

Análisis de hidrocarburos por cromatografía de gases en muestras albienses de la región Vasco-Cantábrica

Hydrocarbon analysis by gas chromatography of Albian samples from the Basque-Cantabrian region

C. Dorronsoro (*), L.M. Agirrezabala (**), P.A. Fernández-Mendiola (**), I. Gómez-Pérez (**), M. López-Horgue (**)
y J. García-Mondéjar (**).

(*) Dpto. de Química Aplicada, Fac. de C.C. Químicas, Univ. Pais Vasco, 20080. San Sebastian.

(**) Dpto. Estratigrafía y Paleontología, Univ. Pais Vasco, Apdo. 644. 48080 Bilbao.

ABSTRACT

Selected asphalt and black-shale type samples from the Basque-Cantabrian region were analyzed from a stratigraphical/sedimentological and geochemical (gas chromatography) points of view. Preliminary results on the origin of the organic matter, the diagenetic pathways and possible high geothermal gradient related with faults controlling OM maturity are suggested.

Key words: hydrocarbons, sedimentary environment, gas chromatography, Albian.

Geogaceta, 16 (1994), 140-143

ISSN: 0213683X

Introducción

La presencia de pequeñas concentraciones asfálticas en nódulos y calizas albienses entre materiales terrígenos finos, y materia orgánica diseminada en ciertas unidades margosas o lutíticas, también albienses, ha servido de base para una caracterización preliminar geoquímica mediante cromatografía de gases. Se presentan en este trabajo los análisis de ocho muestras seleccionadas, correspondientes a diversos ambientes sedimentarios y diagenéticos. Los modelos de distribución de los diferentes carbonos en los cromatogramas obtenidos se relacionan bien con ambientes de sedimentación originales (muestras terrígenas), o bien con ambientes diagenéticos tempranos o relativamente tardíos (muestras calizas). Se obtienen así conclusiones sobre el origen de la materia orgánica, sobre posibles destilaciones fraccionadas de hidrocarburos y, en algún caso, sobre posibles condiciones geotérmicas especiales de maduración.

Cromatografía de gases

La fracción de hidrocarburos saturados ha sido inyectada en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama (FID). El equipo utilizado ha sido un CARLO ERBA, modelo VEGA 6130. La separación cromatográfica se ha realizado a través de

una columna capilar de 30 m x 0,25 mm, modelo DB-5. El programa de calentamiento del horno ha sido de 70 a 320°C, con una rampa de 6°C/min. y en 320°C se ha mantenido 20 minutos. La temperatura (T) del inyector era de 290°C y la T del detector de 350°C. Para la identificación de los compuestos se ha utilizado un patrón externo de n-alcacos C₁₁ a

C₃₀. Finalmente cabe señalar que la muestra se ha disuelto en isooctano para su inyección en el cromatógrafo.

