

# Los paleofluidos en el grupo Oncala, Cuenca de Cameros (la Rioja, España): Datos de inclusiones fluidas, isotopos de oxígeno y SEM.

"Paleofluids in the Oncala Group, Cameros Basin (la Rioja, Spain): Fluid inclusions, Oxygen isotope and SEM data".

L.C. Mantilla Figueroa (\*)<sup>1</sup>, C. Casquet M.(\*\*), J. R. Mas (\*\*\*)

(\*) Escuela de Geología. Univ. Industrial de Santander. Bucaramanga. 678. Colombia

(\*\*) Dpto. Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. UCM. 28040. Madrid.

(\*\*\*) Dpto. Estratigrafía. Facultad de Geología. UCM. 28040. Madrid.

## ABSTRACT

Combined microthermometric and Raman study of fluid inclusions from quartz-calcite veins from the Oncala Group (Cameros Basin), shows that earlier fluids must be described by reference to the complex  $H_2O+NaCl+CO_2+H_2S+(N_2+CH_4)+S_8$  system. Moreover at the time of trapping fluids were heterogeneous (effervescence) consisting at this stage of an aqueous low salinity fluid and a  $CO_2+H_2S$ -rich gas phase. Younger fluids were low-salinity aqueous solutions. Oxygen-isotope thermometry on quartz-calcite pairs suggests that temperature of vein-forming fluids was close to 210°C, implying that regional temperatures in the Oncala Group probably were lower than in the overlaying Urbion Group. Also composition of fluids was significantly different in both realms. A case of thermal inversion and hydrological incomunication between the two groups is thus envisaged, uppermost black shales acting thus as a first order geological barrier between the two groups.

The composition of vein-forming fluids, and the presence of pyrobitumen, in the Oncala Group rocks suggests that conditions of deep burial diagenesis in the gas windows were attained. Thermochemical sulfate reduction involving hydrocarbons (oil), probably resulted in the complete destruction of the latter releasing pyrobitumen as a solid residue.

**Key words:** hydrothermal fluids, fluid inclusions, sedimentary basins, Oncala group. Cameros Basin, Spain.

Geogaceta, 24 (1998), 207-210

ISSN: 0213683X

## Introducción

La Cuenca de Cameros se encuentra en el extremo septentrional de la Cadena Ibérica y esta limitada al NO por la sierra de la Demanda, al N por la cuenca terciaria del Ebro y al sur por las cuencas del Duero y de Almazán. Esta cuenca es el resultado de un régimen distensivo muy subsidente de edad Titónico-Albiense Inferior, que permitió la acumulación de sedimentos fundamentalmente continentales, que llegan a tener una potencia de hasta 9000 metros (Mas *et al.*, 1993). Con posterioridad al relleno de la cuenca tuvo lugar un metamorfismo de carácter hidrotermal (edades Ar-Ar y K-Ar entre 108 y 86 M.a; Goldberg *et al.*, 1988; Casquet *et al.*, 1992), que afectó más intensamente a la base del grupo Urbión, alcanzándose durante el mismo tempera-

turas máximas de 340°C, a una presión litostática aproximada de 1kb (Casquet *et al.*, 1992). Un estudio sobre la evolución de la mineralogía de arcillas en el Grupo Urbión igualmente constata el carácter hidrotermal del evento metamórfico en mención (Barrenechea, 1993).

El grupo Oncala (Tischer, 1965, 1966), de edad berriasiense, corresponde a la subsecuencia deposicional SD.1.2, representada, en el sector central de Cameros oriental, principalmente por calizas, margas, y arcillas lacustres, así como algunas incursiones marinas ocasionales, y lutitas y areniscas (Mas *et al.*, 1993).

Con el objetivo de comparar las características de los fluidos, entre el grupo Urbión, en el sector afectado por el metamorfismo hidrotermal, del que ya se dispone de alguna información (Casquet *et al.*, 1992), y el Grupo Oncala, infraya-

cente, se ha realizado en éste último un estudio de los paleofluidos que dieron lugar a las venas hidrotermales que aparecen dispersas y que están formadas mayoritariamente por grandes cristales de calcita y cuarzo. En este estudio se combinan técnicas de microtermometría y microanálisis mediante microsonda Raman, en inclusiones fluidas, así como isótopos estables (O) en cuarzo y carbonatos. Por otro lado se ha explorado la roca huésped de las venas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

## Métodos analíticos

Las determinaciones microtermométricas se realizaron en el laboratorio de Inclusiones Fluidas del Dpto. de Petrología y Geoquímica de la U.C.M., utilizando una platina de tipo LINKAM TH-600.

