

# Propiedades petroestructurales de rocas madres de petróleo. Pizarras bituminosas del Cretácico superior de la cuenca vasco-cantábrica

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

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

(\*\*) Dpto. de Química aplicada. Facultad de CC. Químicas. Universidad del País Vasco. 20080-San Sebastián.

(\*\*\*) Dpto. de Geoquímica, Petrología y Prospección geológica. Zona Universitaria de Pedralbes. 08071-Barcelona.

## ABSTRACT

*Black shales from Garai (Vizcaya) have been studied from the following points of view: mineralogy, geochemistry (pyrolysis rock-eval), porosimetry measurements and clay fabric. Data obtained suggest that: a) The presence of organic matter exerts a secondary influence in controlling porosity and clay fabric. b) A significant percentage of carbonate minerals inhibit clay particle orientation. c) There is little or no connection between porosity and/or fabric and clay mineral composition, except perhaps in sediments with appreciable mixed-layers I-S content. d) There seems to be no relationship between porosity and/or fabric and total clay content. e) Compaction processes are not the main control on the structural properties of these rocks.*

**Key words:** Black shales, porosity, clay fabric, compaction, organic matter.

*Geogaceta*, 13 (1993), 76-80

ISSN: 0213683X

## Introducción

Las modificaciones físicas y químicas experimentadas por los sedimentos arcillosos durante la diagénesis de enterramiento, determinan cambios fundamentales en la materia orgánica (m.o.) y en la migración de los fluidos confinados. Asimismo, la fábrica de los sedimentos arcillosos es la clave para comprender los procesos involucrados en su formación y sus propiedades físicas (Gillot, 1969 y Roaldset, 1987). Durante el enterramiento diagenético la compactación de las lutitas induce a la orientación preferente de las partículas arcillosas y a la migración de los fluidos de los poros, causando cambios importantes en la fábrica original.

El objetivo propuesto en este trabajo es comprobar si los cambios en la fábrica de estas pizarras bituminosas han sido debidos bien a procesos de transformación de los componentes orgánicos, incluida la migración de fluidos, o bien a la evolución diagenética de los diferentes tipos de minerales arcillosos, carbonatos, sulfuros u otros minerales presentes. Asimismo, se pretende conocer el tipo y origen de la porosidad, y su relación con la disolución o neoformación de los componentes orgánicos y/o inorgánicos. Para ello hemos elegido la técnica de porosimetría, debido a que es el mejor método para evaluar el efecto de

