

La serie bituminosa de Puertollano: evolución petrográfica y geoquímica

Puertollano bituminous serie: petrographic and geochemical evolution

A.G. Borrego (*)(**), H.W. Hagemann (*), W. Püttmann (*), J.G. Prado (**), M. D. Guillén (**) y C.G. Blanco (**)

(*) Lehrstuhl für Erdöl und Kohle, Lochnerstr. 4-20, 52056 Aachen, Alemania.

(**) Instituto Nacional del Carbón, La Corredoria s/n. Ap. 73. 33080 Oviedo, España.

ABSTRACT

The Puertollano oil shale field comprises three oil shale beds which differ significantly in grade. Petrographically they are dominated by autochthonous material (alginite) which in the two lower bed is found as telalginite (*Botryococcus*) and lamalginite, whereas in the upper bed only lamalginite occurs. Despite these differences, the elemental composition of the three isolated kerogens and their thermal behaviour are very similar, indicating that both telalginite and lamalginite have a similar chemical composition, and may represent two physiological states of the same alga *Botryococcus*. The petrographical and chemical characteristics of the Puertollano oil shales suggest a deposition in a lake with oxygen depleted bottom waters where the contribution of terrestrial derived material was relatively low whereas the bacterial activity, as indicated by the abundance of hopanes, and hopane derived compounds and the abundance of arborane/fernane derivatives was very important. Despite the short vertical distance between the three oil shale beds, several maturity ratios calculated from the *n*-alkanes, acyclic isoprenoids and hopanes indicate an increase in thermal maturity from top to bottom and place the Puertollano oil shales at the beginning of the oil window.

Key words: Puertollano, oil shale, maturity, paleoenvironment, biomarkers, hopanes, arborane/fernane.

Geogaceta, 20 (3) (1996), 684-687

ISSN: 0213683X

Introducción

Los materiales, predominantemente lacustres, de la Cuenca de Puertollano, datada como Estefaniense B superior por Wagner (1985), consisten en niveles alternantes de areniscas, lutitas, pizarras bituminosas y capas de carbón. Todos ellos representan diferentes etapas alternantes en el relleno de un lago (Wallis, 1983). Las principales capas de pizarra bituminosa de Puertollano son cuatro, tres de las cuales, situadas por debajo de la capa 3 de carbón y conocidas como capas A, B y C de techo a muro (Fig. 1), forman la llamada serie bituminosa. Entre las capas 2 y 3 de carbón, se encuentra, además, otra capa de pizarra bituminosa de menor ley conocida como capa Emma que se desdobra en tres niveles. Las características geoquímicas de la capa Emma han sido estudiadas en detalle por García Mollá (1994). En este trabajo, se presentará resumidamente un compendio de los resultados que de forma fragmentaria se recogen en los trabajos de

Borrego (1992) y Borrego *et al.*, (1992a, 1992b, 1995, 1996 a, 1996 b y 1996 c) sobre la Serie Bituminosa de Puertollano.

Experimental

Las técnicas empleadas fueron microscopía de luz reflejada (luz blanca y fluorescente), cromatografía de gases y cromatografía de gases/espectrometría de masas. Detalles sobre las condiciones experimentales pueden encontrarse en Borrego *et al.* (1992a y b).

Composición del kerógeno

La materia mineral de estas pizarras es muy variable y oscila entre un 80% para la capa A y un 47% para la capa B. La composición de la fracción mineral es similar y consiste en illita y caolinita como minerales más abundantes y, en menor proporción, cuarzo, pirita singenética y una pequeña cantidad de carbonatos (solo en la