Tipo de Inclusión	Fases	Sistema químico	T(fi)	T(H <sub>2</sub> S)	T(CO <sub>2</sub> )	T(H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> )	T(h a liq)
Primarias	L+L <sub>2</sub> +V+ S <sub>8</sub> (G1)	H <sub>2</sub> O+NaCl+H <sub>2</sub> S+C O <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> +S <sub>8</sub>	-118	-107	50-65	198-250°C	340-372(440°C)
Secundarias	L+L <sub>2</sub> +V+ S <sub>8</sub> Intercaladas con L+L <sub>2</sub> +S <sub>8</sub> (G2)	H <sub>2</sub> O+NaCl+H <sub>2</sub> S+C O <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> +S <sub>8</sub>	?	-105 -96	50-67	245-270°C Decrep.	280°-340°C. Alta decrepit.
	L+L <sub>2</sub> +V (G3)	H <sub>2</sub> O+NaCl+H <sub>2</sub> S+C O <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> +S <sub>8</sub>	-110	-105	45-57	-	210-230°C
	L+V (G4)	H <sub>2</sub> O+NaCl(muy tardífas)	-21°C aprox.	-	-	-	110-140°C
	L (G5)	H <sub>2</sub> O+NaCl(muy tardífas)	-20°C aprox.	-	-	-	-

Tabla 1. Datos Microtermométricos de Inclusiones Fluidas. Sector San Pedro Manrique. Techo del Grupo Oncala.

Table 1. Microthermometric data of fluid inclusions. San Pedro Manrique Sector. Uppermost part of the Oncala group.

Las determinaciones de isótopos estables (O) se llevaron a cabo en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Las medidas con Microsonda Raman se realizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. Finalmente las exploraciones con microscopía electrónica de barrido (SEM), tuvieron lugar en el Centro de Microscopía Electrónica de la UCM.

**Composición isotópica y geotermometría.**

La composición isotópica (δ<sup>18</sup>O) del cuarzo y de la calcita de las venas hidrotermales varía entre 24-25‰ y 23-24‰, respecto al SMOW (Standard Mean Ocean Water), como patrón de referencia. La temperatura de formación, calculada a partir de estos valores, es de, aproximadamente, 210 ° C.

**Inclusiones fluidas: datos microtermométricos y de Raman**

Todas las determinaciones se realizaron en muestras de cuarzo de las venas hidrotermales. Los resultados figuran en la tabla 1.

Se han definido cinco familias de inclusiones de composición muy variada. El grupo G-1 lo forman inclusiones primarias, polifásicas a temperatura ambiente. Están compuestas por dos líquidos inmiscibles, una burbuja y un glóbulo de S<sub>8</sub> (Fig. 1). Las temperaturas de inicio de fusión, por debajo de -107°C, su comportamiento crioscópico en general, y el microanálisis Raman, indican que el fluido corresponde al sistema H<sub>2</sub>O+NaCl+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S+(N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>)+/-S<sub>8</sub>. En el sector de Yanguas se han reconocido localmente, planos de inclusiones secundarias formadas por azufre sólido (S<sub>8</sub>) exclusivamente (Fig.2).

El grupo G-4 está representado por planos de inclusiones secundarias muy tardías de tipo L+V, de composición esencialmente H<sub>2</sub>O+NaCl, con valores de la T<sub>hom</sub> entre 110 y 140°C. Finalmente el grupo G-5 lo constituyen inclusiones acuosas monofásicas (L), también pertenecientes al sistema H<sub>2</sub>O+NaCl, que por su carácter transgranular representan los fluidos mas tardíos registrados en las venas hidrotermales.

segundo varían entre 27-35°C, para el sector del sur de Yanguas y 50-65°C para el sector de San Pedro Manrique, lo que pone de manifiesto una mayor concentración de H<sub>2</sub>S en este último sector (ver tabla 1). Las inclusiones homogenizan a líquido en un rango de temperatura que alcanza valores entre 340 y 372°C llegando en algún caso a los 440°C, notándose un alto índice de decrepitación.

