

Relaciones entre la diagénesis orgánica y mineral en rocas madre de cuencas lacustres: cuenca terciaria de Ribesalbes

Organic and mineral diagenesis in oil source rocks: the Tertiary of Ribesalbes basin

A. Permanyer (*), R. Marfil (**) y C. Dorronsoro (***)

(*) Dpto. de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica. Universidad de Barcelona. 08071-Barcelona.

(**) Dpto. de Petrología y Geoquímica. Universidad Complutense. 28040-Madrid.

(***) Dpto. de Química Aplicada. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad del País Vasco. 20080-San Sebastián.

ABSTRACT

Lacustrine carbonate sediments from the Tertiary Basin of Ribesalbes (Castellón, Spain) were studied with the aim of determining the relationships between organic and mineral diagenesis. Petrological and geochemical data indicated that organic matter was immature type I. Both mineralogy and textural relations suggest that Mg-rich blue-green algae contributed to the high Mg/Ca rate found in the Ca-Mg-Fe carbonates through diagenetic process. In the first stage of the diagenesis, in the lacustrine anoxic environment, the bacterial processes were dominant producing the precipitation of the Ca-Mg carbonates and aragonite. Because sulfate reduction was not significant, the Mg-calcite or dolomite and the aragonite were replaced by ankerite when fermentation started, with an important methane production of bacterial origin. The most remarkable characteristics of the porosity data and the porosity distribution curves are the moderate range of porosity values (10-26%) and the porosity parameters—sorting and skewness—, which are more affected by the early organic diagenetic processes than by mechanical compaction.

Key words: *diagenesis, organic matter, organic geochemistry fluorescence, mineralogy, clay fabric, porosity.*

Geogaceta, 14 (1993), 105-109

ISSN: 0213683X

Introducción

Los sedimentos lacustres de la cuenca de Ribesalbes presentan un alto potencial generador de hidrocarburos (HC) (IGME, 1981; Permanyer y García, 1986; Anadon *et al.*, 1989), constituyendo un excelente ejemplo de rocas-madre de petróleo en facies eminentemente carbonatadas. La composición mineralógica y las características petrofísicas de estos materiales ejercen su influencia en el proceso de generación y expulsión de los HC (Waples, 1985; Tissot & Welte, 1984; Trabelsi, 1987; Gueguen *et al.*, 1987; entre otros). Al mismo tiempo durante las etapas de diagénesis de enterramiento y maduración orgánica puede verse favorecida la formación de determinados minerales en función de su interacción con la materia orgánica (Irwin *et al.*, 1977; Taguchi *et al.*, 1986).

En el presente trabajo se caracteriza el tipo de materia orgánica así como la naturaleza del sustrato mineral que la acompaña y se pretende establecer la variación existente entre la composi-

ción mineral y el potencial generador de las rocas-madre. Paralelamente, la determinación de la porosidad mediante intrusión de mercurio (Griffiths & Joshi, 1990) junto con el estudio por microscopía electrónica de barrido (MEB), permiten establecer una definición de la fábrica y la disposición de las partículas minerales y de los poros. La caracterización de la materia orgánica se ha realizado geoquímicamente por pirólisis rock-eval (Espitalié *et al.*, 1985-86) y petrológicamente por microscopía de fluorescencia, cualitativa y espectral.

Composición orgánica

En la Fig. 1 se representa una serie de síntesis del afloramiento del Terciario de La Rinconada en Ribesalbes. Los valores obtenidos en la pirólisis (Tabla I) corroboran el origen lacustre de la materia orgánica original, con valores para el Índice de Hidrógeno (IH) superiores en general a 700 y contenidos en COT entre el 3.8% y 14%. El estudio microscópico (Fig. 2, fotos A y B)

pone de manifiesto la existencia de cuerpos algales más o menos filamentosos interestratificados con la matriz mineral, así como la presencia de masas globulosas correspondientes a colonias de *Botryococcus braunii*, morfológicamente más o menos alteradas, propias de ambientes lacustres.

