta, 2004), que en este caso es promovida y mantenida por el alto contenido en hidrógeno proporcionado por los hidrocarburos en la estructura macromolecular de este carbón.

La influencia de este tipo de sustancias también se manifiesta en las características que presenta su microestructura (orientación mutua de las BSU). Los análisis por TEM de los Dominios de Orientación Molecular (MOD) generados en el coque del azabache obtenido a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ han permitido observar que el tamaño de estos dominios estaba comprendido entre $150\text{-}250 \text{ \AA}$ cuando realmente por las características de este carbón deberían de ser inferior a 100 \AA (Cuesta, 2004). Esto se ex-

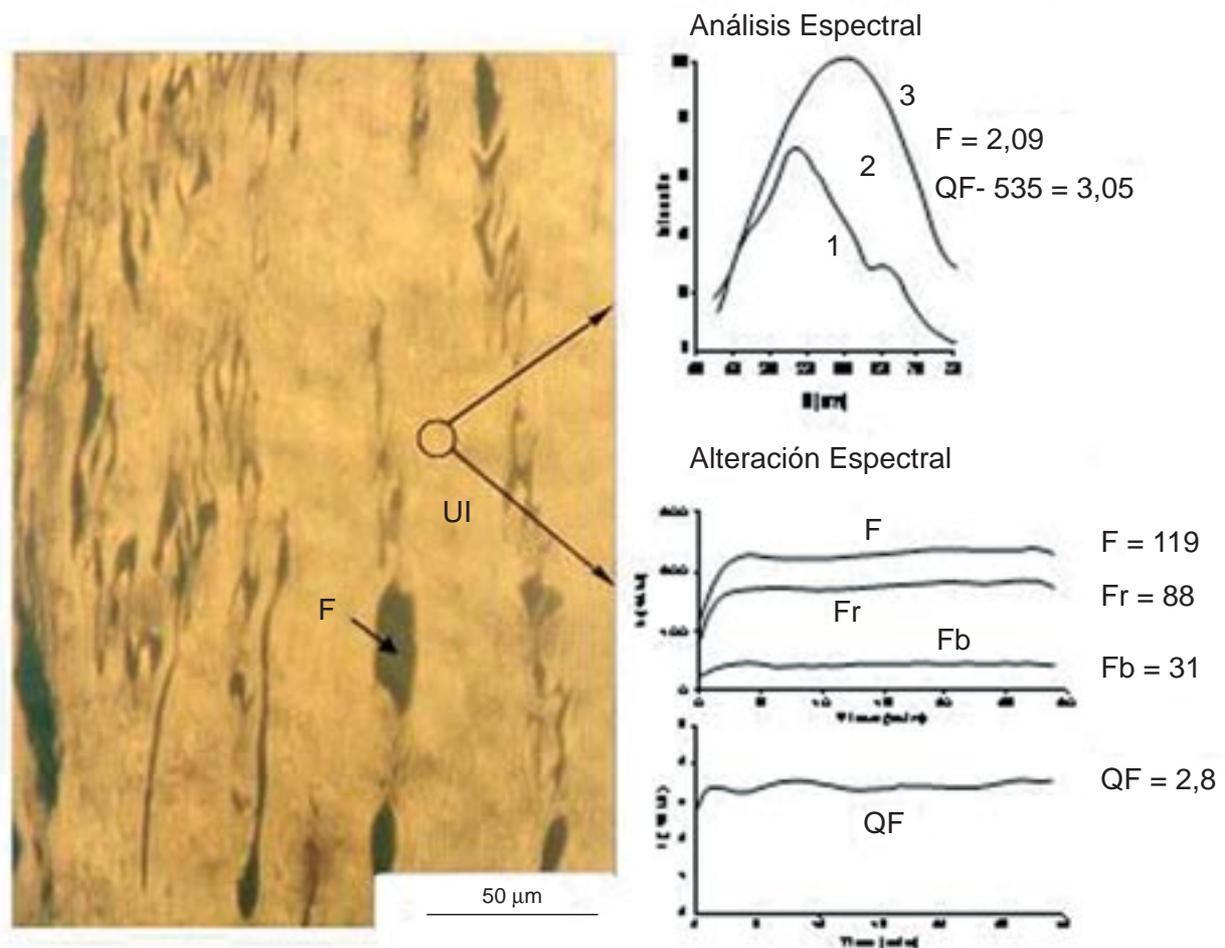


Figura 2. Microfotografía del azabache en fluorescencia (iluminación azul-violeta) y objetivo de 50x en inmersión en aceite (UI: ulminita y F: flobafinita). Los análisis espectrales y de alteración espectral fueron realizados en microscopía óptica con iluminación ultravioleta, objetivo de 50x en inmersión en agua (Parámetros espectrales F: flujo de emisión entre 430-750 nm; QF-535: cociente de la relación de áreas del espectro, área entre 535-750 nm/430-535 nm. Parámetros de alteración espectral: F: alteración del flujo de emisión; QF: deriva cromática).

plica porque la presencia de sustancias bituminosas en la matriz carbonosa del azabache proporciona un medio suspensivo adicional que provoca un aumento de fluidez, alta plasticidad y por lo tanto un aumento del tamaño de los dominios de orientación molecular (Perrussel et al., 1999; Cuesta, 2004) hecho consistente con el alto índice de hinchamiento al crisol observado (5 1/4, ver Jiménez, 1995; Jiménez et al., 1998a; Iglesias et al., 2001) y con la baja viscosidad (Cuesta, 2004). Estas características son debidas a que las sustancias que se encuentran ocluidas en la porosidad del azabache interactúan fuertemente con la matriz carbonosa durante el tratamiento térmico, puesto que no pueden salir hacia la superficie quedando así atrapadas en el interior de la partícula en fase de expansión generando entonces las características previamente descritas (Cuesta, 2004).