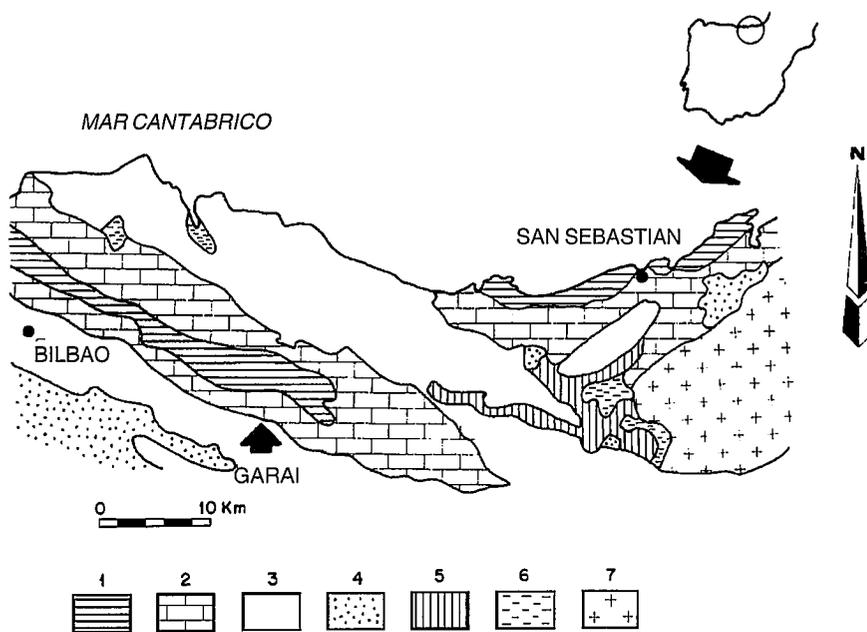


Fig. 1.— Mapa de situación geográfica y geológica de las pizarras bituminosas estudiadas (modificado de Ramírez del Pozo, 1973). 1) Terciario: calizas arenosas, margas y areniscas. 2) Cretácico superior: calizas. 3) Cretácico inferior: alternancia de calizas, margas y pizarras margosas. 4) F. Weald: margas, arenas y areniscas. 5) Jurásico: calizas, dolomías, margas y calizas arenosas. 6) Triásico: margas abigarradas, yesos y calizas. 7) Paleozoico: esquistos, grauwacas, dolomías, cuarcitas y conglomerados.

Fig.1.—Geographic and geological location of the studied black shales (modified from Ramírez del Pozo, 1973). 1) Tertiary: sandy limestones, marls and sandstones. 2) Upper Cretaceous: limestones. 3) Lower Cretaceous: Limestones, marlstones alternance. 4) F. Weald: marls, sands and sandstones. 5) Jurassic: limestones, dolostones, marls and sandy limestones. 6) Triassic: variegated marls, gypsum and limestones. 7) Paleozoic: schists, greywackes, dolostones, limestones, quartzites and conglomerates.

MUESTRA	Por. %	Q %	F-K %	Plag. %	CALCITA	MIN. ARCILLA	OTROS MINERALES PRESENTES	MIN. DE ARCILLA ILITA CAOL. INTEREST. I-E			FABRICA (BENNET <i>et al.</i> , 1981)
G-1	16.0	22.5	-	7.0	-	70.5	PIRITA, FERRIH.	+++	+	+++	ORIENTADA. R.P. (<1.5 y <1.2)
G-2	18.8	34.0	-	6.0	-	60.0	CEOLITAS, PIRITA BERTIERINA	+++	+++	+	"
G-3	18.0	23.0	-	2.0	-	75.0	APATITO, PIRITA CEOLITAS, FERRIH. CRISTOBALITA	++	++	+	"
G-4	3.7	36.0	-	-	32.0	32.0	CEOLITAS, PIRITA RODOCROSITA, FLUORITA, HUNTITA	+	+	+	AL AZAR R.P. (>2.5)
G-5	1.1	17.0	-	-	67.0	16.0	DOLOMITA, PIRITA CEOLITAS, FERRIH.	+	+	+	CELULAR. R.P. (1.5-2.5)
G-6	29.6	20.0	+	6.0	-	74.0	BERTIERINA, ALUNITA, ANALCIMA, NAHACOLITA	+++	+++	++	CELULAR Y ORIENTADA EN DOMINIOS. R.P. (1.5-2.5)
G-7	6.0	15.0	-	10.0	-	75.0	NSUTITA, PIRITA BERTIERINA	+++	+++	-	ORIENTADA. R.P. (<1.5 y <1.2)

Tabla 1.— Composición mineralógica y clasificación de la fábrica de las arcillas correspondientes a las pizarras bituminosas de Garai.

Table 1.— Mineralogical composition and clay fabric classification for Garai black shales.

los procesos diagenéticos sobre la fábrica de este tipo de rocas arcillosas (Howard, 1991). La porosimetría por intrusión de mercurio (PIM) permite medir radios de poros entre 2 nanómetros y 100 micras. Junto con el microscopio electrónico de barrido (MEB), son las dos técnicas que pueden reproducir mejor los valores cuantitativos de porosidad en este tipo de materiales (Griffiths y Joshi, 1990). Además el MEB ayuda a la definición de la fábrica,

dando una imagen clara de la mutua disposición de las partículas minerales, así como de los poros. Para la descripción y discusión de los resultados se ha utilizado la terminología de Collins y McGown (1974) y Bennet *et al.* (1981). Otras técnicas empleadas han sido: difracción de rayos X, para la determinación de la mineralogía, y pirólisis rock-eval (Espitalié *et al.*, 1985-1986), para analizar la cantidad, tipo y grado de diagénesis de la m.o.

