

# Materia orgánica y diagénesis de la formación de margas del Mas d'Ascla (Jurásico superior) en la cuenca del Maestrazgo (Cadena Ibérica oriental)

*Organic matter and diagenesis of the Mas d'Ascla marls formation (Upper Jurassic) in the Maestrat basin (Eastern Iberian basin)*

A. Permanyer(\*), R. Marfil(\*\*), R. Salas(\*), J.A. de la Peña(\*\*), C. Dorronsoro(\*\*\*) y C. Rossi(\*\*)

(\*) Dto. de Geoquímica. Universidad de Barcelona. 08028 Barcelona. albert@natura.geo.ub.es

(\*\*) Dto. de Petrología y Geoquímica. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. marfil@eucomax.sim.ucm.es

(\*\*\*) Dto. de Química Aplicada. Universidad del País Vasco. 20080 San Sebastián. qppdourc@sq.ehu.es

## ABSTRACT

The Mas d'Ascla marls Fm. (Upper Kimmeridgian to lowermost Tithonian) in the Maestrat Basin (Salzedella sub-basin, Castelló de la Plana) displays two organic-carbon-rich horizons which indicate anoxic conditions. The maximum anoxic event is located at the base of the formation corresponding to the lower part of the transgressive system tract. In both horizons the kerogen is mainly of marine origin with algal and amorphous sapropelic organic matter, a low organic carbon content (0.5% – 1.26%) and a low potential yield of hydrocarbons (HC). These data and the Tmax. suggest a mature source-rock which has already generated nearly all HC. Extractable organic matter is fundamentally composed of asphaltenes and resins predominating over saturate and aromatic compounds which have been probably expelled out of the source rock.

**Key words:** organic matter, diagenesis, hydrocarbons, carbonate source rocks, organic geochemistry, late Jurassic, sequence stratigraphy, Maestrat basin.

Geogaceta, 28 (2000), 117-120  
ISSN: 0213683X

## Marco geológico e introducción

La cuenca mesozoica del Maestrazgo (Maestrat) contiene una sucesión carbonática/siliciclástica de hasta 5,5 Km de espesor, y durante su evolución tuvieron lugar dos etapas de *rifting* (Salas y Casas, 1993): 1) Pérmico terminal/Hetangiense y 2) Jurásico superior/Cretácico inferior. La segunda etapa dio lugar a un sistema extensivo de fallas lístricas que estructuró la cuenca en cuatro grandes bloques o subcuencas (Salas y Guimerà, 1997). La subcuenca de la Salzedella (Castelló de la Plana) está situada en la parte central de la cuenca del Maestrazgo y consiste en un gran bloque (50x100 Km) basculado hacia el norte y controlado por una amplia zona de fracturación (z.f.) que involucra al basamento (z.f. del Turmell, Salas y Guimerà, 1996).

La formación de margas del Mas d'Ascla (Kimmeridgiense superior-Titónico basal) ocupa el depocentro de la subcuenca de la Salzedella, alcanza hasta 300 m de potencia, y está integrada por

las siguientes facies: a) calizas *mudstone* grises, b) calizas *mudstone* laminadas, c) margocalizas laminadas y d) calizas *mudstone* laminadas oscuras con bandas beige, que se ordenan en una sucesión vertical que muestra un modelo de apilamiento transgresivo/regresivo (Salas, 1989). Esta sucesión corresponde a la secuencia de depósitos Kimmeridgiense – 2 definida en áreas más marginales de la cuenca (Bádenas *et al.*, 1998). La Fm. del Mas d'Ascla se sedimentó en el sector distal y relativamente profundo de una plataforma de carbonatos de tipo rampa distalmente escarpada (*slumps*) donde tuvieron lugar algunos episodios anóxicos. Las facies anóxicas están formadas por margas y margocalizas hojosas, cuyo contenido en carbono orgánico puede alcanzar el 1.26% y se distribuyen en tres tramos: i) inferior (0-50 m), ii) medio (75-175 m), y iii) superior (240-290 m), de los cuales el último presenta escaso desarrollo. Estos niveles ricos en materia orgánica fueron sugeridos, aunque con reticencia, por Seifert *et al.*, (1983) como posibles rocas madre de algunos crudos

del campo de Ampostà situado en la plataforma continental. Más tarde, sin embargo, Albaigés *et al.* (1986) desestiman esta posibilidad en base al elevado grado de madurez térmica de la Fm Ascla y a la ausencia de potencial generador de dicha formación.