En la caracterización de este material por SEM, se observó una textura laminar, granular y rugosa de aspecto heterogéneo (Jiménez et al., 1998a; Iglesias et al., 2001; Cuesta, 2004), características que se modifican con el tratamiento térmico de este material. El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión (STEM) permitió observar que el azabache está constituido por una matriz relativamente amorfa y muy porosa, con poros cuyo tamaño varía entre 500 Å y 0,1 µm (Laggoun-Défarge et al., 1994a; Cuesta, 2004). Las estructuras vegetales que habían sido definidas por microscopía óptica (Suárez-Ruiz et al., 1994), a esta escala de análisis son escasas y en general difusas. Sus tejidos botánicos son amorfos y por tanto la estructura ultrafina puede considerarse como relativamente homogénea lo que supone una diferencia significativa con respecto a lo descrito para la textura de las vitrini-

tas en carbones no perhidrogenados (Laggoun-Défarge et al., 1994a,b; Cuesta, 2004).

Estructura y propiedades químicas.

Las propiedades químicas del azabache también se encuentran altamente modificadas por la presencia de sustancias hidrogenadas en su estructura molecular. Los compuestos responsables de su hidrogenación no pueden ser volatilizados a bajas temperaturas durante los tratamientos térmicos, tal y como se deduce de los bajos valores obtenidos para el pico S1 del Rock-Eval (1,95 mg HC/g roca) (Suárez-Ruiz et al., 1994; Jiménez et al., 1998a). Sin embargo, este carbón se caracteriza por su alto potencial petrolífero muy superior al descrito en la literatura para los carbones húmicos de bajo rango, tal y como lo demuestran los valores del parámetro S2 del Rock-Eval (354,7 mg HC/g roca) (Suárez-Ruiz et al., 1994; Jiménez et al., 1998a) y los rendimientos en aceite obtenidos por pirólisis Gray-King (316,7 mg HC/g roca) (Suárez-Ruiz et al., 1994; Zorroza et al., 1996; Jiménez et al., 1998a). Por otro lado, los rendimientos en aceite de este carbón son siempre superiores a los rendimientos en gas (Jiménez, 1995; Jiménez et al., 1998a; Cuesta, 2004).