### Composición de las pizarras bituminosas

En la Tabla 1 se han incluido los datos mineralógicos junto con los de la porosidad y la fábrica. En ellos se observa que existen dos tipos de muestras: las propiamente arcillosas y las ricas en carbonatos (margosas). Respecto a la mineralogía de arcillas, la ilita y la caolinita son las familias dominantes, si bien las muestras 1 y 6 tienen los contenidos relativamente más altos en interstratificados I-E. Esta riqueza está en consonancia con los valores más altos de carbono orgánico total (TOC) y de índice de hidrógeno (HI) (Tabla 2), lo que parece corroborar los datos de Chamley (1989) respecto a que la presencia de abundante contenido en esmectita favorece la producción y migración de los H.C. tras la compactación. Ello es debido a la incorporación de grandes cantidades de m.o. en los espacios interlaminares, constituyendo el potencial precursor de los H.C.

Los valores altos en TOC,  $S_1$  y HI de las muestras 4 y 5 los relacionamos con su riqueza en organismos carbonatados. Por otro lado, las muestras más ricas en caolinita denotan la presencia conjunta con bertierina o caolinita férrica (Tabla 1), propia de ambientes de plataforma con influencia deltaica (Odin y Matter, 1981).

Respecto a otros minerales no arcillosos presentes, encontramos cuarzo y plagioclasa, tanto detríticos como neoformados (Fig. 4F). Son también comu-

### Encuadre geográfico y geológico

Los materiales bituminosos estudiados se han recogido al norte de Durango (Vizcaya), en las proximidades del municipio de Garai (Fig. 1). Esta zona se sitúa en el flanco S del sinclinal de Oiz (sinclínoro vizcaíno) (IGME, 1973). La serie está compuesta fundamentalmente por materiales detríticos y carbonáticos de edades comprendidas entre el Albiense superior y el Eoceno medio, ambos inclusive. En el seno de esta sucesión existen cuerpos lenticulares formados por los materiales bituminosos estudiados. Rat (1959) asigna para estos materiales, ricos en peces y fauna de crustáceos, una edad Maestrichtiense. Los datos obtenidos se compararon con los del sondeo Garai-I realizado por el IGME en la misma zona y previamente estudiado por uno de los autores (Dorronsoro, 1986 y Dorronsoro *et al.*, 1988). Los valores ahora obtenidos son bastante similares a los descritos para las muestras del sondeo (Fig. 2).

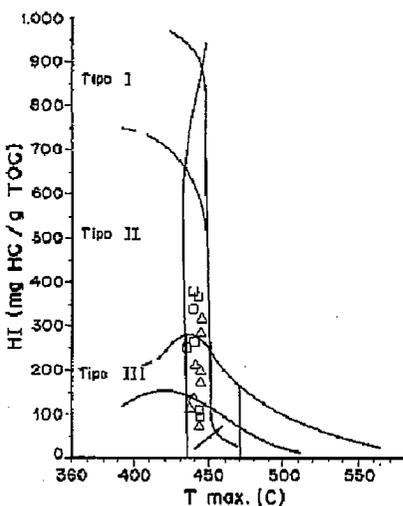


Fig. 2.- Situación de las pizarras bituminosas de Garai-I en el diagrama de HI-T<sub>max</sub>. □ = muestras del sondeo Garai-I. Δ = muestras de superficie.

Fig. 2.- Location of black shales in the HI-T<sub>max</sub> diagram. □ = borehole Garai-I samples. Δ = outcropping samples.