La fluorescencia amarillo-verdosa de los cuerpos algales se corresponde con estados diagenéticos inmaduros (van Gijzel, 1975; Robert, 1985; Bertrand, 1986) que confirman los resultados obtenidos por pirólisis (valores de Tmax alrededor de 430°C). La medida de la fluorescencia cuantitativa se ha realizado siguiendo la metodología propuesta por Baranger *et al.* (1991), sobre las muestras RB-20 y RB-24. El análisis espectral se ha basado en la media de diez espectros medidos sobre diez colonias distintas de *Botryococcus*, para cada una de las dos muestras citadas. Los espectros obtenidos (Tabla 2) muestran valores muy homogéneos entre ellos, en la gama de los colores verdoso-amarillentos, con longitudes de onda máximos entre 520 nm y 530 nm. Este rango

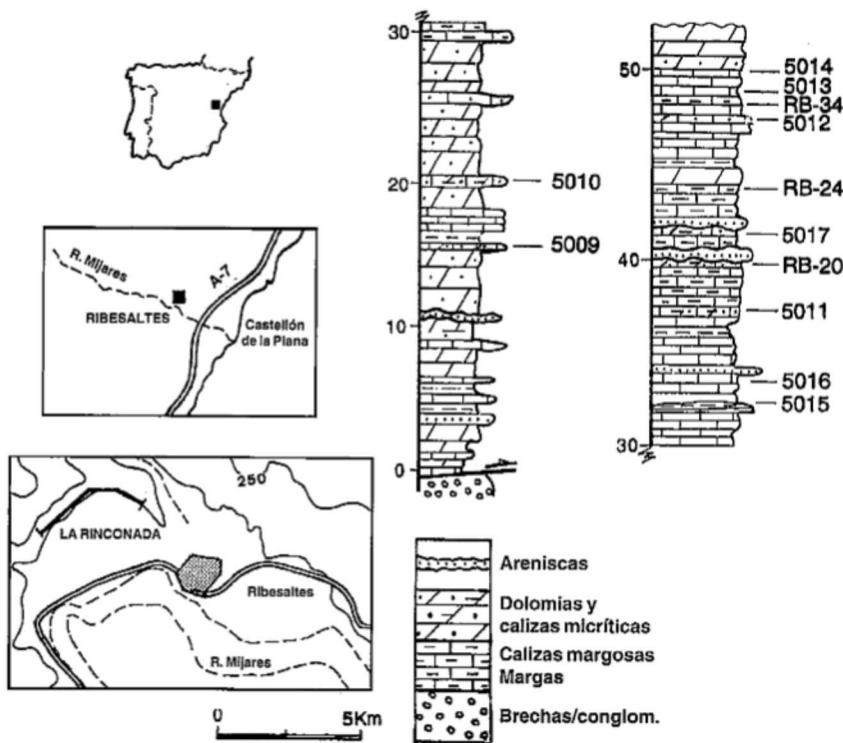


Fig. 1.— Mapa de situación y columna litológica sintética del afloramiento de La Rinconada, en la zona de mayor riqueza orgánica.

Fig. 1.— Location of the Ribesaltes basin and synthetic log of La Rinconada section.

de longitud de onda máximo es propio de un estadio de inmadurez. Así mismo el cociente de flujo Qf (Baranger *et al.* 1991; Pradier *et al.*, 1991) del espectro medio es de 1.220 y 1.150 (muestras RB-20 y RB-24, respectivamente), los cuales se corresponden con valores del poder reflector de 0.3% a 0.4%, del mismo orden que los propuestos para sedimentos fluvio-lacustres de cuencas terciarias del Sudan, para rangos evolutivos de inmadurez (Fourmont *et al.*, 1989; Pradier *et al.*, 1991). Los estadios de madurez para muestras ricas en *Botryococcus* se alcanzarían alrededor de valores de reflectancia de 0.5% y Qf entre 2.0 y 2.5, lo que conllevaría así mismo valores más elevados en la Tmax de pirólisis.