capa A). Los componentes orgánicos identificados en las tres capas son también similares y consisten fundamentalmente en material algal de morfología lamelar y empaquetamiento apretado como es característico de la lamalginita lacustre. La aparición de restos de *Lissodus Brough* ha llevado a cuestionar el carácter puramente lacustre de la cuenca de Puertollano (Soler-Gijón, 1991). Sin embargo, la presencia de *Botryococcus*, alga específica de ambientes lacustres o salobres, en las dos capas inferiores, indica que si la cuenca de Puertollano tenía conexión con el mar, ésta era muy restringida. Los otros componentes orgánicos son espinas y escamas de peces (2%) y restos derivados de plantas superiores terrestres tales como esporas, granos de polen, vitrinita e inertinita. Estos últimos componentes se encuentran en proporciones de alrededor del 10% en las dos capas inferiores y un 18% en la capa A. A pesar de las diferencias petrográficas consignadas, la composición química del kerógeno, una vez eliminada la materia mineral resultó ser muy

similar (Corg=73%, H=8%, N=2%, S=5%, O=12%) y tener un comportamiento térmico casi idéntico (Borrego *et al.*, 1995). Del mismo modo, los compuestos orgánicos identificados en los pirolizados fueron esencialmente los mismos, variando ligeramente sus proporciones relativas (Borrego *et al.*, 1996a). Esta composición, consistente mayoritariamente en *n*-alcanos y *n*-alquenos de peso molecular medio (*n*-C₁₀-*n*-C₃₀), baja proporción de compuestos aromáticos y algunos hopanos, es similar a la observada en los kerógenos procedentes de la preservación selectiva de polímeros altamente resistentes presentes en las paredes de los *Botryococcus* (Largeau *et al.*, 1984). A pesar de que *Botryococcus* identificables inequívocamente como tales solo se encuentran en las dos capas inferiores y en proporciones menores del 7% de la materia orgánica, la similar composición química de los aceites de las tres capas, a su vez similares a los pirolizados procedentes de rocas ricas en *Botryococcus*, ha llevado a la conclusión de que lamalginita y telalginita (*Botryococcus*) poseen una composición química similar en las muestras de Puertollano. Las diferencias morfológicas se han identificado como pertenecientes a dos etapas de crecimiento de los *Botryococcus*, con una forma laminar que podría corresponder a estados latentes (lamalginita) y una forma globosa (colonias de *Botryococcus*) correspondiente a etapas de máxima proliferación algal (Borrego *et al.*, 1996a). Dos estados de crecimiento para este alga ya fueron descritos por Brown *et al.*, (1969). Adicionalmente, una actividad bacteriana sobre las colonias de *Botryococcus* podría producir la destrucción de la estructura colonial (Glickson, 1983) de manera que, tras los procesos de compactación, las estructuras resultantes fueran lamelas anastomosadas (lamalginita).

La materia orgánica derivada de plantas superiores y arastrada a la cuenca de depósito por corrientes fluviales o aire, se incrementa en la capa A con respecto a las dos capas inferiores, a la vez que aumenta el contenido en materia mineral.

Composición de los bitúmenes

Los bitúmenes, fracción soluble en disolventes orgánicos de la materia orgánica (Durand, 1980), aportan información sobre el origen y madurez de una roca madre a través del estudio de los biomarcadores. Entre los biomarcadores más usados en la determinación del grado de evolución de la materia orgánica figuran los hopanos, esteranos, índice de preferencia de carbono (CPI), relación pristano/fitano y distribución de alquilnaftalenos y alquilfenantrenos (compendiados por Peters y Moldowan, 1993). Tanto las fracciones alifáticas como aromáticas de los bitúmenes de las pizarras bituminosas de Puertollano han recibido atención en los últimos años (Rio *et al.*, 1993 y 1994; Borrego *et al.*, 1992b, 1996b y 1996c). Las fracciones alifáticas de los bitúmenes de Puertollano son similares entre si (Fig. 2) y