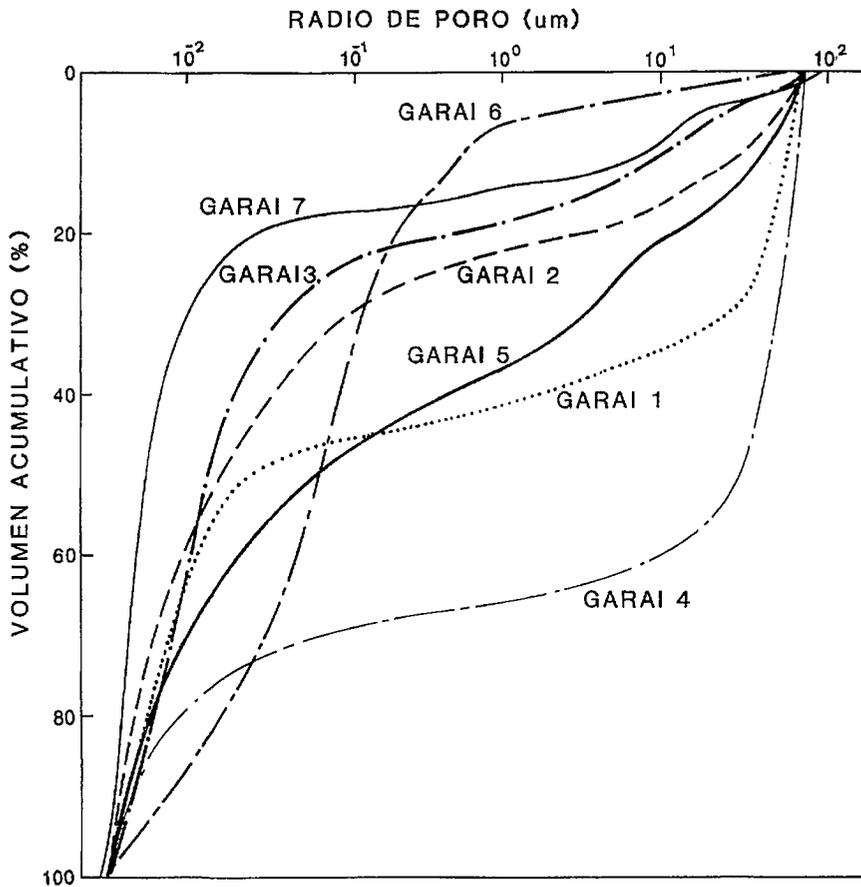


Fig. 3.— Curvas acumuladas de volumen de mercurio intruido en función del tamaño de poro, de las pizarras bituminosas de Garai-I.

Fig.3.— Mercury intrusion cumulative curves of the pore size distribution of the Garai-I black shales

Resultados de la Pirólisis Rock-Eval						
Muestra	S <sub>1</sub> mg/g	S <sub>2</sub> mg/g	PI	T <sub>max.</sub> °C	TOC %	HI mg/g
G <sub>1</sub>	1.62	40.00	0.03	439	10.55	379
G <sub>2</sub>	1.77	17.63	0.06	435	5.47	251
G <sub>4</sub>	4.18	34.14	0.10	439	10.07	339
G <sub>5</sub>	5.22	29.56	0.15	442	8.00	369
G <sub>6</sub>	2.54	21.24	0.10	440	7.94	267
G <sub>7</sub>	0.78	1.66	0.31	443	1.53	108
G <sub>8</sub>	0.75	1.31	0.36	443	1.40	93

Tabla 2.—Análisis por pirólisis de rock-*eval* de las pizarras bituminosas de Garai. S<sub>1</sub>: hidrocarburos libres (mgr HC/g roca); S<sub>2</sub>: hidrocarburos potenciales (mg HC/g roca); PI: índice de producción (S<sub>1</sub>/S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>); TOC: carbono orgánico total (% en peso); HI: índice de hidrógeno (mgr HC/g TOC); T<sub>max.</sub>: temperatura máxima de pirólisis (en °C).