Composición mineralógica

La mineralogía es bastante uniforme (Tabla 3). El componente fundamental es ankerita, salvo en la base de la serie donde la dolomita es dominante. Normalmente existe una variación de espaciado d104 entre 2.899 y 2.909 por lo que también habría dolomita ferrosa, siendo difícil de cuantificar (Irwin *et al.*, 1977). La calcita es minoritaria con respecto a los anteriores y el aragonito oscila entre un 30% y muestras con sólo indicios. Su presencia no guarda relación con su posición en la columna ni con el resto de carbonatos.

El cuarzo aunque no es muy abundante si que presenta una tendencia decreciente desde la base al techo de la co-

lumna. Este cuarzo es detrítico y se asocia a pequeñas cantidades de micas (moscovita y clorita) y plagioclasa. Es muy característica la abundancia de "ópalo-CT" (Fig. 2 C) cuya presencia guarda relación inversa con el cuarzo detrítico.

Esporádicamente, pero en cantidades apreciables aparece yeso y azufre libre. El primero rellena la porosidad fenestral de los niveles de dolomicritas margosas con laminación criptomicrobial, donde se reconocen filamentos y bolas algales. La porosidad está teñida fuertemente de amarillo y la reacción que parece observarse es de azufre → yeso, en proceso de alteración telodiagenética.

Tanto la textura "clotted" o peloidal (Fig.2 D) de las laminaciones, como la presencia de la porosidad fenestral, denotan origen microbiano (Janaway & Parnell, 1989). Normalmente los niveles más ricos en materia orgánica actúan como microestilolitos que resaltan aún más la laminación.

Respecto a los minerales de arcilla, sus proporciones son muy variables existiendo niveles claramente margosos (Tabla 3) y otros carbonáticos puros. En los tramos margosos alternan finas laminaciones de illita y moscovita detríticas, con otros más frecuentes ricos en interestratificados irregulares clorita-esmectita (Fig. 2 E) e incluso corrensitita.

En las muestras de dolomicrita son frecuentes los rombos bien visibles, tanto al microscopio petrográfico como al MEB (Fig.1 y 2 F) y cuyo microanálisis incluye además de Mg y Fe, Cr y Cu. Asimismo se ha observado que las texturas fibrosas de algunas dolomicritas bastante puras son reemplazadas por rombos de dolomita-ankerita. El aragonito, con morfología tabular forma parte de algunas estructuras orgánicas algales y en agregados pelitoidales junto con calcita (Fig.2 G), es reemplazado por rombos ricos en Ca, Mg y Fe (Fig. 2 H). El alto contenido orgánico de estos carbonatos parece ser el responsable de la conservación del aragonito (Lipman, 1973).

En la secuencia diagenética de Irwin *et al.*, (1977) todos los carbonatos se formarían muy tempranamente durante la diagénesis. Primero, la reducción de sulfatos puede promover la formación de calcita y/o aragonito y poco después, con la introducción de bicarbonatos en los sedimentos debido a la fermentación bacteriana de la materia orgánica, se formaría dolomita y ankerita. En esta

Muestra	S1	S2	Tmax	TOC	IH	IO
5014	2.50	28.16	428	3.70	761	--
5013	3.41	42.39	429	5.75	737	55
RB34	3.54	63.09	431	8.47	744	36
5012	4.31	106.08	435	11.06	959	35
RB24	6.40	133.87	438	14.80	904	27
5017	1.56	43.29	431	6.14	705	55
RB20	4.25	77.29	433	9.58	806	31
5011	6.43	76.67	430	9.49	807	36
5016	1.20	24.71	426	4.28	577	63
5015	1.83	36.00	429	4.58	786	--
5010	2.52	27.55	417	3.86	713	66
5009	4.60	56.28	421	8.49	662	54

Tabla 1. Parámetros geoquímicos obtenidos a partir de la pirólisis rock-eval.

Table 1. Rock-eval pyrolysis results.

etapa la generación de metano y CO₂ produce la porosidad esférica que encontramos actualmente rellena de lepisferas de "ópalo-CT" (Fig. 2 C).