El presente trabajo es una primera aportación al conocimiento de la composición mineralógica y geoquímica así como del potencial petrolígeno real de la Formación Ascla, con determinación del tipo y grado de madurez de la materia orgánica, y a la relación entre la diagénesis orgánica y mineral de la formación estudiada. También se estudia la situación de los eventos anóxicos en los cortejos sedimentarios y se discute el origen y emplazamiento de los mismos.

## Metodología

A partir del levantamiento de una serie estratigráfica detallada se recolectaron más de 330 muestras de facies calcáreas y margosas. Con el fin de conocer la composición de los carbonatos y su contenido

Sample	m	Tmax	S1	S2	S3	TOC	PI	HI	OI
B-301	164,9	441	0,12	1,57	0,59	0,79	0,07	198	51
B-297	144	448	0,14	0,82	2,38	0,6	0,15	136	53
B-247	46,2	435	0,16	1,26	0,27	0,55	0,11	229	148
B-237	39,5	439	0,23	1,29	0,2	0,43	0,15	300	144
B-227	28,8	427	0,35	0,84	0,57	0,83	0,30	133	78
B-217	18,2	433	0,30	2,80	0,37	0,94	0,10	276	64
B-216	17,3	439	0,22	1,53	0,5	0,75	0,13	204	66
B-211	12,8	440	0,16	1,16	0,48	0,75	0,12	154	39
B-203	7,5	440	0,15	1,49	0,5	0,64	0,09	232	90
B-202	6,8	444	0,19	1,26	0,97	0,67	0,13	188	46
B-201	6,3	444	0,21	1,09	0,76	0,52	0,16	209	49
B-198	4	439	0,30	2,91	0,68	1,26	0,09	230	396
B-197	3,5	436	0,24	2,30	0,43	0,84	0,09	273	74

Tabla 1.- Resultados de la pirólisis rock-eval

Table 1.- Pyrolysis rock-eval results from samples with more than 0.5% weight of organic carbon

en terrígenos se analizaron por difracción de rayos-X, sobre polvo total., Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se han caracterizado la microfábrica de las arcillas y la morfología y composición de los minerales autigénicos. De las muestras más representativas se han obtenido láminas delgadas estándar, que se han estudiado mediante petrografía convencional, de catodoluminiscencia (CL), y mediante microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (BSE). El contenido en Ca, Mg, Fe, Mn y Sr de los cementos calcíticos, bioclastos y matriz micrítica se ha determinado mediante microsonda electrónica (109 análisis puntuales). Paralelamente todas las muestras han sido analizadas por pirólisis rock-eval (Espitalié *et al.*, 1985), con el fin de determinar los contenidos en carbono orgánico total (COT), hidrocarburos libres (S1), potenciales (S2), tipo de materia orgánica (IH), así como el grado de maduración (Tmax). Sobre trece muestras se ha extraído la materia orgánica soluble, procediéndose a su fraccionamiento y cuantificación en: hidrocarburos saturados y aromáticos, asfaltenos y resinas. Las muestras con valores superiores a 0.4 % en carbono orgánico se han estudiado por microscopía con luz blanca reflejada y azul-violeta (fluorescencia) para el reconocimiento de los componentes orgánicos.

**Resultados**

*Composición mineralógica*

En las muestras estudiadas los carbonatos representan entre el 100% y el 85%. El resto de los componentes son cuarzo (variando de 9% a indicios), micas (<1%) y minerales de arcilla (10% de máximo contenido). Los carbonatos están compuestos, fundamentalmente, por calcita, y en los primeros 40-50 m, desde la base, aparece minoritariamente ankerita (8%,

máximo). Esta asociación de carbonatos coincide con el nivel que registra las mayores condiciones anóxicas durante la sedimentación, como se deduce de los datos de geoquímica orgánica. En otros niveles anóxicos de menor intensidad, no se han detectado carbonatos ferrosos, al menos mediante rayos-X, pero en cambio si registran un aumento en el contenido en filosilicatos y cuarzo (hasta 15%).