Table 2.—Results of rock-*eval* pyrolysis on black shales samples. S<sub>1</sub>: free hydrocarbons (mgr HC/g rock); S<sub>2</sub>: genetic petroleum potential (mgr HC/g rock); PI: production index (S<sub>1</sub>/S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>); TOC: total organic carbon (in % weight); HI: hydrogen index (mg HC/g TOC); T<sub>max.</sub>: maximum temperature of pyrolysis (in °C).

nes, aunque en pequeñas proporciones: pirita, ferrihidrita y ceolitas, así como otros carbonatos, sulfatos y fosfatos (Tabla 1).

Los valores obtenidos en la caracterización geoquímica por pirólisis rock-*eval* (Tabla 2) son en general coincidentes con datos anteriores pertenecientes a muestras del sondeo Garai-I (Dorronsoro *et al.*, 1988).

En la Fig. 2 se observa la disposición de las muestras estudiadas junto con las del sondeo Garai-I, todas ellas en la ventana del petróleo, con T<sub>max</sub> entre 435 y 444°C. El índice de hidrógeno varía entre los 250 y 375. El contenido en carbono orgánico de las muestras es considerablemente alto, de hasta el 10%, mientras que el potencial petrolígeno expresado por el parámetro S<sub>2</sub> llega a alcanzar los 40 mg. HC/g de roca. El conjunto de estos valores permite atribuir un origen marino para la materia orgánica presente, así como un buen potencial generador como rocas madre de hidrocarburos.

**Modificación de las propiedades físicas**

*Estudio de la porosidad por intrusión de mercurio*

Se ha utilizado un Poresizer 9310 (Micrometrics Instr. Corp.) que admite presiones de hasta 30.000 psi y permite analizar un rango de radio de poro (R.P. en la Tabla 1) comprendido entre 180 y 0,003µm. Este método directo de medida, basado en la ecuación de Washburn (1921), utiliza la técnica de inyección de mercurio por aplicación de presión. Esto supone que, para cada incremento de presión, un cierto volumen de mercurio penetra en aquellos poros cuyo radio es mayor o igual al calculado en la ecuación para esa presión. De este modo se obtiene una distribución de tamaño de poros (µm) en función de volumen de poro (cm<sup>3</sup> por g de muestra). Sin embargo, hay que tener en cuenta que no todos los poros que se encuentran en el rango crítico de tamaño para una presión dada podrán ser rellenados por el mercurio, ya que hay que considerar la posibilidad, demostrada experimentalmente por Wardlaw y Taylor (1976), de que poros potencialmente accesibles estén rodeados de un conjunto de poros más pequeños. Estos poros, por consiguiente, sólo podrán ser rellenados cuando se alcance la presión adecuada para los más pequeños.