La presencia de formas de yesos tabulares sólo ha sido claramente detectada al MEB en cristales aislados, que también están siendo reemplazados por ankerita por lo que los consideramos relacionados con un ambiente anóxico ligeramente evaporítico.

La ausencia de piritita en la mayor parte de las muestras denota la posible escasez de SO₄²⁻ para provocar su reducción en un ambiente claramente anóxico. El proceso de fermentación bacteriana con la reducción de CO₃²⁻ en el paso siguiente de la diagénesis, provocaría desprendimiento de CH₄ y CO₂ con precipitación de ankerita y dolomita subordinada. El Fe²⁺ concentrado en las aguas superficiales al no formar piritita, precipitaría dentro de la nueva fase de carbonatos (Berner, 1981). Asimismo, el Mg²⁺ estaría altamente concentrado en las aguas al precipitar previamente aragonito (Irwin *et al.*, 1976), sobre todo porque el alto contenido en Mg²⁺ con respecto al Ca²⁺ en rocas ricas en kerógeno es debido a la liberalización de este ión por las algas verdes y azules al degradarse (Desborough, 1978). La presencia de arcillas ricas en magnesio también nos indicaría el exceso de este ión en las aguas intersticiales.

Estudio de la porosidad y de la fábrica

Los valores de porosidad total oscilan entre 10-26%, estando esta variación relacionada tanto con el contenido más alto en arcilla de las margas, como con la cementación de ankerita-dolomita y sílice, que cierran asimismo la porosidad.

Existen tres tipos característicos de poros: a) los intraconstituyentes que son los de menor tamaño y dominantes, (Fig. 3); b) los poros móldicos de disolución de materia orgánica tanto vegetal como de conchas (Fig. 2 E) y de cristales; y en tercer lugar c) los poros esféricos de desprendimiento gaseoso de metano y CO₂ (Fig. 2 C), relacionados con la etapa de fermentación bacteriana (Crossey *et al.*, 1986).

Los del segundo tipo son exclusivos de los niveles margosos con bajo porcentaje de porosidad total. Los dos tipos restantes se encuentran asociados, en cuyo caso dan el valor más alto de porosidad (muestra 5010). Los poros esféricos

MUESTRA	L max. (nm)	Q R/V	Q F
RB-20	522	0.391	1,150
RB-24	524	0.464	1,222

Tabla 2.— Parámetros espectrales del espectro medio correspondiente, para las muestras RB-20 y RB-24. Lmax = longitud de onda de intensidad máxima; Q R/V = cociente rojo/verde = i 650 nm / i 500 nm; Qf = cociente de flujo (535 nm).

Table 2.— Spectral parameters corresponding to the RB-20 and RB-34 samples. Lmax maximum intensity wavelength; Q R/V = red/green ratio = i 650 nm / i 500 nm; Qf = flux ratio (535 nm).

MUESTRA	CUARZO %	ANKERITA* DOLOMITA %	CALCITA %	ARAGONITO %	MINERALES ARCILLA %	TIPO MINERALES ARCILLA	OTROS MINERALES
5014	-	84.3*	11.3	4.4	-	-	Opalo CT
5013	8.4	62.7*	11.6	17.2	-	-	Opalo CT, Yeso
RB-34	15.7	16.6*	9.0	4.7	53.9	Ilita + Clorita-Esmectita	-
5012	-	48.6*	21.7	29.7	-	-	-
RB-24	6.1	13.3*	8.3	16.3	55.9	Ilita + Clorita-Esmectita	-
RB-20	8.7	47.2*	9.6	3.6	30.9	Ilita	-
5011	14.0	63.2*	10.6	12.2	-	-	Opalo CT, Yeso, Azufre
5016	9.1	33.9*	17.2	7.6	32.2	Clorita-Esmectita	-
5015	5.3	68.2*	15.5	11.0	-	-	Opalo CT, Azufre
5010	23.2	47.5	1.8	27.5	-	-	Opalo CT, Goethita
5009	16.4	54.8	11.5	17.2	-	-	-

Tabla 3.— Composición mineralógica de los sedimentos lacustres de Ribesalbes.