El azabache se caracteriza además por su baja termoestabilidad de acuerdo con los valores del parámetro T_{max} (422°C) (Suárez-Ruiz et al., 1994; Jiménez et al., 1998a) y de T_{DTGmax} (<425°C) (Suárez-Ruiz et al., 1993; Jiménez et al., 1994, 1998a; Jiménez, 1995; Arenillas et al., 2003) obtenidos en su pirólisis Rock-Eval y en el análisis termogravimétrico respectivamente. Esta reducción en la termoestabilidad del azabache se ha interpretado como debido al efecto de la hidrogenación sobre los procesos de aromatización y condensación. Así, durante el tratamiento térmico de este carbón predominan las reacciones de despolimerización sobre las de policondensación (Jiménez et al., 1998b), al contrario de lo que normalmente ocurre con los carbones no perhidrogenados.

El tratamiento con disolventes orgánicos no modifica las características de reflectancia y fluorescencia descritas para el material de partida (Iglesias et al., 2003; Cuesta, 2004). No obstante, la extracción facilita la expulsión de los hidrocarburos más ligeros durante los posteriores tratamientos térmicos, debido a que los disolventes orgánicos debilitan parcialmente la cohesión de la estructura molecular del azabache. Los rendimientos en material soluble en disolventes orgánicos son muy bajos (0,21% en $CHCl_3$) (Suárez-Ruiz et al., 1994; Jiménez et al., 1998a; Iglesias et al., 2000, 2001, 2002). Los análisis GC/MS de esta fracción soluble han demostrado que está constituida por compuestos aromáticos donde predominan los derivados del naftaleno (Iglesias et al., 2002, 2003; Cuesta, 2004). Además se detectó

una mayor proporción de los alquilnaftalenos térmicamente más estables siendo la relación 2-metilnaftaleno/1-metilnaftaleno próxima a 2 (Iglesias et al., 2001a, 2002). Esta relación indica que el rango real de este carbón está próximo al de los carbones bituminosos de altos volátiles tal y como se mencionó anteriormente y, por lo tanto, más alto que el tradicionalmente aceptado de lignito, apuntado por parte de algunos parámetros físico-químicos de rango, entre ellos la reflectancia de su ulminita. Los análisis 1H -RMN de esta fracción soluble también revelaron la presencia de compuestos aromáticos sustituidos por cadenas alquílicas largas (Iglesias et al., 2001, 2003; Cuesta 2004).

En el azabache la cantidad de compuestos termodesorbidos durante el análisis de su fracción termovaporizada (Iglesias et al., 2000, 2002, 2003; Cuesta, 2004) se encuentra incrementada por la incorporación de las sustancias bituminosas secundarias a la matriz del mismo. La composición de esta fracción (analizada por Py-GC/MS a 350°C) está de acuerdo con los resultados obtenidos de los análisis por GC/MS y 1H -RMN sobre la fracción soluble de este carbón (Iglesias et al., 2001, 2002, 2003; Cuesta, 2004) y con lo previamente indicado por Suárez-Ruiz et al. (1994), Jiménez (1995) y Jiménez et al. (1998a). Estos autores detectaron que en la fracción soluble del azabache, los compuestos polares son los predominantes (en cantidades algo superiores al 77%).

La caracterización molecular de la estructura carbonosa del azabache (Iglesias et al., 2000, 2002, 2003) realizada por Py-GC/MS (610 °C) confirma un rango equivalente al de los carbones bituminosos altos en volátiles. Los compuestos predominantes en los productos de degradación son fenoles simples en cantidades que oscilan entre el 47 y el 56%, coincidente con la concentración descrita en la literatura para algunos carbones del rango de los sub-bituminosos/bituminosos de altos volátiles. Por otro lado, no se detectaron ni metoxifenoles ni catecoles (Iglesias et al., 2000, 2001, 2002, 2003; Cuesta, 2004), compuestos habituales en carbones de bajo rango (lignitos).