La pirita es escasa en toda la serie, y aparece como esferas framboidales, cristales idiomorfos reemplazando y cementando bioclastos. El contenido general en componentes siliciclásticos crece de base a techo de la sucesión, alcanzando el 15% cerca del techo, aunque existen niveles formados exclusivamente por calcita intercalados en toda la serie. La mineralogía de arcillas está compuesta por illita, clorita e interestratificados irregulares de clorita esmectita.

El estudio al MEB de la microfábrica de las arcillas y micas indica su origen detrítico, con morfologías laminares, subredondeadas, bordes rizados y tamaños menores de 1 mm. Se presentan en paquetes ondulados y desarrollando orientación preferente en algunas zonas. En otras, aún conservan la morfología de masas de flóculos generados en aguas salinas, con una fábrica porosa donde crecen cristales idiomorfos de calcita menores de 1 mm. En los niveles del techo, ricos en cuarzo y micas, estos minerales producen una intensa deformación de la fábrica por compactación mecánica.

*Geoquímica de los cementos calcíticos*

Se han detectado, mediante CL, varias generaciones de cementos esparíticos, todos formados por calcita de bajo contenido en magnesio (<4% CO<sub>3</sub>Mg), rellenando parcial o totalmente bioclastos (serpúlidos, foraminíferos, ostrácodos), fracturas y estilolitos.

Los cementos esparíticos que rellenan la porosidad intrapartícula de los bioclastos contienen tres generaciones: La 1ª generación está formada por cristales prismático-fibrosos no luminiscentes, con bajos contenidos en CO<sub>3</sub>Mg, CO<sub>3</sub>Fe, y CO<sub>3</sub>Mn (todos <0.02%) pero con contenidos apreciables en CO<sub>3</sub>Sr (0.2-0.4%). La 2ª generación es luminiscente mate (naranja claro), presenta formas prismáticas y romboédricas, y se caracteriza por su contenido relativamente alto en CO<sub>3</sub>Mg (0.9-2.2%, media 1.86%), bajo en CO<sub>3</sub>Fe (0.12-0.02%, media 0.05%) y no detectables a muy bajos en CO<sub>3</sub>Sr (0%) y

Muestra	m	MOE ppm	SAT %	ARO %	ASPH %	RES %
B-301	164,9	2444	17,09	17,09	31,65	34,18
B-297	144	1875	12,17	8,11	71,6	8,11
B-247	46,2	2151	12,34	9,84	59,37	18,44
B-237	39,5	1690	4,07	3,73	59,32	32,88
B-227	28,8	1663	3,83	4,19	52,82	39,16
B-217	18,2	2165	7,47	6,8	44	41,87
B-216	17,3	2233	17,31	11,04	43,28	28,36
B-211	12,8	1577	43,54	7,08	41,67	7,71
B-203	7,5	1403	19,05	13,81	42,86	24,29
B-202	6,8	1181	16,43	14,76	52,28	16,43
B-201	6,3	1503	15,9	11,11	52,29	20,7
B-198	4	2225	19,35	14,03	41,94	24,68
B-197	3,5	2462	10	6,44	68,89	14,67

Tabla 2.-Composición de la materia orgánica soluble

Table 2.- Composition of the extractable organic matter

CO<sub>3</sub>Mn (0.01%). La 3ª generación es luminiscente naranja mate oscuro, y representa típicamente el relleno final de los poros intrapartícula. Se caracteriza por contenidos relativamente altos en CO<sub>3</sub>Mg (0.3-1.8%, media 1.25%) y CO<sub>3</sub>Fe (0.27-0.87%, media 0.45%), muy bajos en CO<sub>3</sub>Mn (0.0-0.87%, media 0.02%) y no detectables en CO<sub>3</sub>Sr (0%).