Contexto geológico de las muestras

El muestreo se ha efectuado en tres sectores principales: Mutriku, Karrantza-

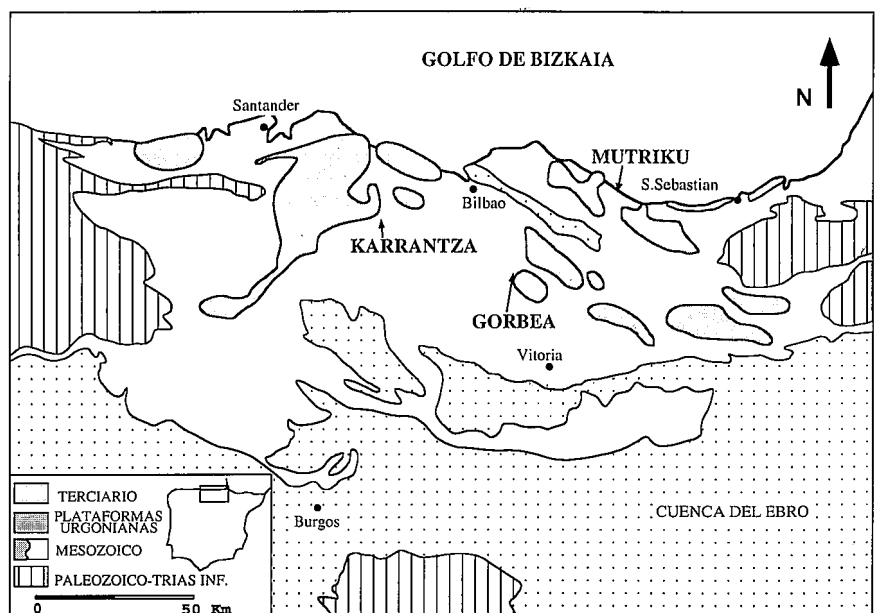


Fig. 1.— Situación de las áreas de estudio en el contexto geológico de la región Vasco-Cantábrica.

Fig. 1.— Simplified geological map with location of the studied areas in the Basque-Cantabrian basin.

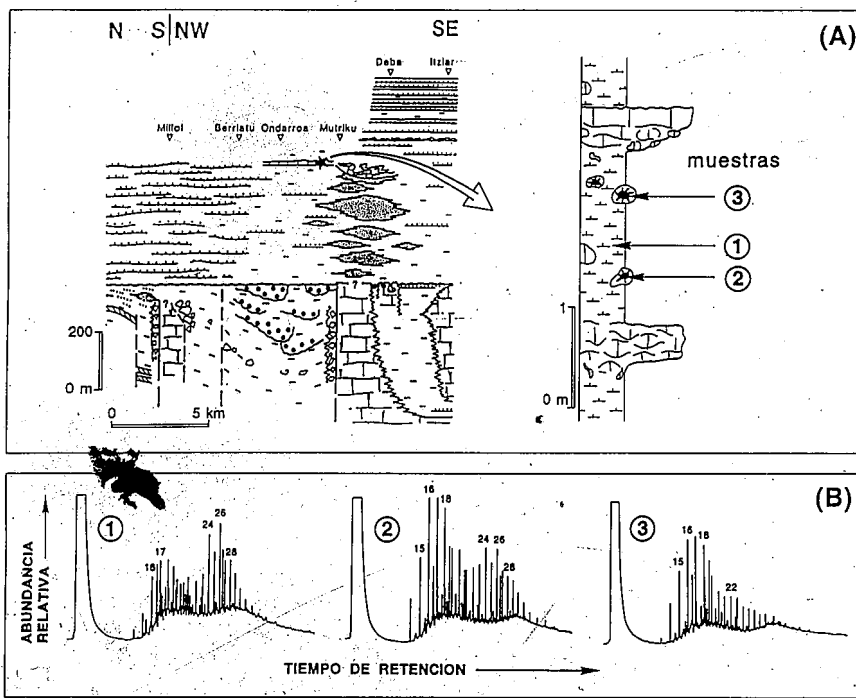


Fig. 2.— a) Sección estratigráfica del Albiense medio-superior en el área de Mutriku y sucesión estratigráfica local con situación de las muestras 1, 2, y 3. b) Cromatogramas de la fracción n-alcanos del extracto de dichas muestras.

Fig. 2.— a) Stratigraphic section of the Middle-Upper Albian of the Mutriku area and local sampled stratigraphic succession. b) Chromatograms of the aliphatic-hydrocarbon fraction of samples 1, 2 & 3.

za y Gorbea-Karrantza (Fig. 1). En los dos primeros sectores se han analizado hidrocarburos en forma de asfalto contenidos en poros de rocas carbonatadas y se han puesto de manifiesto diferencias de composición respecto a hidrocarburos de los sedimentos de cuenca encajantes. En el tercer área, Gorbea-Karrantza, se han comparado muestras de roca encajante.