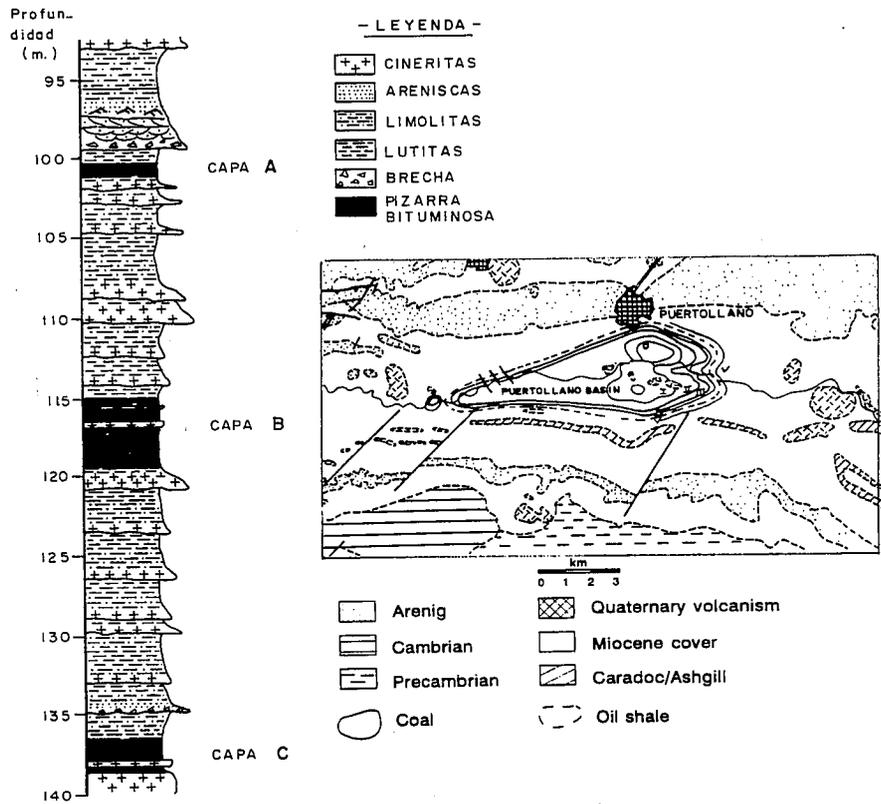


Fig. 1.- Localización de la cuenca de Puertollano y columna estratigráfica del tramo que contiene la serie bituminosa.

Fig. 1.- Location of the study area and stratigraphic section of the bituminous series in the Puertollano Basin.

se caracterizan por el predominio de *n*-alcanos de peso molecular medio procedentes de material algal/bacteriano. Los cromatogramas muestran también un predominio de los *n*-alcanos impares sobre los pares en el rango *n*-C₂₅-*n*-C₃₂ (CPI > 1; Fig. 3), lo que se atribuye, generalmente, a presencia de ceras de plantas terrestres (Powell y McKirdy, 1973). La misma situación se produce en rocas ricas en *Botryococcus* (Gelpi *et al.*, 1970; Lichtfouse *et al.*, 1994). Otros componentes abundantes en las fracciones alifáticas, y generalmente presentes en bitúmenes y petróleos son los isoprenoídes acíclicos. Dos de ellos, el pristano (iC₁₉) y el fitano (iC₂₀) se han usado como indicadores del potencial redox del sedimento basándose en el supuesto de que la formación de fitano (ph) se favorece en ambientes reductores mientras que la de pristano (pr) lo hace en ambientes oxidantes (Didyck *et al.*, 1978). Los valores de la relación pr/ph se muestran en la Fig. 3 donde se observa además un aumento de esta relación de techo a muro (capa A < capa C). En este mismo sentido disminuyen los valores pr/nC₁₇ y ph/nC₁₈ (Fig. 3). Los hopanos son triterpanos pentacíclicos que se encuentran en las membranas de bacterias y cianobacterias donde actúan como rigidificadores (Ourisson *et al.*, 1979). Estos compuestos poseen varias posiciones de isomería

que afectan a los carbonos C-17 y C-21. Las posiciones ββ para C-17 y C-21 respectivamente son las más inestables térmicamente y pasan, primero a βα, y luego a αβ al aumentar el grado de evolución. Del mismo modo, los hopanos con más de 31 átomos de carbono presentan una posición de epimería en C-22, siendo la configuración S más estable térmicamente (Seifert y Moldowan, 1981). Diferentes cocientes entre las concentraciones de los compuestos mencionados se utilizan para la determinación del grado de madurez. La Fig 3 muestra la variación de algunos cocientes de madurez de los hopanos indicando una madurez creciente de la capa A a la C. Además, la concentración, unas 30 veces mayor, de hopanos frente a esteranos indica una elevada contribución de material bacteriano a la materia orgánica de las pizarras de Puertollano.