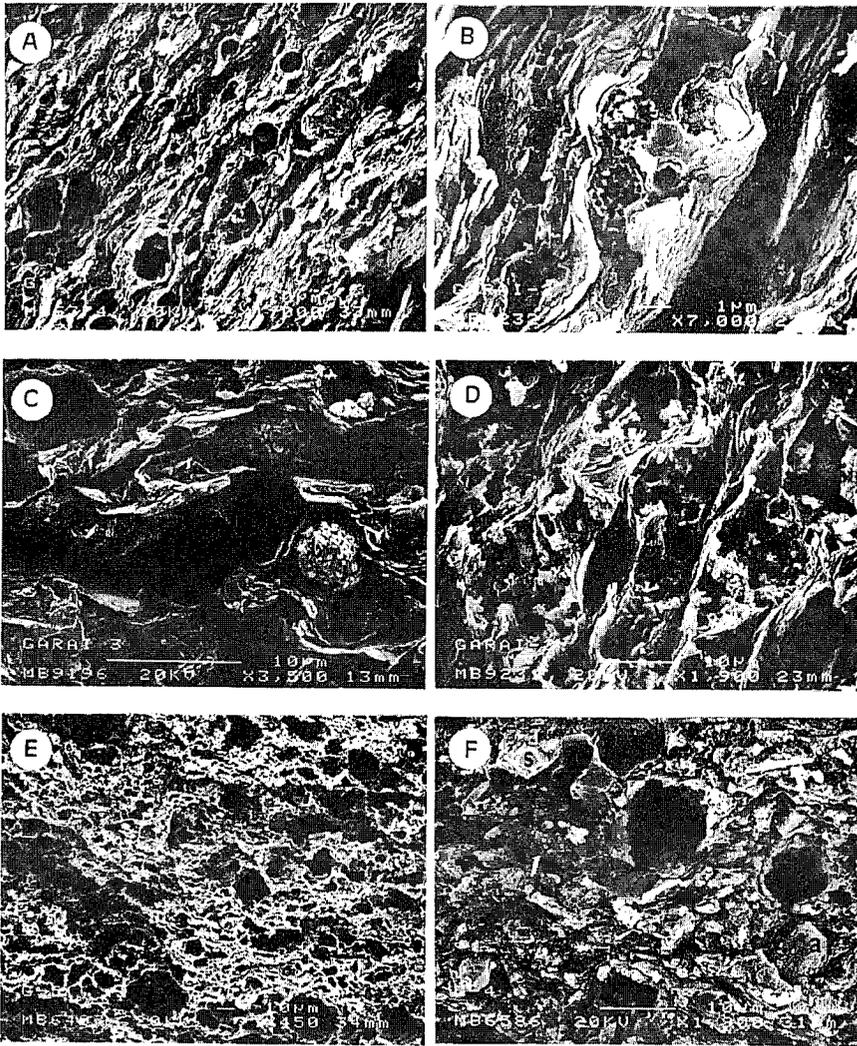


Fig.4. Algunos aspectos de la porosidad y fábrica de las pizarras bituminosas de Garai. A) Fábrica orientada con macroporos esféricos con relictos orgánicos. B) Materia orgánica globular rodeada por segregaciones de HC en estado sólido. C) Poros esféricos, limitados por láminas alabeadas, en los que se desarrollan nódulos fosfáticos. D) Poros alargados controlados por la alineación de grupos de láminas subparalelas y a veces en dominios que forman ángulo con la laminación. E) Fábrica celular con poros irregulares y mal seleccionados. F) Macroporos controlados por la disolución de estructuras orgánicas carbonatadas, rellenos parcialmente de cemento silíceo (s) y albita (a).

Fig 4.- Some views of porosity and fabric aspects from Garai black shales. A) Preferred clay particle orientation showing large voids with organic debris. B) Organic structures surrounded by solid HC segregations. C) Spheroidal voids surrounded by wrapped and oriented domains where phosphatic nodules are growing. D) Long voids limited by well-defined domains showing occasionally no preferential orientation. E) Cellular fabric showing irregular and poorly sorted voids. F) Large voids related with carbonated organic structures dissolution, filling by silica cement (s) and albite crystals (a)

Los valores de porosidad son bastante similares para las muestras 1, 2 y 3, encontrándose en el resto de las muestras una gran dispersión de valores desde 1,1% a 29,6% (Tabla 3). En dicha tabla se pone de manifiesto la existencia de tres agrupaciones de poros. Básicamente, podemos considerar al primer grupo, con tamaños entre  $80\mu\text{m}$  y  $10\mu\text{m}$ , como macroporosidad, y al segundo y tercer grupos como microporosidad. La distribución de diámetro de poros está sesgada generalmente hacia los valores mínimos ( $0,015\text{-}0,003\mu\text{m}$ ), debiéndose posiblemente, como indica Howard (1991), a la existencia de laminaciones o fisibilidad en este tipo de rocas. Para este autor los poros menores de  $0,005\mu\text{m}$  de diámetro ya no contribuyen al flujo de los fluidos en la roca y, por tanto, a la diagénesis.

Se han representado las curvas acumuladas de volumen de mercurio intruido en función del tamaño de poros (Fig. 3) que permiten visualizar la distribución del tamaño de poros. Así por ejem-

plo, curvas de similares características (muestras 3 y 7) presentan, no obstante, una porosidad total sensiblemente diferente (Tabla 3). Los dos casos extremos vienen representados por las curvas de las muestras 4 y 6, en las que se observa claramente el predominio de uno de los tres grupos de tamaños de poros que se han considerado. Así, la muestra 4 presenta una macroporosidad muy elevada diferenciándose por tanto de las seis muestras restantes, mientras que la muestra 6 presenta una macroporosidad casi nula.