Sector de Mutriku

Las muestras 1, 2 y 3 fueron recogidas en Mutriku (Gipuzkoa), en materiales del Flysch Negro de edad Albiense superior. Todas ellas proceden de un intervalo de margas de 1,8 m de espesor con septarias dispersas, limitado por sendas capas de calizas nodulosas de 30 cm de espesor intensamente bioturbadas (Fig. 2). Dichas margas se habrían depositado en un ambiente de plataforma externa-talud superior, en condiciones de baja tasa de sedimentación y escasos aportes continentales que habrían favorecido los procesos diagenéticos tempranos y consiguiente formación de septarias. La muestra 1 corresponde a la

marga encajante, y las muestras 2 y 3 a sendos núcleos asfálticos de septarias (variedad impsionita, según Gómez de Llarena, 1958).

La muestra 1 corresponde a la marga encajante, y las muestras 2 y 3 son de los núcleos de dos septarias rellenas de asfalto. El análisis de la muestra 1 revela la presencia de materia orgánica de origen fundamentalmente continental en base al predominio de n-alcanos de alto peso molecular ($> n-C_{23}$); en menor medida, revela también materia orgánica de origen marino, en función de la presencia de n-alcanos de peso molecular medio (alrededor de $n-C_{17}$ - $n-C_{19}$) (Fig. 2). Los análisis de las muestras 2 y 3 (asfalto de septarias) muestran, por el contrario, materia orgánica de origen principalmente marino (Fig. 2). En la muestra 2, aunque coexisten hidrocarburos de origen marino y continental, las de origen marino son más abundantes, mientras que en la muestra 3 los hidrocarburos de origen marino dominan claramente.

El hecho de que la capa muestreada se encuentre en una serie potente y fundamentalmente margosa, y por lo tanto impermeable, indica que la materia orgánica analizada no procede del exterior

sino de la marga encajante. Es de destacar, sin embargo, la diferencia de cromatogramas entre las muestras de marga y de septarias. Estas diferencias se interpretan como resultado de la destilación fraccionada de la materia orgánica (Jones, 1984). Cuando las margas alcanzaron las condiciones de ventana de petróleo, la materia orgánica de origen marino de la marga comenzó su transformación en hidrocarburos líquidos, rellenando las grietas de las septarias adyacentes. Los hidrocarburos de origen continental se habrían formado con posterioridad, en condiciones de ligera mayor temperatura/enterramiento, impregnando fundamentalmente a las margas.

La preservación de los hidrocarburos de origen marino, más inestables que los continentales, pudo estar favorecida por la actuación inhibitoria y de protección de las septarias ante la oxidación, efecto que no se habría producido en el caso de las margas.

Las muestras 1, 2 y 3 están a unos 300 m de la falla sinsedimentaria de Mutriku (Agirrezabala *et al.*, 1992) y a unos 12 km al norte de afloramientos de rocas volcánicas de edad Albiense superior-Santonense (Lamolda *et al.*, 1983). En este contexto, la maduración de la materia orgánica pudo haberse llevado a cabo bajo condiciones geotérmicas superiores a las normales.

Sector de Karrantza

En este área se han recogido dos muestras (4 y 5) en facies carbonatadas del Albiense superior. La muestra 4 proviene del sistema de plataforma carbonatada de Sopeña (López-Horgue *et al.*, 1993), y la 5 de la equivalente Fm. Balmaseda, de plataforma siliciclástica y deltaica (fig. 3).

La muestra 4 se engloba en una caliza de corales microsolenidos, localizada a techo de la plataforma de Sopeña. El final de este edificio calizo tuvo lugar a causa de un «drowning» generalizado. Facies lutíticas, turbiditas de pequeña entidad y algún «slump» coronan las calizas de plataforma. La materia orgánica encontrada es de origen netamente marino, en base a los datos de cromatografía de gases (fig. 3), y se localiza formando pequeñas impregnaciones asfálticas en cavidades de los tabiques de los corales (porosidad primaria). Las facies finas suprayacentes se consideran potenciales rocas generadoras de hidrocarburos, de manera que podrían haber actuado como