Las fracciones aromáticas de los bitúmenes de Puertollano se muestran en la Fig. 4. Se ha mencionado una importante contribución de plantas superiores a la materia orgánica de Puertollano basándose en la distribución de sus compuestos aromáticos (Rio *et al.*, 1993). Sin embargo, la distribución mostrada en la Fig 4, indica que todos los compuestos aromáticos identificados que se encuentran en cantidades apreciables proceden de dos fuentes: compuestos derivados

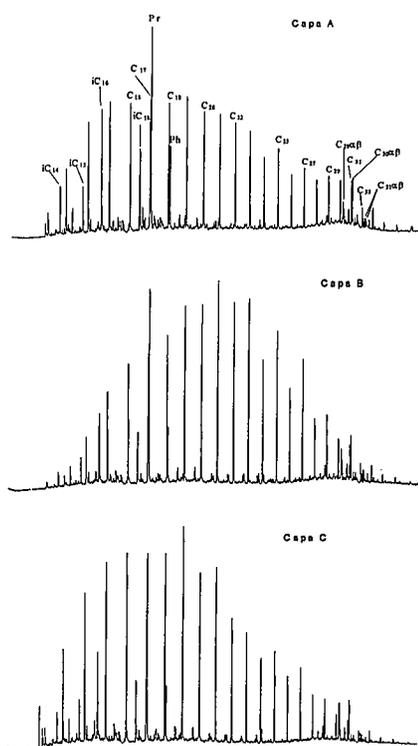


Fig. 2.- Cromatogramas de la fracción alifática de los bitúmenes. Pr=pristano, Ph=fitano, iC_n =isoprenoides acíclicos, $C_n\alpha\beta$ =hopanos, C_n =n-alcenos. n=indica el número de átomos de carbono del compuesto.

Fig. 2.- Gas Chromatographic traces of the aliphatic fraction of the bitumens. Pr=pristane, Ph=Phytane, iC_n =acyclic isoprenoids, $C_n\alpha\beta$ =hopanes, C_n =n-alkanes. n refers to the number of carbon atoms in the respective compound.

de hopanos y compuestos derivados de arborano/fermano (Borrego *et al.*, 1996c). Los derivados de los hopanos incluyen benzohopanos, hopanos tetraaromáticos, crisenos, tetrahidrocrisenos y octahidrocrisenos derivados de la rotura del anillo D de los hopanos, secohopanos monoaromáticos y sus productos diagenéticos tales como alquilnaftalenos e indano. Los derivados del arborano/fermano incluyen compuestos mono y diaromáticos y des-A y des-E arborano/fermanos (Fig. 4) y sus productos de alteración diagenética tales como alquilfenantrenos y alquil-tetra y octahidrofenantrenos. El origen de los compuestos con configuración de arborano/fermano aún no está claro. La configuración fermano parece proceder de reagrupamiento catalítico de los hopanos mientras la configuración arborano se ha encontrado en diversas angiospermas (Vorbrüggen *et al.*, 1963). Sin embargo, teniendo en cuenta que compuestos con el esqueleto carbonoso del arborano aparecen de forma generalizada en sedimentos anteriores al desarrollo de las angiospermas, se ha propuesto, también para estos compuestos un origen bacteriano (Hauke *et*

al., 1992), aunque, el precursor específico aún no se ha encontrado.