Table 3.— Mineralogical data obtained from the lacustrine carbonates of the Ribesalbes basin.

sólo en una mínima proporción están rellenos de piritita framboidal a favor de microflora, ocupando vacuolas de origen gaseoso más que pseudomorizando microorganismos (Rickart, 1970).

Las muestras margosas tienen una fábrica floculada debido a la presencia del interestratificado clorita-esmectita, reteniendo por ello mejor la porosidad que en el caso de estar compuestos por ilita, cuya fábrica con orientación preferente (raramente observada), rebajaría mucho la porosidad.

Las dolomicritas laminadas muestran una fábrica porosa abierta tipo celular de partículas desorientadas, donde flotan aglutinados o pellets de calcita y aragonito (Fig. 2D y 2H). La porosidad disminuye cuando se cementan por rombos de ankerita-dolomita o calcita en parches masivos. En general estas muestras son las que mejor preservan la porosidad.

Las curvas acumuladas de la distribución del volumen de poros frente al radio de poro de la mayoría de las muestras son similares a las de sedimentos arcillosos bien compactados (Borst, 1982). La media de tamaño de poros está comprendida entre 10⁻² mm y 10⁻¹ mm salvo en dos muestras en que se desplaza hacia 100 debido a la riqueza en poros esféricos de desprendimiento gaseo-

so. Casi todas las curvas están bien seleccionadas, con sesgo negativo. Aunque las muestras margosas deberían tener los menores radios de poros (Heling, 1970; Howard, 1991), esto sólo es visible en la muestra RB-34. El efecto de la diagénesis orgánica y mineral parece en este caso condicionar la evolución de la porosidad y la forma de las curvas. Borst, (1982) incide sobre este hecho, al comprobar que los procesos diagenéticos tempranos afectan más al sesgo que la compactación mecánica.

Los histogramas del incremento de volumen de poros frente al radio de poro son unimodales en los valores menores de 10⁻¹ mm, salvo en tres muestras que son bimodales, con otra moda comprendida entre 100 y 10 mm. Este efecto se debe a la porosidad móldica de disolución de restos vegetales y de conchas. Por otro lado, la muestra con mayor porosidad global (26%) (Tabla 4) presenta una moda principal entre 100 y 10⁻¹ mm y la subordinada < 10⁻¹ mm, lo que confirma que esta doble población sería consecuencia del efecto de los poros esféricos de desprendimiento gaseoso.