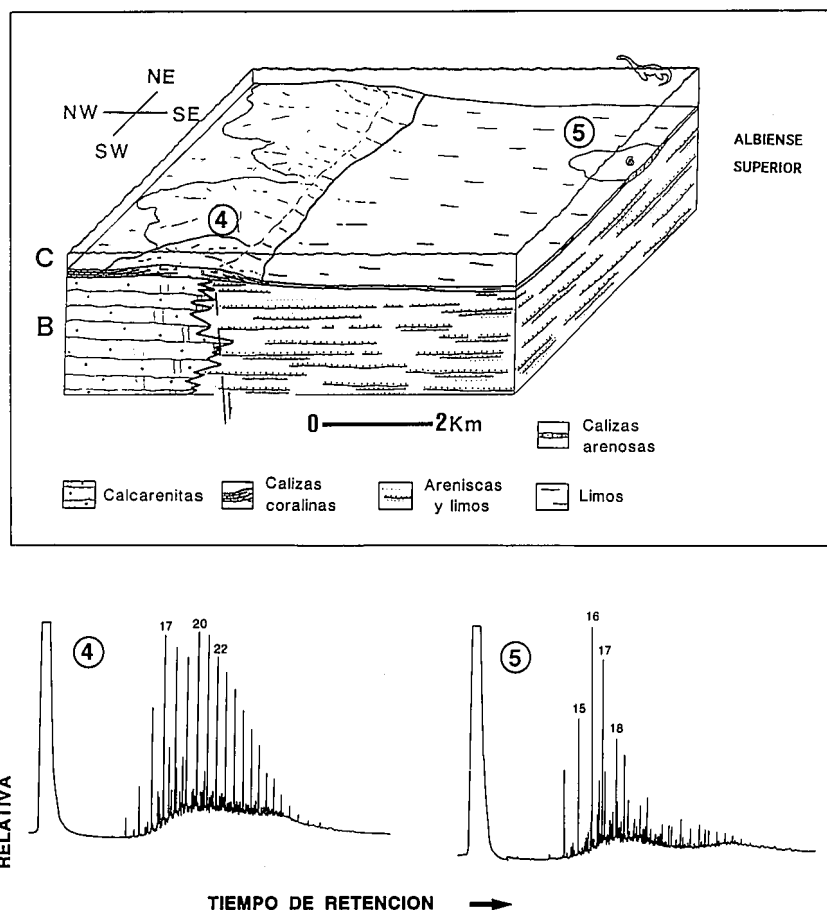


Fig. 3.— Bloque diagrama paleoambiental de la plataforma carbonatada de Sopeña (Albiense superior) y la cuenca adyacente de Karrantza, con indicación de la situación de las muestras 4 y 5. Debajo, cromatogramas de la fracción n-alcanos del extracto de dichas muestras.

Fig. 3.— Paleoenvironmental block-diagram of the Sopeña carbonate platform (Upper Albian) and the adjacent Karrantza basin; location of samples 4 & 5. Below, chromatograms of the aliphatic-hydrocarbon fraction of samples 4 & 5.

roca-madre en este caso. No se invoca una procedencia de materiales estratigráficamente distantes, debido a la ausencia de potenciales vías de migración. La explicación más probable es que la migración se produjera por descenso desde las lutitas a la caliza coralina, en un esquema conceptualmente análogo al descrito en el campo petrolífero Casablanca en el «offshore» mediterráneo catalán (Demaison y Bourgeois, 1984).

La muestra 5 procede de una caliza arenosa rica en fósiles, que se encuentra intercalada en una serie lutítico-arenosa de plataforma somera siliciclástica: se interpreta como generada en un momento de retroceso de la influencia terrígena en la cuenca. La materia orgánica se presenta en masas irregulares, vítreas y brillantes, de tamaño entre 1 y 2 cm, dispersas y sin ordenamiento aparente. El origen de la materia orgánica, en base a cromatografía de gases (fig. 3), es tam-

bién netamente marino. Se invoca una génesis de los hidrocarburos en las lutitas-limolitas, dentro de un esquema similar al aludido para la muestra 4.

En los dos casos descritos, las rocas supuestamente generadoras de los hidrocarburos se atribuyen a un medio sedimentario alejado de las zonas de influencia continental más directa, lo cual es coherente con la naturaleza marina deducida geoquímicamente para la materia orgánica.