Los espectros IRTF de los aceites generados durante la pirólisis del azabache (Suárez-Ruiz et al., 1994; Iglesias et al., 1997, 2001, 2006; Jiménez et al., 1998b; Cuesta, 2004) presentan una gran similitud con los del carbón de partida; sugiriendo que ambos, aceites y carbón de partida, están constituidos por fragmentos estructuralmente semejantes siendo la única diferencia la relacionada con la hidrogenación y condensación de estructuras. El estudio de estos mismos aceites por GC/MS, y 1D-RMN y 2D-RMN (Iglesias et al., 2000, 2001, 2002, 2003, 2006; Cuesta, 2004) proporcionó información adicional sobre dichos fragmentos. De esta manera es posible concluir que el azabache presenta una naturaleza eminentemente fenólica en la que las estructuras presen-

tes se encuentran exclusivamente sustituidas en las posiciones 2 y 4 con respecto al grupo OH tal y como ocurre en la lignina. El conjunto de los datos analíticos obtenidos sobre los aceites de pirólisis del azabache han demostrado así el predominio de las reacciones de despolimerización sobre las de policondensación durante este proceso de pirólisis y explica la modificación importante de todas las propiedades del azabache por los hidrocarburos contenidos en su estructura.

Los cambios producidos tanto en la estructura química como física del azabache por los hidrocarburos retenidos en su esqueleto carbonoso hace que el proceso de combustión de este carbón se desarrolle de manera diferente al de los carbones no perhidrogenados (Cuesta et al., 2005). Por otro lado, estos cambios conllevan una modificación de sus propiedades texturales, tales como la porosidad entre otras, que impiden al oxígeno acceder fácilmente a los centros activos de este carbón (Cuesta, 2004), explicando así la gran estabilidad de este material después de prolongadas exposiciones al aire. Esto justifica la inalterabilidad del azabache a lo largo del tiempo, propiedad no habitual en carbones húmicos de rango similar.

El proceso de carbonificación en el azabache

Una vez descrito el origen y naturaleza del azabache asturiano, su composición, propiedades y las causas de las mismas, en este apartado se explica la vía en que se ha desarrollado su proceso de carbonificación. Wert and Weller (1991) y Weller and Wert (1994) en sus estudios sobre azabaches de diferentes procedencias (el asturiano no estaba incluido en su estudio), concluyeron que eran una clase "genérica" de carbón con una química y una densidad similar a la de los carbones de rango sub-bituminoso, pero que, su proceso de carbonificación parecía haberse desarrollado de una manera especial ya que habían encontrado diferencias entre la estructura macromolecular de los azabaches y la de los carbones de rango similar. De hecho, en 1991, estos autores describieron al azabache como un carbón de rango bituminoso. Esto confirma que los azabaches, en general, presentan fuertes discrepancias en relación con su composición, rango y propiedades físico-químicas.

Normalmente durante el proceso de carbonificación del carbón la aromaticidad del mismo aumenta progresivamente. Este incremento se produce tanto en la aromaticidad del carbono como en la del hidrógeno y de manera paralela hasta el rango de antracitas (carbones de alto rango). A partir de este estadio tiene lugar un predominio de las reacciones de condensación y entrecruzamiento originando por tanto una disminución del hidrógeno aromático. El aumento de aromaticidad durante la carbonificación es el principal responsable de la varia-

ción de los parámetros de rango: contenido en carbono y reflectancia de la vitrinita. Sin embargo, un enriquecimiento anormal en hidrógeno de los carbones influye notablemente en los procesos de condensación de las unidades aromáticas, hecho observado a partir de los estudios IRTF (Iglesias et al., 1995; Jiménez, 1995; Cuesta, 2004) efectuados sobre el azabache. Esta influencia se traduce en un bloqueo y reducción de la velocidad de las reacciones de condensación y entrecruzamiento de su esqueleto aromático, provocando un desarrollo anómalo de la reflectancia (y de otras propiedades) durante el proceso de carbonificación posterior. Por lo tanto, los hidrocarburos incorporados secundariamente a la estructura del azabache, han provocado que su carbonificación no haya transcurrido siguiendo la vía establecida para carbones húmicos no perhidrogenados.