Conclusiones

Los sedimentos de Ribesalbes poseen una importante cantidad de mate-

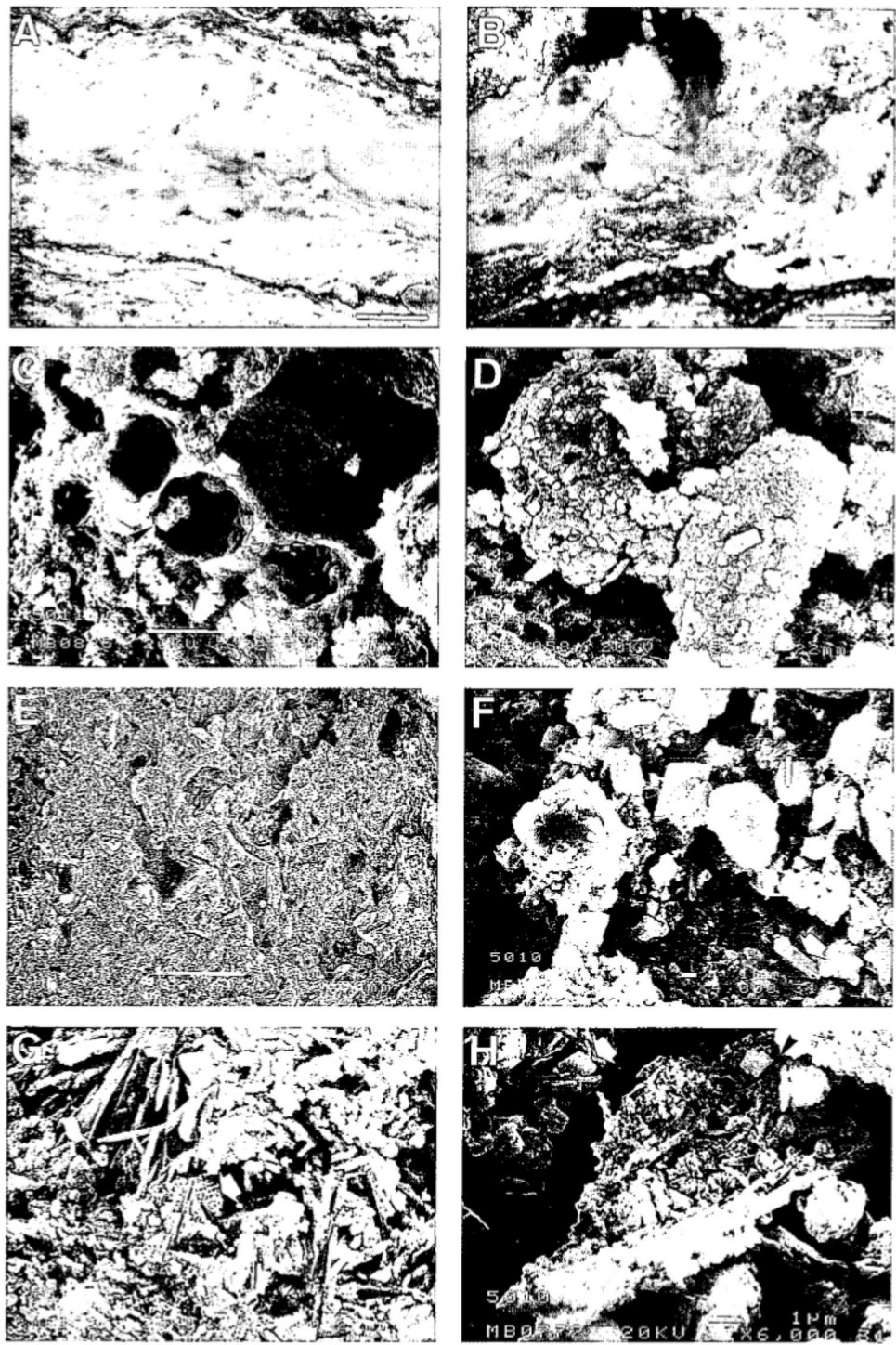


Fig. 2.— A y B: Aspecto de la disposición de los elementos orgánicos fluorescentes, algas interestratificadas con la matriz mineral y colonias de *Botryococcus* más o menos deformadas (escala= 500 mm). C: Detalle de los poros esféricos relacionados con la liberación de CO₂ y CH₄ durante la fermentación bacteriana (la flecha blanca indica lepisfera de "ópalo-CT" y la flecha negra rombo de ankerita). D: Pellets micríticos de posible origen algal o bacteriano. E: Porosidad móldica originada por la disolución de restos vegetales y conchas en una matriz arcillosa compuesta por interestratificados de Cl-E. F: Rombos ricos en Ca, Mg, Fe, Cr y Cu reemplazando a los pellets calcítico-aragoníticos (el aragonito está marcado por una flecha). G: Fibras y láminas de aragonito reemplazando pellets algales o bacterianos y una morfología globular de *Botryococcus*. H: Pellet micrítico aragonítico de probable origen bacteriano reemplazandose por rombos de ankerita (flecha).