Por otra parte, la presencia en la zona de Karrantza de una estructura profunda de actuación sinsedimentaria (continuación hacia el este de la falla del Escudo de Cabuérniga), apunta a la posibilidad de una maduración temprana de la materia orgánica por hidrotermalismo asociado a esta falla.

Las muestras 4 y 5 son de una edad casi idéntica a la de las muestras 1, 2 y 3 (tránsito Albiense superior bajo-Albien-

se superior alto), lo que permite su correlación y su asimilación a un episodio de acumulo importante de materia orgánica a nivel de cuenca Vasco-Cantábrica, y posiblemente a etapas de maduración análogas.

Sector de Gorbea-Karrantza

Las muestras 6, 7 y 8 corresponden a lutitas de edad Albiense inferior y medio. Las dos primeras proceden de la zona de Gorbea y la tercera de Karrantza. Las muestras 6 y 7 se incluyen en la Fm. Axularpe, de edad Albiense inferior (Gómez-Pérez, 1994). La muestra 6 corresponde a unas lutitas grises que afloran en Aldabide (macizo de Gorbea, Orozko), depositadas en un ambiente de plataforma siliciclástica somera proxima a sistemas deltaicos localizados al Sur y al SE. La muestra 7 corresponde igualmente a lutitas negras de la Fm. Axularpe, aflorantes a 2,5 km de distancia de las anteriores, en Zalao (Orozko, Bizkaia). De acuerdo con datos paleogeográficos, se habrían depositado en una zona de plataforma siliciclástica ligeramente más distal que la muestra 6. La muestra 8, finalmente, procede de la zona de La Escrita (Karrantza, Bizkaia), y tiene una edad de Albiense medio basal. Corresponde a lutitas oscuras y negras intercaladas en una serie de talud-cuenca con resedimentación turbidítica. En un modelo transversal compuesto de plataforma y cuenca, la muestra 6 representa las condiciones más proximales y la muestra 8 las más distales, siendo la muestra 7 intermedia entre ambas (fig. 4 a).

Los análisis realizados para las tres muestras revelan marcadas diferencias (fig. 4 b). La muestra 6 posee una distribución bimodal de los picos, con un área en torno a $n-C_{17}$ y $n-C_{18}$ y otra de mayor importancia relativa en torno a $n-C_{25}$, $n-C_{26}$. La relación pristano-fitano se aproxima a la unidad y la muestra tiene indicios de haber sido poco biodegradada. La materia orgánica de esta muestra se puede considerar de origen continental, con una contribución relativa menor de materia marina. El cromatograma de la muestra 7 sugiere por su parte una doble fuente de materia orgánica, continental y marina. La muestra 8 que posee un índice pristano-fitano mayor que 1 y un claro máximo en los picos del cromatograma en torno a $n-C_{16}$, $n-C_{17}$ y $n-C_{18}$, revela un origen principalmente marino para la materia orgánica (fig. 4 b).