Los resultados de la caracterización global del azabache y aquellos obtenidos a nivel molecular demostraron que este carbón tiene una estructura fenólica con un alto potencial para la generación de aceites. En el azabache no se ha producido una evolución paralela entre las funciones oxigenadas presentes en el precursor de este material, básicamente la lignina, y las correspondientes propiedades físico-químicas. La presencia de compuestos hidrogenados condicionó un proceso de evolución de este carbón diferente al descrito para la lignina durante el proceso de carbonificación natural. En el caso del azabache, en la reorganización estructural del esqueleto de la lignina, los compuestos descritos como parte de su composición han jugado un papel primordial en los procesos de donación y transferencia de hidrógeno durante la carbonificación. Así, se ha promovido la estabilización de los oxi-radicales formados durante la maduración preservando la estructura fenólica de la lignina y afectando al desarrollo de reacciones de entrecruzamiento y condensación. Por tanto, puede asumirse que la evolución del azabache durante el proceso de carbonificación responde mejor a un modelo de hidrogenación frente al modelo térmico normalmente usado para explicar este proceso. En el modelo propuesto las reacciones son principalmente de hidrogenación, las cuales han impedido y/o bloqueado el crecimiento de las unidades aromáticas policíclicas que son, en conjunto, las responsables del aumento de la reflectancia de la huminita/vitrinita durante la carbonificación/evolución natural del azabache. La reflectancia depende de los índices de refracción y de absorción y estos, a su vez, están en función del tamaño de las unidades aromáticas y de los procesos de condensación. En el caso de los carbones perhidrogenados, y el azabache es un carbón perhidrogenado, los procesos de condensación y crecimiento de las unidades aromáticas no se desarrollan o bien lo hacen anormalmente.

Básicamente existen dos mecanismos que explican el efecto del proceso de hidrogenación sobre la reflectancia de la huminita/vitrinita (Petersen y Vosgerau, 1999). Estos mecanismos dependen además de la naturaleza y del tipo de enriquecimiento en hidrógeno (debido a un contenido en hidrógeno en la vitrinita inicialmente alto o a que el carácter perhidrogenado se ha producido por absorción de bitúmen y sustancias relacionadas). El azabache se adscribiría al segundo tipo de mecanismo en el cual el aumento de la reflectancia se ve limitado por el efecto inhibitorio que ejerce el bitúmen y/o aceites y sustancias relacionadas en las reacciones de entrecruzamiento y condensación de la estructura aromática de la huminita/vitrinita durante su evolución. Debido a ello, la reflectancia de la huminita/vitrinita presenta valores bajos con relación al grado de evolución real alcanzado por este carbón. La reducción o los valores anormalmente bajos de la reflectancia de la vitrinita es un fenómeno conocido como *reflectance suppression* (Barker, 1991) y el azabache proporciona uno de los mejores ejemplos de este fenómeno. Es precisamente debido a este problema el que la reflectancia de su ulminita no pueda ser considerada como parámetro de rango para evaluar su grado de evolución. Algunas de las características químicas encontradas son las que han permitido probar que el rango del azabache es más alto

que el del lignito, que es el que tradicionalmente se le había asignado.

Conclusiones

El azabache es un carbón húmico, del rango de los bituminosos (carbón de rango medio), perhidrogenado con propiedades anómalas y especiales por la incorporación de hidrocarburos migrados de otros sedimentos en su estructura macromolecular en estadios tempranos de su evolución diagenética. Esta absorción de hidrocarburos ha provocado una carbonificación anómala de este carbón durante el proceso de evolución orgánica potenciando las anomalías en sus propiedades físico-químicas. Los hidrocarburos son igualmente los responsables de la excepcional estabilidad del azabache que impide su degradación a lo largo del tiempo.

Agradecimientos

Los proyectos Europeos 7220/EC-757 y 7220/EC-769 han hecho posible el desarrollo de este trabajo sobre el azabache asturiano. Expresamos nuestro especial reconocimiento a las personas que trabajaron en el laboratorio de Petrografía del INCAR (CSIC) durante la ejecución de esta investigación, particularmente a José Manuel Fernández García, Félix Díaz García (fallecido), Luis Fernández González y José Ramón Montes. Finalmente, damos las gracias al revisor anónimo y editores de esta revista por las sugerencias y comentarios realizados en relación con este trabajo.