Conclusiones

Las pizarras bituminosas de Puertollano se habrían generado como un fango rico en materia orgánica depositado en un lago bastante profundo con estratificación de aguas. Las condiciones óptimas para mantener una alta tasa de productividad superficial y un fondo empobrecido en oxígeno, se habrían producido en una zona de clima húmedo y cálido con mínimo contraste estacional (Talbot, 1988). Estas fueron probablemente las condiciones durante el tiempo en que se formaron las pizarras bituminosas de Puertollano (Wagner, 1989). La alta tasa de preservación de la materia orgánica, la laminación primaria, indicativa de falta de retoque por acción de corrientes y oleaje, y la ausencia de bioturbación, indicarían aguas del fondo empobrecidas en oxígeno. La relativa escasez de material derivado de plantas superiores terrestres indicaría que nos encontramos ante una cuenca de bajo gradiente donde las corrientes turbidíticas serían muy escasas y la distribución de material detrítico ineficaz. Al mismo tiempo, la cuenca debería haber sido suficientemente profunda para albergar peces de gran porte (Forey y Young, 1985).

El estudio petrográfico y geoquímico de la materia orgánica de la serie bituminosa de Puertollano indica que el principal aporte orgánico procede de algas y bacterias o cianobacterias asociadas a las algas. La distribución de biomarcadores tanto en las fracciones alifáticas como aromáticas indica un importante aporte bacteriano y escasa contribución de ceras y grasas terrestres.

El estado de madurez de las muestras se sitúa al final de la diagénesis o al principio de la generación de petróleo. A pesar de la corta distancia que separa las tres capas (menos de 50 m) diferentes parámetros de madurez basados en los biomarcadores indican un aumento del grado de evolución de techo a muro.

Agradecimientos

A.G. Borrego agradece a la Unión Europea una beca del programa Training and Mobility of Researchers. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CICYT N°:AMB93-0155.

Referencias

Borrego, A.G. (1992): *Tesis doctoral*, 437 pp. Univ. Oviedo.
 Borrego, A.G., Prado, J.G., Guillén, M.D. y Blanco, C.G. (1992a): *Actas III Congreso Geológico de España*, vol. 1, Salamanca, 323-327.
 Borrego, A.G., Guillén, M.D., Prado, J.G., Bernad, P. y Blanco, C.G. (1992b): *Actas III Congreso Geológico de España*, vol. 1, Salamanca, 328-332.
 Borrego, A.G., Prado, J.G., Fuente, E., Guillén, M.D. y Blanco, C.G. (1995): En Pajares, J.A. y Tascón, J.M. D. (Eds), *Coal Science*. Elsevier, Amsterdam, 283-286.
 Borrego, A.G., Hagemann, H.W., Prado, J.G., Guillén, M.D. y Blanco, C.G. (1996a): *Org. Geochem.* (Enviado).
 Borrego, A.G., Hagemann, H.W., Prado, J.G., Guillén, M.D., Bernard, P. y Blanco, C.G. (1996b): *Chem. Geol.* (Enviado).
 Borrego, A.G., Blanco, C.G. y Püttmann, W. (1996c): *Org. geochem.* (En prensa)
 Brown, A.C., Knights, B.A. y Conway, E. (1969): *Phytochem.* 8, 543-547.
 Didyck, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. y Eglinton, G., (1978): *Nature*, 272, 216-222.
 Durand, B. (1980): En Durand, B. (Eds) *Kerogen: insoluble organic matter in sedimentary rocks. Editions Technip*, Paris, 13-53.
 Forey, P.L. y Young, V.T. (1985): En Lemos de Sousa, M.J. y Wagner, R.H. (Eds) *Papers on the Carboniferous of the Iberian Peninsula-Sedimentology, Stratigraphy, Palaeontology, Tectonics and Geochronology. An. Fac. Ciênc., Porto*, suppl. vol. 64