Fig. 2.— A and B: Fluorescent compounds, interlayered algal elements and deformed *Botryococcus* colonies (scale bar = 500 mm). C: Detailed view of some spheroidal voids related with the CO₂ and CH₄ release along bacterial fermentation (white arrow shows opal-CT lepisphaerae and black arrow shows ankerite rhombs). D: Micritic pellets of possible algal or bacterial origin. E: Moldic porosity related with shells and woody fragments and other lignocellulosic tissues. Clay matrix is dominantly composed of Cl-S mixed layers. F: Aragonite-calcite pellets partially replaced by Ca, Mg, Fe, Cr and Cu-rich ankerite rhombs (arrow shows aragonite lath). G: Algal or bacterial pellets and some globular morphology of *Botryococcus* partially replaced by fibrous and laminar aragonite. H: Pellet composed of bacterial micrite and aragonite laths partially replaced by ankerite rhombs (arrow).

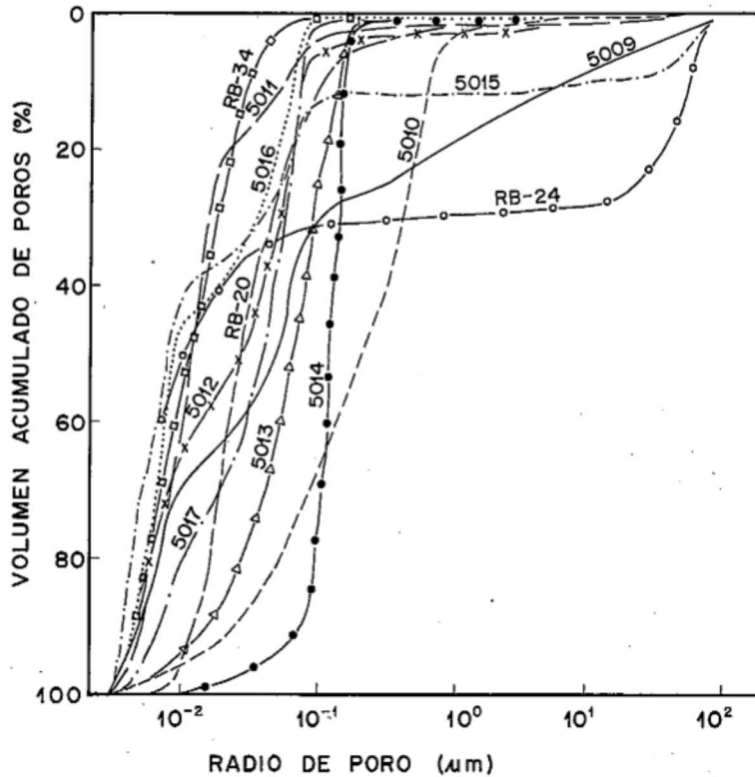


Fig. 3.— Curvas acumuladas del volumen de mercurio intruido en función del tamaño de poro de las dolomicritas y margas lacustres de Ribesalbes.

Fig. 3.— Mercury intrusion cumulative curves showing pore size distribution of the lacustrine dolomicrites and marls from the Ribesalbes basin.

ria orgánica de origen mayoritariamente algal, que se corresponde con un kerógeno de tipo I, altamente hidrogenado y con alto potencial generador de hidrocarburos. Los análisis petrológicos y geoquímicos permiten situar estos materiales en un estadio de inmadurez bastante próximo a la zona de generación de petróleo.

Se pone de manifiesto la riqueza en carbonatos de Ca-Mg-Fe, originados como consecuencia de la fermentación bacteriana durante las primeras fases de la diagénesis de la materia orgánica. Estas reacciones de reducción de carbonatos originaron desprendimiento de CO_2 y de CH_4 con la formación, primero de aragonito, seguido de ankerita-dolomita.

La escasa proporción de pirita en las muestras con potencial generador de HC más elevado parece indicar un bajo contenido en SO_4^{2-} de los sedimentos lacustres, con lo que el Fe^{2+} precipitaría dentro de los carbonatos.

Los niveles con alto potencial generador tienen valores bajos de porosidad en comparación con los menos productivos, con dominio de familias de poros

entre 10^{-2} y 10^{-1} mm, pudiendo mostrar una segunda moda entre 10^{-1} y 100 mm, debido al desprendimiento de CO_2 y metano.