Bibliografía

- ARENILLAS, A., RUBIERA, F., PIS, J. J., CUESTA, M. J., IGLESIAS, M. J. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (2003): Thermal behaviour during pyrolysis of low rank perhydrous coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69: 371-385.
- BARKER, CH. (1991): An update on the suppression of vitrinite reflectance. *The Soc. for Org. Petrol. Newsletter*, 8: 8-11.
- BLANCO, C. G., PRADO, J. G., GUILLEN, M. D. AND BORREGO, A. G. (1992): Preliminary study of the extraction techniques in oil shales. *Org. Geochem.*, 18:313-316.
- BLANCO, C. G., VALENZUELA, M., SUÁREZ DE CENTI, C. Y FERNÁNDEZ PELLO, M. (1996): Características geoquímicas preliminares de azabaches artesanales del Kimmeridgiense de Asturias. *Geogaceta*, 20(3):677-688.
- CAMPÓN, E., FERNÁNDEZ, C. J. Y SOLANS HUGUET, J. (1978): El azabache de los yacimientos de Oles (Asturias). *Trabajos de Geología. Univ. de Oviedo*. 10: 161-166.
- CUESTA, M. J. (2004): *Caracterización de vitrinitas perhidrogenadas. Influencia del enriquecimiento en hidrógeno en su comportamiento durante la evolución térmica y la oxidación*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 362 pp.
- CUESTA, M. J., SUÁREZ-RUIZ, I., JIMÉNEZ, A. Y IGLESIAS, M. J. (1999): Estudio de las propiedades físico-químicas en carbones perhidrogenados (principalmente monomacrerálicos), influencia de la alta relación H/C sobre la reflectancia de la vitrinita. *Abstracts, V Reunión del Grupo Español del Carbón. Oviedo, España*. 237-240.

- CUESTA, M. J., RUBIERA, F., ARENILLAS, A., IGLESIAS, M. J., SUÁREZ-RUIZ, I. AND PIS, J. J. (2005): Evaluation of the combustion behaviour of perhydrous coals by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 81:333-337.
- ESPITALIÉ, J., DEROO, G. ET MARQUIS, F. (1985): La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 40:563-783.
- ESPITALIÉ, J., DEROO, G. ET MARQUIS, F. (1986): La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 41:73-89.
- GÓMEZ-TABANERA, J. M. (1978): Azabache. Amuleto de la vieja Europa y ámbra negro de Asturias. *Bol. del Instituto de Estudios Asturianos*, 90-91:1-33.
- IGLESIAS, M. J., JIMÉNEZ, A., LAGGOUN-DEFARGE, F. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (1995): FTIR Study of pure vitrains and associated coals. *Energy & Fuels*, 9(3):458-466.
- IGLESIAS, M. J., JIMÉNEZ, A. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (1997): Structural characterization of oils generated by the Gray-King pyrolysis of vitrains and oil/vitrain relation. In: A. Ziegler; K.H. van Heek, J. Klein and W. Wanzl (Ed.): *Proceedings of the 9th International Conference on Coal Science*, 1:285-288.
- IGLESIAS, M., JIMÉNEZ, A., DEL RÍO, J. C. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (2000): Molecular characterization of vitrinite in relation to natural hydrogen enrichment and depositional environment. *Organic Geochemistry*, 31:1285-1299.
- IGLESIAS, M. J., CUESTA, M. J., LAGGOUN-DÉFARGE, F. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (2001): The influence of impregnation by hydrocarbons on coal structure during its thermal evolution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58/59:841-871.