El grupo G-2 está constituido por inclusiones secundarias de tipo L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+V+ S<sub>8</sub> y L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+S<sub>8</sub>, similares a las de tipo primario en cuanto al sistema químico, pero de menor uniformidad composicional. La temperatura de homogenización varía entre 280 y 340°C. Las inclusiones G-3, también secundarias están formadas por L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+V, sin azufre sólido y homogenizan a 210-230°C. Al igual que G-1, los grupos G-2 y G-3 pertenecen también al sistema complejo H<sub>2</sub>O+NaCl+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S+(N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>)+/-S<sub>8</sub>. En el sector de Yanguas se han reconocido localmente, planos de inclusiones secundarias formadas por azufre sólido (S<sub>8</sub>) exclusivamente (Fig.2).

Como ya se ha mencionado, el estudio de las inclusiones fluidas de los grupos G-1, G-2 y G-3, por mediante microsonda de efecto Raman arrojó evidencias concluyentes de la presencia de las siguientes especies químicas: S<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Además, se pudo comprobar que no todas las inclusiones de una misma familia, llegan a tener la misma composición en volátiles.

El estudio de láminas delgadas y fragmentos de la roca de caja de las venas hidrotermales (lutitas calcáreas), mediante electrones retrodispersados (Backscattered-ring) ha demostrado la presencia de bitumen sólido (pirobitumen), como se puede comprobar en la figura 3.

**Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El estudio de láminas delgadas y fragmentos de la roca de caja de las venas hidrotermales (lutitas calcáreas), mediante electrones retrodispersados (Backscattered-ring) ha demostrado la presencia de bitumen sólido (pirobitumen), como se puede comprobar en la figura 3.

**Interpretación**

Las altas temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas pertene-

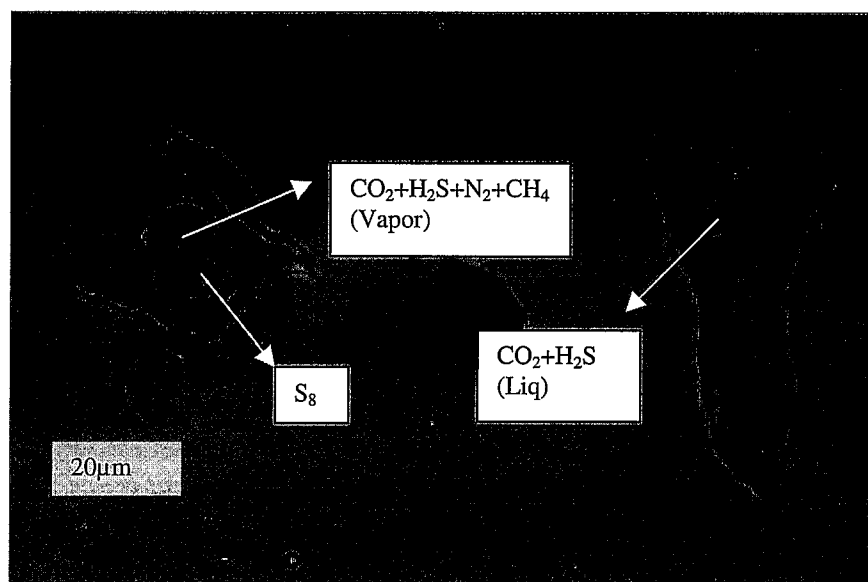


Fig. 1- Microfotografía de inclusiones Primarias, Tipo L+L+V+S<sub>8</sub>.  
Fig. 1-Microphotograph of primary fluid inclusions, Type L+L+V+S<sub>8</sub>