La cementación y reemplazamiento por ankerita y dolomita han afectado a la evolución de la porosidad más que los procesos de compactación mecánica. Las curvas de distribución del sistema de poros muestran un sesgo negativo con predominio de los microporos, estando a la vez bien seleccionadas. La fábrica de los niveles ricos en arcilla es celular, debido a la composición dominante de interestratificados clorita-esmectita sobre illita. Este tipo de arcillas es a su vez muy favorable para desarrollar buen potencial generador de HC y para conservar moderados valores de porosidad durante el enterramiento diagénético.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco de los proyectos DGICYT PB89-0221-C02-01 y PB89-0221-C02-02. Los autores expresan su agradecimiento a Dña. C. Marín y a A. Pelayo del CIE-

MAT por la obtención de los datos de porosidad y a Mme. Réjane Baranger de Elf Aquitaine Production por su ayuda en la obtención de los datos de fluorescencia espectral.

Referencias

- Anadon, P.; Cabrera, L.; Julià, R.; Roca, E. and Rosell, L. (1989): *Palaeog., Palaeocl., Palaeoec.*, 70: 7-28
- Baranger, R.; Martínez, L.; Pittion, J.L. and Pouleau, J. (1991): *Org. Geochem.*, 17: 467-475
- Bertrand, P. (1986): Thèse de Doctorat d'état. Université d'Orleans, France
- Berner, R.A. (1981): *Jour.Sedim. Petrol.*, 51:359-365.
- Borst, R. (1992): *Sedimentology*, 29:291-298.
- Crossey, L.J.; Surdam, R.C. & Lahann, R. (1986): *SEMPM Special Publ.*, 38:147-155.
- Desborough, G. (1978): *Geological Society of America Bull.*, 89:961-971.
- Espitalié, J.; Deroo, G. et Marquis, F. (1985-86): *Rev. Inst. Fran. du Pétrole*, 40: 563-579; 40: 755-784; 41:73-89.
- Fourmont, P.; Pradier, B. et Bertrand, P. (1989): *C.R. Acad. Sci. Paris*, 309: 1963-1969.
- Gueguen, Y.; Darot, M. and Reuschle, T. (1987): In: B. Doligez (ed): p. 281-295, Editions Technip, Paris, 681 p.
- Helting, D. (1970): *Sedimentology*, 15: 247-260.
- Howard, J.J. (1991): *Clays and Clay Minerals*, 39: 355-361.
- I.G.M.E. (1981): *Rep.Inst. Geol.Min. Esp.*, Madrid, 48p.
- Irwin, H.; Curtis, C.H. y Coleman, M. (1977): *Nature*, 269:209-213.
- Janaway, T.M. y Parnell, J. (1989): *Palaeog., Palaeocl. and Palaeoc.* 70: 89-105.
- Lippman, F. (1973): *Sedimentary carbonates minerals*. Springer-Verlag, Amsterdam, 228 p.
- Permanyer, A. y García Vallés, M. (1986): *Rev.Inv.Geol.*, 44/43: 23-44.
- Pradier, B.; Bertrand, P.; Martínez, L. & Laggoun-Defargue, F. (1991). *Org. Geochem.*, 17:511-524.
- Rickard, D.T. (1970): *Lithos*, 3: 269-293.
- Robert, P. (1985): *Bull. Centre. Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine, Mém. n° 8*.
- Taguchi, K.; Shimoda, S.; Itihara, Y.; Imoto, N.; Ishiwatari, R.; Shimoyana, A.; Akiyama, M. and Suzuki, N. (1986): *S.E.P.M. Special Pub.*, 38: 47-64.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1984): *Springer-Verlag, Berlin*, 699p.
- Trabelsi, K. (1987): In: B. Doligez (ed): p. 313-328. Editions Technip, Paris, 681 p.
- Van Gijssel, P. (1975): In: B. Alpern (ed): Paris, Editions du CNRS, p.67-92.
- Waples, D.W. (1985): *HRDC, Publ.*, Boston, 232 p.