- IGLESIAS, M. J., DEL RÍO, J. C., LAGGOUN-DÉFARGE, F., CUESTA, M. J. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (2002): Control of the chemical structure in perhydrous coals by FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62/1:1-34.
- IGLESIAS, M. J., DEL RÍO, J. C., LAGGOUN-DEFARGE, F., CUESTA, M. J. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (2003): Chemical-structural characterization of solvent and thermal extractable material from perhydrous vitrinites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69:387-40.
- IGLESIAS, M. J., CUESTA, M. J., LAGGOUN-DÉFARGE, F. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (2006): 1D-NMR and 2D-NMR analysis of the thermal degradation products from vitrinites in relation to their natural hydrogen enrichment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77:83-93.
- IGME. (1986): *Posibilidades de azabaches en Asturias*. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Informe interno, 106 pp.
- JIMÉNEZ, A. (1995): *Estudio del grupo vitrinita en carbones de distinto rango. Determinación de sus propiedades y relaciones con su génesis*. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 255 pp.
- JIMÉNEZ, A., IGLESIAS, M. J., LAGGOUN-DÉFARGE, F. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (1998a): Study of physical and chemical properties of vitrinites. Inferences on depositional and coalification controls. *Chemical Geology*, 150:197-221.
- JIMÉNEZ, A., IGLESIAS, M. J. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (1998b): Gray-king pyrolysis of vitrains: new insights into the chemical structure of vitrinites and implications for the increase in reflectance. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46:127-145.
- JIMÉNEZ, A., IGLESIAS, M. J., LAGGOUN-DÉFARGE, F. AND SUÁREZ-RUIZ, I. (1999): Effect of the increase in temperature on the evolution of the physical and chemical structure of vitrinite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50:117-148.
- JIMÉNEZ BAUTISTA, A., FUENTE, E., LAGGOUN-DÉFARGE, F. ET SUÁREZ-RUIZ, I. (1994): Etude du comportement thermique des vitrains de différent rang par analyse thermogravimétrique. *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine (BCREDP), Spécial publ.*, 18:317-321.
- KREVELEN, D. W. VAN (1993): *Coal*. Elsevier. Amsterdam, 979 pp.
- LAGGOUN-DEFARGE, F., LALLIER-VERGES, E., SUÁREZ-RUIZ, I., JIMÉNEZ BAUTISTA, A., GUET, J. M. ET CLINARD, CH. (1994a): Texture ultrafine des vitrinites. Relations avec les propriétés optiques et physiques. *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine (BCREDP), Spécial publ.*, 18:263-271.
- LAGGOUN-DÉFARGE, F., LALLIER-VERGES, E., SUÁREZ-RUIZ, I., COHAUT, N., JIMÉNEZ BAUTISTA, A., LANDAIS, P. AND PRADO, J. G. (1994b): Evolution of vitrinite ultrafine structure during artificial thermal maturation. In: *Vitrinite reflectance as a maturity parameter. Applications and limitations* (P. K. Mukhopadhyay and W. G. Dow, Editors), American Chemical Society Symposium Series. ACS Books, 12(570):194-20.
- LAGGOUN-DEFARGE, F., ROUZAUD, J. N., IGLESIAS, M. J., SUÁREZ-RUIZ, I., BULLIT, N. AND DISNAR, J. R. (2003): Coking properties of perhydrous low-rank vitrains. Influence of pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67:263-276.
- MARTÍNEZ, L., PRADIER, B. ET BERTRAND, P. (1987): La microspectrofluorimétrie en pétrologie organique. Méthodologie et application à l'étude de la maturation des algues fossiles du Toarcien du bassin de Paris. *C.R. Acad. Soc. Paris*, 304(Série III):9:441.
- MULLER, H. (1987): *Jet*. Butterworths Gem Books. 149 pp.