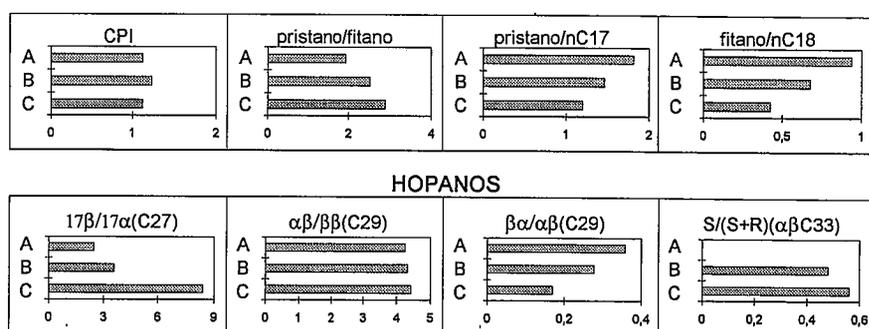


Fig. 3.- Variación de parámetros de madurez basados en biomarcadores seleccionados en las tres capas de pizarra bituminosa de Puertollano.

Fig.3.- Variation of several biomarker maturity ratios in the three Puertollano oil shale beds.

- (1983), 233-244.
- García Mollá, J. (1994): *Tesis Doctoral*. Univ. Sevilla.
- Gelpi, E. Scheneider, H., Mamm, J. y Oro, J. (1970): *Phytochem.*, 46: 1663-1671.
- Glikson, M. (1983): *Org. Geochem.* 4, 161-172.
- Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Riva, A., Hopfgartner, G., Güllacar, F., Buchs, A. y Eakin, P. (1992): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3595-3602.
- Largeau, C., Casadevall, E., Kadouri, A. y Metzger, P. (1984): *Org. Geochem.*, 6, 327-332.
- Lichtfouse, E., Derenne, S., Mariotti, A. y Largeau, C. (1994): *Org. Geochem.*, 22, 1023-1027.
- Ourisson, G., Albrecht, P. y Rohmer, M., (1979): *Pure Apply. Chem.*, 51, 709-729.
- Peters, K. y Moldowan, J.M., (1993): The biomarkers guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. *Prentice Hall*. pp. 363.
- Powell, T. y McKirdy, D.M. (1973): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 623-633.
- Rio, J.C. del, García-Mollá, F.J., González Vila, F.J. y Martín, F. (1993): En Garrigues, P. y Lamotte, M. (Eds), *Polycyclic aromatic compounds*. Gordon and Breach, Ann Arbor, Mich, 621-627.
- Rio, J.C. del, García-Mollá, F.J., González Vila, F.J. y Martín, F. (1994): *Org. Geochem.* 21, 897-909.
- Seifert, W.K. y Moldowan, J.M. (1981): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 783-794.
- Soler-Gijón, R. (1991): En *VII Jornadas de Paleontología*, Ser. Pub. Univ. Oviedo, 55.
- Talbot, M.R. (1988): En Fleet, A.J., Kelts, K. y Talbot M.R. (Eds) *Lacustrine Petroleum source rocks*. *Geol. Soc. Spec. Pub.* 40, 29-43.
- Vorbrüggen, H., Pakrashi, S.C. y Djerassi, C. (1963): *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 668, 57-77.
- Wagner, R.H. (1985): En Lemos de Sousa, M.J. y Wagner, R.H. (Eds) *Papers on the Carboniferous of the Iberian Peninsula-Sedimentology, Stratigraphy, Palaeontology, Tectonics and Geochronology*. An. Fac. Ciênc., Porto, suppl. 64 (1983), 171-231.
- Wagner, R.H. (1989): *Int. J. Coal Geol.*, 12, 523-552.
- Wallis, R.J. (1983): En Lemos de Sousa, M.J. y Wagner, R.H. (Eds) *Contributions to the Carboniferous Geology and Palaeontology of the Iberian Peninsula*. Univ. Porto, Fac. Ciências, *Mineral. Geol.*, 51-67.