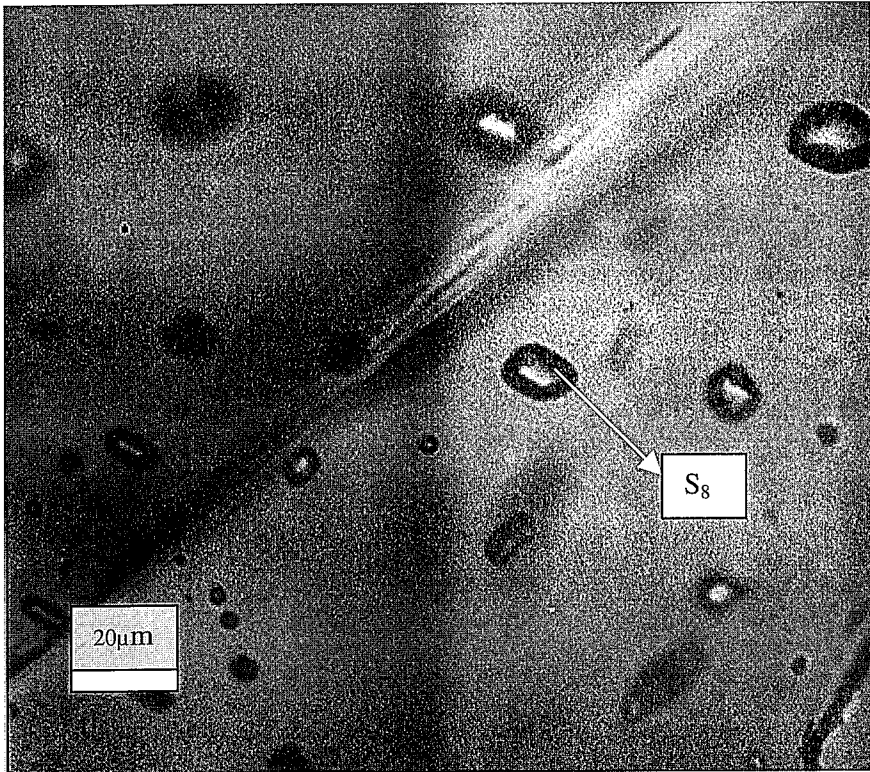


Fig. 2- Microfotografía de Inclusiones Secundarias de azufre elemental. Sur de Yanguas.

Fig. 2- Photomicrograph of secondary fluid inclusions of elemental sulfur. South of Yanguas.

cientes a los grupos G-1, G-2 y G-3 (210-440°C), contrastan con el valor de la temperatura obtenido a partir de la geotermometría de intercambio isotópica (210°C). Ello sugiere que los fluidos más tempranos de las venas de cuarzo+calcita eran heterogéneos en el momento de su atrapamiento (probablemente una mezcla efervescente de una disolución acuosa y un fluido rico en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , principalmente). Esta interpretación está avalada por las muy variadas proporciones entre las diversas fases presentes ("phase ratio") que se observan dentro de los tres primeros grupos de inclusiones fluidas. Por lo tanto, pensamos que la temperatura de 210°C debió de ser próxima a la de los fluidos hidrotermales más tempranos que circularon por el Grupo Oncala en el sector estudiado. En consecuencia, la temperatura del encajante de las venas debió de ser igual o inferior a 210°C, según la capacidad que los fluidos circulantes llegaron a tener para elevar la temperatura regional, algo que todavía no hemos podido determinar.

Por otro lado resulta significativa la diferencia composicional entre los paleofluidos más tempranos reconocidos en las venas de cuarzo del Grupo Urbión (Casquet *et al.*, 1992), pertenecientes al sistema  $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$  y los que circu-

laron por el subyacente Grupo Oncala. Asimismo las temperaturas máximas alcanzadas en ambos casos fueron también muy distintas (hasta 340°C en el G.Urbión, sector de Yanguas). Todo ello

apunta a una ausencia de comunicación hidrológica entre ambos dominios probablemente debida al efecto de "pantalla" producido por las "black shales" ubicadas a techo del Grupo Oncala.

Las características composicionales de las inclusiones fluidas, la ocurrencia de pirobitumen en la roca caja y la geotermometría de isótopos estables, sugieren que el Grupo Oncala, principalmente su unidad litológica próxima al techo, ha sido un sistema en donde ha habido maduración de materia orgánica, generación y destrucción térmica de hidrocarburos. Ello indica, a su vez, que se alcanzaron condiciones propias de la diagénesis de enterramiento dentro de la ventana del gas.