- PERRUSEL, B. P., LAGGOUN-DEFARGE, F., SUÁREZ-RUIZ, I., JIMÉNEZ, A., IGLESIAS, M. J. AND ROUZAUD, J. N. (1999): About some factors affecting suppression of vitrinite reflectance. In: *Prospects for Coal Science in the 21st Century*. B. Q. Li and Z. Y. Liu (Editors). Shanxi Science & Technology Press, 1:145-148.
- PETERSEN, H. I. AND VOSGERAU, H. (1999): Composition and organic maturity of Middle Jurassic coals, North-East Greenland: evidence for liptinite-induced suppression of huminite reflectance. *Int. Journal of Coal Geology*, 41:257-274.
- ROUZAUD, J. N. AND OBERLIN, A. (1990): The characterization of coals and cokes by Transmisión Electrón Microscopy. In: *Advances methodologies in coal characterization*. (Ed. Charcoset, H.). Elsevier, 17:311-335.
- SCHULZ, G. (1858): *Descripción geológica de la provincia de Oviedo*. 138 pp. Madrid.
- SOLANS HUGUET, J., CAMPÓN, E. Y FERNÁNDEZ, C. J. (1980): Notas sobre el azabache en Asturias. *Gemología. Boletín de la Asociación Española de Gemología (A.E. de G.)*, 12 (45-46): 5-13.
- STACH, E., MACKOWSKY, M. TH., TEICHMÜLLER, M., TAYLOR, G.H., CHANDRA, D. AND TEICHMULLER, R. (1982): *Textbook of coal petrology*. Gebrüder Borntraeger. Berlin. Stuttgart, 535 pp.
- SUÁREZ-RUIZ, I. (1988): *Caracterización, clasificación y estudio de la evolución de la materia orgánica dispersa (MOD) en el Jurásico de Asturias y Cantabria*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 372 pp.
- SUÁREZ-RUIZ, I., JIMÉNEZ BAUTISTA, A., LAGGOUN-DEFARGE, F. AND FUENTE ALONSO, E. (1993): Comparative study of thermal behaviour of vitrains and coal with different rank. In: *Petrology and Chemical characterization; chemical reactions; environmental science*. (Ed. K.H. Michaelian). International Conference on Coal Science. 7th ICCS. Coal Science, Conference Proceedings. 1: 603-606.
- SUÁREZ-RUIZ, I., IGLESIAS, M. J., JIMÉNEZ BAUTISTA, A., LAGGOUN-DEFARGE, F. AND PRADO, J. G. (1994): Petrographic and geochemical anomalies detected in the Spanish Jurassic jet. In: *Vitrinite reflectance as a maturity parameter. Applications and limitations*. (P. K. Mukhopadhyay and W. G. Dow, Editors). American Chemical Society Symposium Series. ACS Books. 6(570): 76-92.
- SUÁREZ-RUIZ, I. AND PRADO, J. G. (1995): Characterization of Jurassic black shales from Asturias (Northern Spain): Evolution and petroleum potential. In: *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales (C. Snape Ed.)*, NATO A.S.I. Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, 455: 387-395.
- SUÁREZ-VEGA, L. C. (1974): Estratigrafía del Jurásico en Asturias. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 3 (1-2): 1-368.
- TAYLOR, G. H., TEICHMÜLLER, M., DAVIS, A., DIESSEL, C. F. K., LITKE, R. AND ROBERT, P. (1998): *Organic petrology. A new handbook incorporating some revised parts of Stach's Textbook of coal petrology* (1st ed.), Gebrüder Borntraeger, Berlin, 704 pp.
- TEICHMÜLLER, M. (1992): Organic petrology in the service of the archaeology. *Internat. Journal of Coal Geology*, 20: 1-21.
- VALENZUELA, M., GARCÍA RAMOS, J.C. AND SUÁREZ DE CENTI, C. (1986): The Jurassic sedimentation in Asturias (N. Spain). *Trabajos de Geología. Univ. de Oviedo*. 16: 121-132.
- VALENZUELA, M. (1988): *Estratigrafía, sedimentología y paleogeografía del Jurásico de Asturias*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 748 pp.
- WERT, CH. AND WELLER, M. (1991): Jet and other carving-coals. Proceedings of the 1991 International Conference on Coal Science. UK. 1: 111-114.
- WELLER, M. AND WERT, CH. (1994): Jet: physical and material aspects. *Journal of Alloys and Compounds*. 211/212: 385-389.
- ZORROZA, R., IGLESIAS, M. J., JIMÉNEZ, A. Y SUÁREZ-RUIZ, I. (1996): Evolución térmica artificial del azabache asturiano. Estudio preliminar de la variación de sus propiedades físico-químicas. *Geogaceta*, 20(3): 681-683.