En el caso del cemento que rellena los estilolitos, la 1ª generación es comparable en luminiscencia y geoquímica a la última generación encontrada en el relleno de los bioclastos: se trata de calcita luminiscente mate naranja oscura con morfologías romboédricas, contenidos en CO<sub>3</sub>Mg comprendidos entre 0.6% y 1.67% (media 0.97%), contenidos en CO<sub>3</sub>Fe entre 0.15% y 0.22% (media 0.19%) y valores muy bajos en CO<sub>3</sub>Mn y CO<sub>3</sub>Sr (<0.01%). Las generaciones sucesivas que forman el relleno de los estilolitos son típicamente multizonadas, empezando por calcita luminiscente mate clara con líneas brillantes, seguida por calcita luminiscente mate oscura sin líneas brillantes. Los análisis correspondientes a estas zonas reflejan contenidos en CO<sub>3</sub>Mg comprendidos entre 0.7% y 1.4% (media 1.03%), contenidos en CO<sub>3</sub>Fe entre 0% y 0.13% (media 0.06%) y valores muy bajos en CO<sub>3</sub>Mn (0-0.05%, media 0.022%) y no detectables en CO<sub>3</sub>Sr (0%). La última fase de cemento reconocida en el relleno de los estilolitos está formada por calcita no luminiscente con algunas líneas luminiscentes brillantes muy finas al principio. Esta fase es volumétricamente muy poco importante y su geoquímica no ha sido investigada todavía.

Dentro de la esparita que rellena las fracturas se ha detectado una primera generación de calcita romboédrica luminiscente mate. Ésta es seguida por una gene-

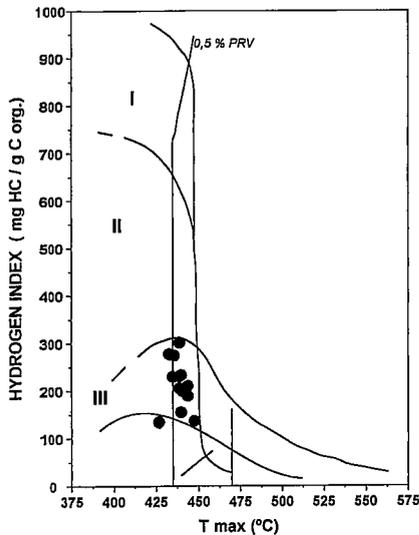


Fig. 1.- Diagrama IH-Tmax: las muestras quedan situadas en el campo III como consecuencia de la disminución del IH durante el proceso de generación de hidrocarburos, situándose casi todas ellas en la ventana del petróleo.

Fig. 1.- HI-Tmax diagram. The samples are located in III field because of the HI diminution during the hydrocarbon generation process. These samples are located in the oil window

ración de calcita romboédrica no luminiscente con líneas brillantes que contiene al menos dos fases de corrosión-renucleación. La última generación, y la más importante volumétricamente, está formada por calcita no luminiscente. Por el momento, no se dispone de datos geoquímicos de los rellenos calcíticos de las fracturas.

#### Geoquímica y petrología orgánicas.

El contenido en carbono orgánico muestra una etapa anóxica principal, como ya se ha comentado, en la base de la formación (tramo inferior), que corresponde a la parte inferior del cortejo transgresivo, donde encontramos los valores mayores de contenido COT (hasta 1.25%). Dos tramos de menor importancia (medio y superior) se sitúan en la base y techo del cortejo de nivel del mar alto. Los resultados más significativos se muestran en la tabla 1. Los índices de hidrógeno, aunque algo bajos para una materia orgánica de origen marino, están de acuerdo con el grado de madurez orgánica de las muestras (Fig. 1). Los valores de Tmax (de 436 a 448 °C) indican que las muestras estudiadas se encuentran dentro del estadio principal de formación de petróleo, lo que explica los valores relativamente bajos de su potencial (S2) y de su IH, como consecuencia de haberse pro-