Una posible explicación del origen del azufre en los fluidos del Grupo Oncala es el de su derivación mediante un proceso de reducción termoquímica de sulfatos evaporíticos, como el que se ha propuesto para otras cuencas sedimentarias, tipo Black Creek Field (Mississippi) (Heydari, 1997); donde tendría lugar la reacción de la anhidrita con el  $\text{H}_2\text{S}$  generado por la destrucción térmica de los componentes organosulfurosos de los hidrocarburos líquidos y conduciendo esto a una generación de azufre elemental, que una vez fundido, reaccionaría con el metano y otros alcanos para producir más  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$ . Igualmente como residuo de la destrucción térmica de los hidrocarburos quedaría el pirobitumen.

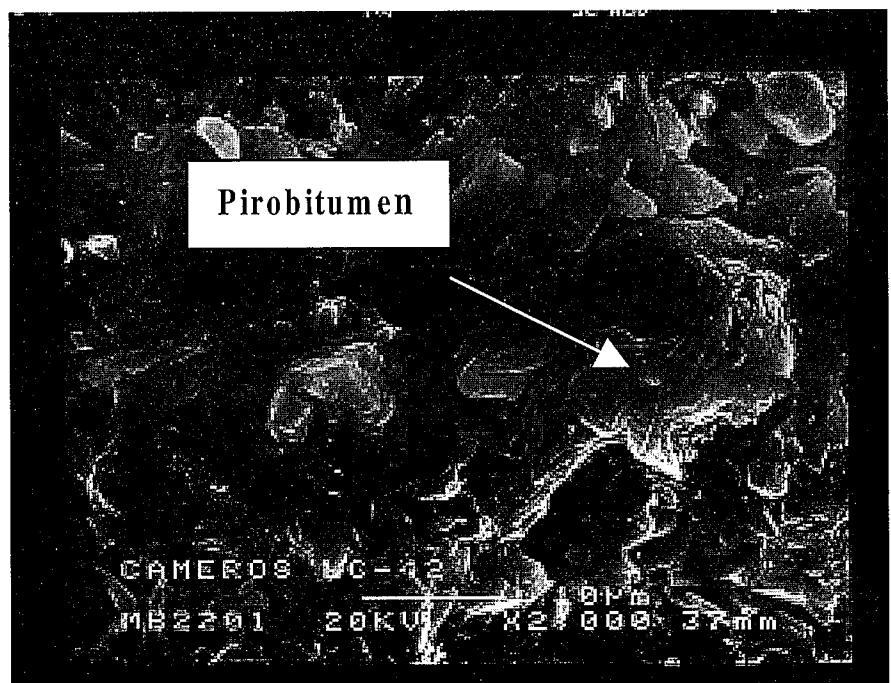


Fig. 3- Microfotografía con SEM del Pirobitumen en el grupo Oncala. SEM.

Fig.3- Photomicrograph of pyrobitumen in the Oncala group.

### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Dra. Rafaela Marfil Pérez, por su orientación durante los trabajos de SEM y su constante disposición de colaboración, así como a la Dra. Carmen Galindo. Este trabajo, ha sido realizado con el soporte financiero de la DGICYT y de la Universidad Complutense de Ma-

drid a través de los proyectos PB88-0071 y PR179/91-3469, respectivamente.

### Referencias:

Barrenechea, J. M. (1993): *Tesis Doctoral. UCM*  
Casquet C., Galindo C., González Casado J.M., Alonso A., Mas R., Gracia E. y Barrenechea J.F. (1992): *Geogaceta*, 11, 22-25.

Golberg, J.-M., Guiraud, M., Maluski, H. y Séguret, M. (1988): *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.307, Série II, P. 521-527.  
Heydari, E. (1997): *AAPG Bulletin*, V. 81, No. 1 (January 1997), P. 22-45.  
Mas, J. R., Alonso, A. y Guimerà, J. (1993): *Bol. Soc. Geol. Esp.*, 6, 129-144.  
Tisher, G. (1966): *Notas y Coms. Del Ins. Geol. y Min. De Esp.* 81: 53-78. Madrid.  
Tisher, G. (1965). *Beith. Geol. J. B.* 44: 123-164.