#### *Estudio al M.E.B. de la porosidad y de la fábrica*

Respecto al tamaño y forma de los poros hemos comprobado que las muestras 1, 2, 3 y 7 poseen un tipo de poros bastante similar, con dos tamaños visibles: uno superior a  $10\mu\text{m}$  (Fig. 4A) y otro con tamaños que oscilan entre  $10$  y  $1\mu\text{m}$ . Los poros menores de  $1\mu\text{m}$  son difíciles de definir, a no ser los de tipo

intrapartícula relacionados con estructuras orgánicas (Fig. 4B).

Los poros de tamaño superior son esféricos o algo deformados por compactación mecánica (Fig. 4A), adaptándose a su alrededor las láminas de arcilla. En su interior quedan relictos de materia orgánica globular bien estructurada en panal (Fig. 4B), con nódulos fosfáticos (Fig. 4B) y piríticos, así como crecimiento de cristales euédricos de cuarzo, zeolitas o albita. Existen otros poros de tamaños mayores de  $10\mu\text{m}$  que corresponden a los espacios dejados entre grupos de láminas subparalelas, o paquetes escalonados de illita y/o caolinita, en la compactación. Estos poros son alargados, paralelos a la laminación y suelen estar rellenos de cemento silíceo o carbonático (Fig. 4B y D).

La fábrica de las arcillas en estas mismas muestras, es orientada, con un radio de poro bajo ( $<1,5$ ) o incluso muy bajo ( $>1,2$ ) (Bennett *et al.*, 1981), dando una disposición lineal o de cadenas. Esta fábrica cambia radicalmente en las muestras 5 y 6 a una de tipo esponja o celular (Fig. 4E). En la muestra 5 observamos que la porosidad tiene tamaños muy variables (Fig. 4E y Tabla 3). Los poros mayores ya no son esféricos, sino irregulares, más o menos aplanados. Al estar la textura celular compuesta en su

Muestra	Volumen total (cm <sup>3</sup> /g)	Densidad Bulk (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad total (%)	Tamaño de poros		
				80-10µm (%)	10-0.015µm (%)	0.015-0.003µm (%)
1	0.0884	1.8195	16.1	5.6 (34.7)	3.1 (19.3)	7.4 (46.0)
2	0.0996	1.8843	18.8	3.0 (16.0)	6.6 (35.1)	9.2 (48.9)
3	0.0839	2.1464	18.0	1.7 (9.4)	6.4 (35.6)	9.9 (55.0)
4	0.0175	2.1464	3.7	2.2 (59.5)	0.6 (16.2)	0.9 (24.3)
5	0.0044	2.3998	1.1	0.2 (18.2)	0.5 (45.4)	0.4 (36.4)
6	0.1765	1.6804	29.6	0.7 (2.4)	22.8 (77.0)	6.1 (20.6)
7	0.0258	2.3149	6.0	0.5 (8.3)	0.8 (13.3)	4.7 (78.3)

Tabla 3. — Porosidad y distribución del tamaño de los poros (en %).

Table 3.— Porosity and pore size distribution (in %).

mayor parte por carbonatos, la porosidad se suele cerrar por cementación de éstos, dando lugar a un mínimo en su porosidad total.

En la muestra 4 la fábrica tampoco es orientada, sino que está controlada por el contenido en restos orgánicos carbonatados. El alto porcentaje en poros mayores de 10 µm, se relaciona con su disolución (Fig. 4F), pero la baja porosidad total se debe, al igual que en la muestra 5, a cementación carbonática y silíceas, así como a generación y saturación por hidrocarburos.