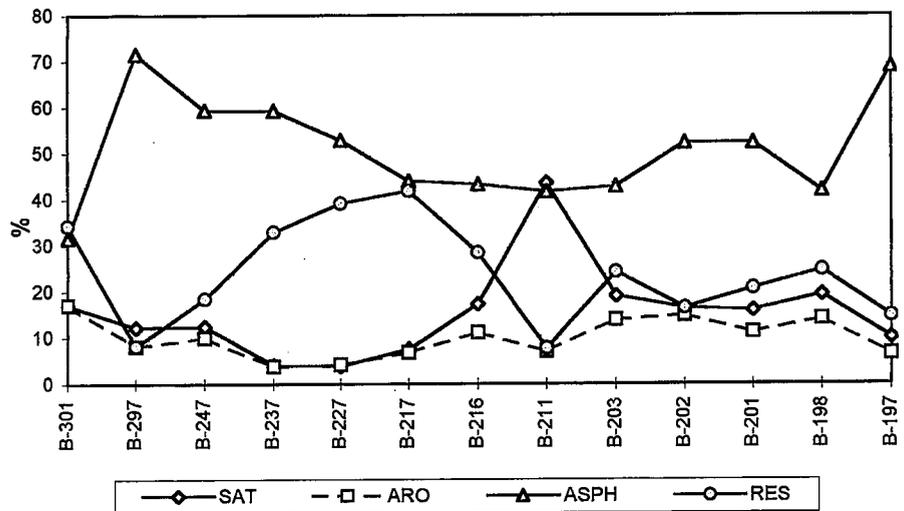


Fig. 2.- Distribución porcentual de las cuatro fracciones obtenidas a partir de la materia orgánica soluble. Se deduce que los compuestos pesados son los más abundantes. Los asfaltenos parecen aumentar hacia el techo de la formación, coincidiendo con el aumento de minerales siliciclásticos.

Fig. 2.- Percent distribution of hydrocarbons and polar compound fractions of extractable organic matter. The polar compounds are more abundant. Asphaltenes seem increase upward of the formation just as the siliciclastic minerals.

ducido ya una generación y expulsión de hidrocarburos.

El estudio petrológico ha puesto de relieve la presencia de filamentos algales con fluorescencia amarilla (lamalginita), en el seno de una matriz organo-mineral carbonatada ligeramente fluorescente en tonos verdosos. Los componentes algales presentes, la escasez de aportes continentales, tales como vitrinita, y la ausencia total de inertinita, son característicos de ambientes de sedimentación claramente marinos. A pesar de su escasez, se han podido determinar algunos valores de reflectancia de la vitrinita del orden de 0.7 %, que estaría de acuerdo con los valores de Tmax, confirmando la posición de las muestras en la ventana del petróleo. Este valor, además, es consistente con las condiciones de profundidad a que estuvo enterrada la Fm Ascla en la zona de la Salzedella.

La materia orgánica soluble (bitumen, tabla 2) está integrada fundamentalmente por compuestos pesados con predominio de asfaltenos y resinas (del 49% al 92%) sobre hidrocarburos saturados y aromáticos (Fig. 2).

#### Discusión y conclusiones

Las características texturales, de catodoluminiscencia y geoquímicas de los cementos calcíticos permiten interpretar la secuencia de cementación como el resultado de un ciclo de enterramiento bajo

la influencia de aguas de origen marino-cuenca, seguido al menos por una fase de emersión bajo la influencia de aguas de probable origen meteórico. Las dos primeras generaciones de cemento, presentes en el interior de los bioclastos, precipitaron probablemente a partir de aguas marinas. La tercera generación de cemento, presente también en el interior de los bioclastos, precipitó en profundidad, a partir de aguas marinas modificadas relativamente ricas en Mg, en condiciones moderadamente reductoras que permitieron la incorporación de Fe en la calcita. Una fase de estilolitización tuvo lugar también durante el enterramiento. Los estilolitos se abrieron posteriormente y se rellenaron por cemento calcítico. Aunque las primeras fases de este relleno precipitaron en profundidad, las últimas fases (especialmente las no luminiscentes) quizá reflejen la influencia de aguas meteóricas en un contexto de emersión. Finalmente, la secuencia de zonas del relleno de las fracturas indicaría una típica secuencia de emersión, en la que van dominando progresivamente aguas oxidantes, probablemente meteóricas. Esta secuencia correspondería a la gran emersión de edad finiberriasiense que tiene una gran significación regional en toda la Cadena Ibérica y dio lugar a la discontinuidad *sinrift* (D3: 128,5 Ma) de primer orden que separa las megasecuencias jurásica y cretácica inferior (Salas y Guimerà, 1997).