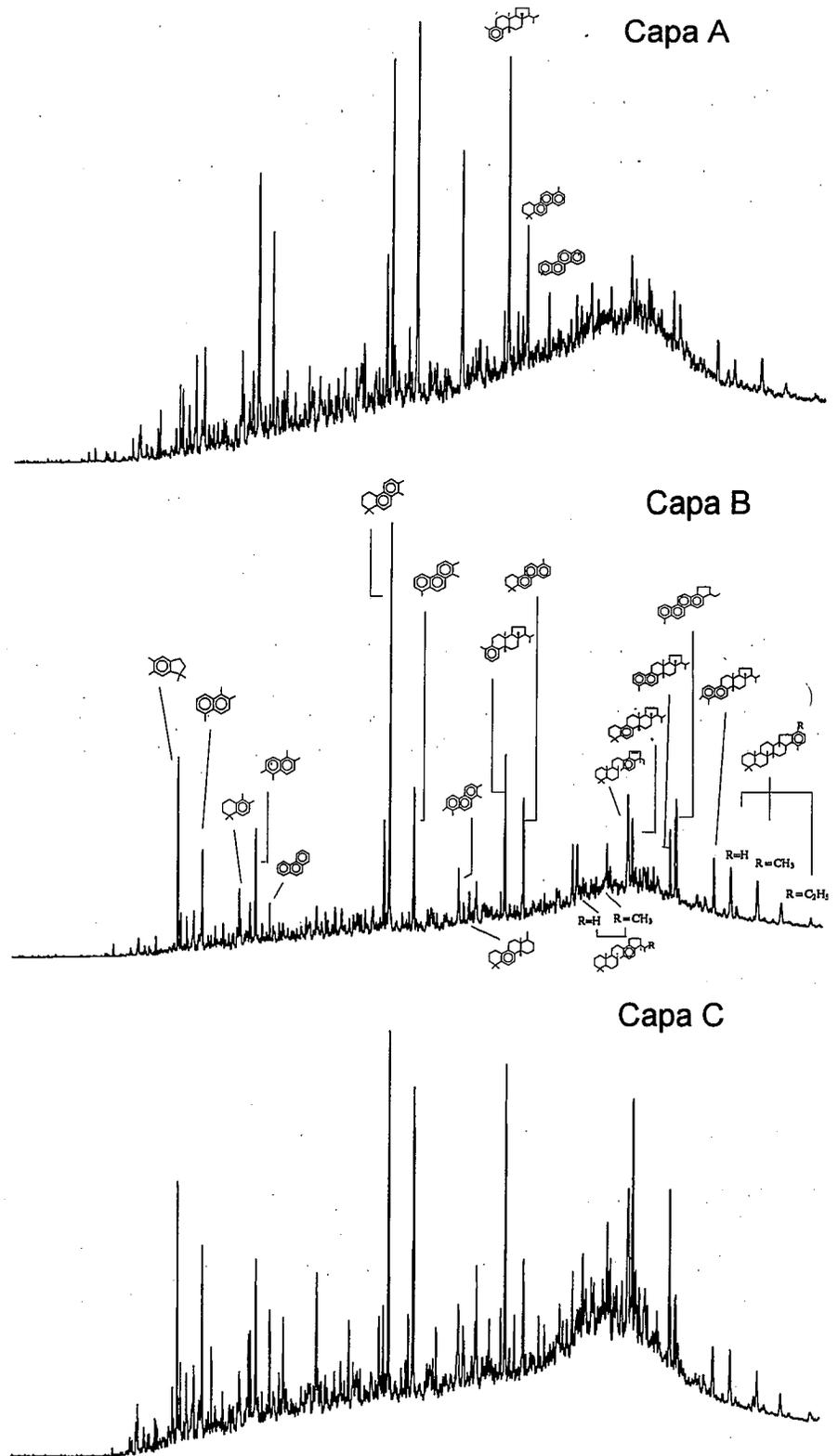


Fig. 4.- Cromatogramas de las fracciones aromáticas de los bitúmenes de las pizarras bituminosas de Puertollano.

Fig. 4.- Chromatographic traces of the aromatic fractions of the Puertollano oil shale bitumens.