La muestra 6 es la que, por su mayor porosidad total, muestra una fábrica con valores de radio de poro de medio a alto (1,5 - 2,5). Por otro lado, el gran contenido en arcillas laminares de esta muestra (Tabla 1) permite su disposición en dominios orientados, formándose largas cadenas dobladas y distorsionadas alrededor de tubos orgánicos y/o cristales autigénicos de albita, pirita, etc. Gillot (1969) ya había observado que en pizarras con fisibilidad bien desarrollada, como en este caso, no existe una orientación perfecta de todas las partículas arcillosas, llegando algunos dominios a formar ángulos con la fisibilidad general de la pizarra. También en esta muestra 6, la morfología de los macroporos es irregular, debida tanto a la

disolución de los componentes orgánicos, como al alineamiento de partículas con distinta orientación.

Respecto a la relación entre la fábrica y la mineralogía de arcillas, parece ser que el cambio morfológico más marcado que ocurre es el de la conversión de esmectita a illita. Según Chamley (1989), este cambio ocurre en el rango de 45 a 30% de capas expansibles de los interestratificados I-E, lo cual se relaciona con la transición desde la fábrica celular a la aplanada o acintada en los interestratificados regulares. En este sentido, las muestras más ricas en illita (Tabla 1) tienen una fábrica aplanada o lineal y cuando empiezan a aparecer más interestratificados I-E la fábrica es de tipo celular. La única excepción es la muestra 1, rica en illita e interestratificados, que muestra una fábrica orientada. El alto porcentaje en minerales de arcilla ha podido influir en este caso sobre la fábrica más que la composición mineralógica.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT dentro del Proyecto coordinado PB89-0221-C02-01 y PB89-0221-C02-02.

#### Referencias

- Bennet, R.H.; Bryant, W.R. y Keller, G.H. (1981): Clay fabric of selected submarine sediments: Fundamental properties and models. *Jour. Sed. Petrol.*, 51: 217-232.
- Chamley, H. (1989): *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlín, 623 pp.
- Collins, K. y McGown, A. (1974): The form and function of microfabric features in a variety of natural soils. *Geotechnique*, 24, 223-254.
- Dorronsoro, C. (1986): Estudio de la materia orgánica mineral y orgánica de las rocas bituminosas de las provincias de Guipuzcoa y Vizcaya. *Tesis Doctoral, U.C.M.*, 196 pp. (inédita).
- Dorronsoro, C.; Prado, J.G. y Guerrero, A.G. (1988): Estudio geoquímico y petroológico de rocas bituminosas del sondeo Garai-I (Vizcaya, España). *Geociencias*, Aveiro, 3, 165-177.
- Espitalié, J.; Deroo, G. y Marquis, F. (1985-86): La pyrolyse rock-éval et ses applications. *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 40-5, 563-579; 40-6, 755-784; 41-1, 73-89.
- Gillot, J.E. (1969): Study of the fabric of the fine-grained sediments with the scanning electron microscope. *Jour. Sed. Petrol.*, 39, 408-414.
- Griffiths, F.J. y Joshi, R.C. (1990): Clay fabric response to consolidation. *Applied Clay Science*, 5, 37-66.
- Howard, J.J. (1991): Porosimetry measurement of shale fabric and its relationship to illite/smectite diagenesis. *Clays and Clay Minerals*, 39, 355-361.
- I.G.M.E. (1973): Mapa geológico de España, E. 1:50.000. Hoja N° 62 (Durango).
- Odin, G.S. y Matter, A. (1981): De glauconiarun origine. *Sedimentology*, 28, 611-641.
- Ramírez del Pozo, J. (1973): *Síntesis geológica de la provincia de Alava*. Obra cultural de la Caja de Ahorros Municipal de la Ciudad de Vitoria, pp.
- Rat, P. (1959): *Les pays cretacees basco-cantabriques*. Publ. de l'Université de Dijon, 18, 529 pp.
- Warlaw, N.C. y Taylor, R.P. (1976): Mercury capillary pressure curves and the interpretation of pore structure and capillary behaviour in reservoir rocks. *Bull. of Can. Petr. Geo.*, 24, 225-262.
- Washburn, E.W. (1921): Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 7, 115-116.