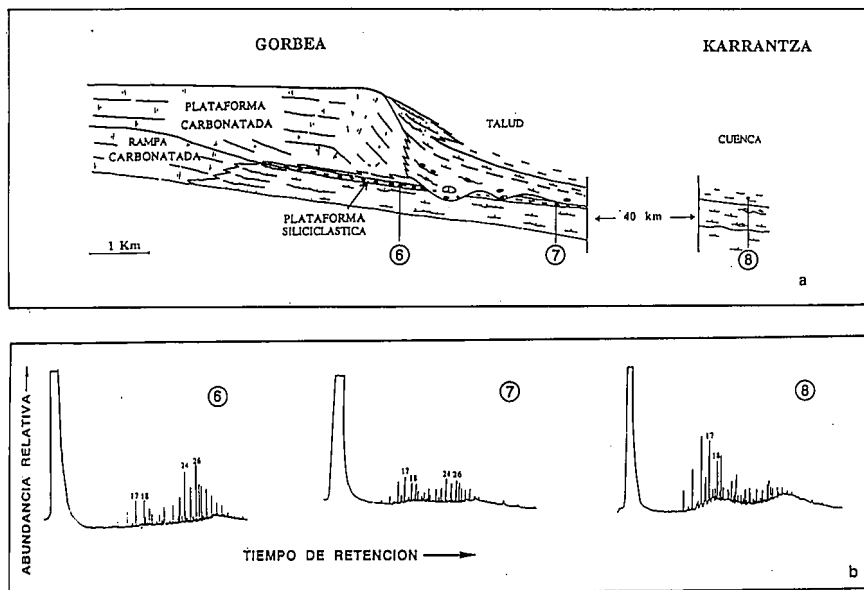


Fig. 4.— a) Corte estratigráfico de la plataforma carbonatada de Gorbea y la cuenca adyacente de Karrantza, con indicación de la situación de las muestras 6, 7 y 8. b) cromatogramas de la fracción n-alcenos del extracto de dichas muestras.

Fig. 4.— a) Stratigraphy cross section of the lower-middle Albian Gorbea platform margin and the Orozko-Karrantza basin, with the location of samples 6, 7 & 8. b) Below the three chromatograms of the hydrocarbons fraction of these samples.

La comparación de los tres cromatogramas pone de manifiesto que la muestra más proximal y somera, 6, presenta el máximo de influencia continental en la derivación de la materia orgánica, y a medida que aumenta la distancia respecto al área fuente de siliciclásticos se aprecia una progresiva disminución de la materia orgánica de afinidad continental (7), y un incremento paulatino de la importancia relativa de la materia orgánica marina (8).

Conclusiones

El análisis mediante cromatografía de gases de Mutriku, Karrantza y Gorbea-Karrantza, ha revelado una doble fuente de materia orgánica, continental y marina, para las unidades terrí-

genas (margasos y lutíticas). En el ejemplo de Gorbea-Karrantza existe una gradación clara entre la muestra de plataforma más proximal, con un máximo de materia orgánica de procedencia continental, y la muestra de cuenca, con un máximo de materia orgánica de procedencia marina.

En los ejemplos de acumulaciones de hidrocarburos en caliza (Mutriku y Karrantza) el máximo de materia orgánica sugiere únicamente procedencia marina, lo que contrasta con la bimodalidad (procedencia marina y procedencia continental) en las margas adyacentes, al menos en el caso de Mutriku. Esto se interpreta como un ejemplo de posible destilación fraccionada de la materia orgánica, con migración de hidrocarburos procedentes de la materia orgánica marina en primer lugar.

Finalmente, la proximidad de la zona de Mutriku y Karrantza a áreas con fallamiento activo (Agirrezabala *et al.*, 1992; López-Horgue, 1993) y a áreas en las que existía volcanismo submarino (Lamolda *et al.*, 1983; Badillo *et al.*, 1987), permite pensar que la maduración de la materia orgánica analizada pudo producirse en condiciones geotérmicas de mayor gradiente, es decir, en condiciones de menor carga litostática que la necesaria y, consecuentemente, de forma más precoz.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por los proyectos UPV 121.310-EA016/93 y PGV 9218 y la financiación de una beca predoctoral F.P.I. del Gobierno Vasco (M. L-H) y una beca postdoctoral Fullbright F. P. I. (I. G-P).

Referencias

- Demaison, G. & Bourgeois, F.T. (1984). En: Palacas, J. G. (ed.) *Petroleum Geochemistry and source rock potential of carbonate rocks*. A.A.P.G. Studies in Geology, 18, 151-162.
- Gómez de Llerena, J. (1958). *Notas y Comunicaciones del Inst. Geol. Min. España*, Nº 50 (2), 3-19.
- Gómez-Pérez, I. (1994). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 443 pp.
- Jones R.W. (1984). Comparison of carbonate and shale source rocks. En: Palacas J. G. (ed.) *Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks*. AAPG Studies in Geology, 18, 163-180.
- Lamolda, M.A., Mathey, B., Rossy, M. y Sigal, J. (1983). *Estudios geológicos*, 39, 151-155.
- López-Horgue, M.A., Aranburu, A., Fernández-Mendiola, P.A. y García-Mondéjar, J. (1993). *Geogaceta*, 13, 65-68.