Las facies anóxicas del evento inferior son las mejor desarrolladas (hasta 1,26 de COT) y se sitúan en los primeros 50 m de la base del cortejo transgresivo, que alcanza hasta 90 m en total de potencia en la zona de la Salzedella, mientras que el resto de este cortejo presenta facies más oxigenadas, salvo en los últimos 10 m donde las condiciones anóxicas se desarrollan con menor intensidad, con valores de COT cercanos a 0.5%. Los valores de anoxia se reanudan discretamente en los intervalos medio y superior de la serie, situados en la base (100-175 m) y parte terminal (240-290 m), del cortejo regresivo de nivel del mar alto, siempre con valores de COT próximos a 0.5 %. Estos datos nos muestran que las condiciones más favorables para el desarrollo de episodios anóxicos se dieron durante la etapa transgresiva, probablemente favorecida por tasas de producción y sedimentación bajas y alta acomodación, en relación con la subsidencia tectónica rápida *sinrift* y una alta velocidad de subida relativa del nivel del mar. Una distribución vertical similar de los eventos anóxicos también se ha puesto de manifiesto en otras cuencas marinas de distintas edades (Permanyer *et al.*, 1988; Dorronsoro *et al.*, 1994). El contenido en compuestos NSO (asfaltenos y resinas) parece crecer junto con el de minerales arcillosos, al igual que describe Tammenbaum *et al.* (1986).

En cuanto al grado de madurez, tanto los valores obtenidos por pirólisis (Tmax) como por reflectancia de vitrinita (0,7% PRV) indican un grado de evolución medio, en plena ventana del petróleo, sin duda menor que el propuesto en su día por Albaigés *et al.* (1986). Este estadio de evolución es, no obstante, suficiente para explicar una reducción importante del potencial petrolífero inicial de la Fm Ascla, como ahora se constata analíticamente y que se debería a la probable generación y expulsión de la mayor parte de los hidrocarburos potenciales. Así el bajo potencial petrolífero que hoy presenta esta formación no es más que una disminución lógica dentro del contexto evolutivo global de la cuenca.

En resumen, las características petrológicas y geoquímicas orgánicas, así como el grado de madurez alcanzado por los sedimentos estudiados confirman su capacidad de haber generado hidrocarburos, y de tener aun un potencial petrolífero residual no despreciable.

#### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco de los proyectos de investigación DGI-CYT PB96-1236-C02-01/02 y PB95-1142-C02-01. Asimismo, ha sido parcialmente subvencionado por el C.R.U. de la Generalitat de Catalunya (1998S GR00034). Los autores expresan su reco-

nocimiento a D. Rubén Duro por su colaboración en los trabajos de campo.

#### Referencias

- Albaigés, J., Algaba, J., Clavell, E. y Grial, J. (1986): *Org. Geochem.*, 10: 441-450.
- Bádenas, B., Aurell, M., Pérez-Urresti, I., Delvene, G. (1998): *Geogaceta*, 24: 35-38
- Dorronsoro, C., Marfil, R. y Permanyer, A. (1994): *Bull. Cent. Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine, Publ.Spéc.*, 18: 189-206.
- Espitalié, J., Deroo, G. y Marquis, F. (1985): *Rev. Inst. Franç. du Petrol.*, Part I, 40: 563-578, Part II, 40: 755-784, Part III, 41: 73-89.
- Permanyer, A., Vallès, D. y Dorronsoro, C. (1988): *Bull. A.A.P.G.*, 72: 1019 (abstract).
- Salas, R. (1989): *Cuadernos Geología Ibérica*, 13: 121-157.
- Salas, R. y Casas, A. (1993): *Tectonophysics*, 228: 33-55.
- Salas, R. y Guimerà, J. (1996): *Geogaceta*, 20(7):1704-1706.
- Salas, R. y Guimerà, J. (1997): *Bol. Geol. Min.*, 108: 393-402.
- Seifert, W.K., Carlson, R.M.K. y Moldowan, J.M. (1983): *Adv. Org. Geochem.*, 1981, pp.710-724.
- Tammenbaum, E., Huizinga, J.B. y Kaplan, I.R. (1986): *Bull. A.A.P.G.*, 70:1156-1165.