

Características y origen del petróleo de Hontomín, Cuenca Vasco cantábrica (Norte de España)

Characteristics and origin of the Hontomín oil, Basque cantabrian Basin (North Spain)

Santiago Quesada¹ y Sergio Robles²

¹ Repsol Exploración SA, Paseo de la Castellana 280 1b, 28046 Madrid, España. squesadag@repsol.com

² Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao, España. sergio.robles@ehu.es

ABSTRACT

The study presents the results of new analytical carried out on the Hontomín oil in the southwestern part of the Basque cantabrian Basin. The analytical program consisted on the characterization of sterane and terpane biomarkers by gas chromatography and mass spectrometry, and the characterization of the carbon stable isotope composition of the saturate and aromatic hydrocarbon fractions. The results conclude that the Hontomín oil is moderately mature, partially biodegraded, and derived from a marine shaly source rock. The study relates the oil to the Petroleum System of Ayoluengo and the Lower Jurassic source rock in the Sedano Through. The main patterns, chronology and controls on the processes of entrapment and later alteration of the oil are discussed and integrated in a regional context.

Key-words: Basque cantabrian Basin, Hontomín Oil, biomarkers, Carbon stable isotopes, correlation.

RESUMEN

El estudio presenta los resultados de nueva analítica llevada a cabo sobre el petróleo de Hontomín en el suroeste de la Cuenca Vasco cantábrica. El programa analítico consistió en la caracterización de los biomarcadores esteranos y terpanos por cromatografía de gases y espectrometría de masas y la determinación de la composición de isótopos estables de carbono de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos. Los resultados concluyen que se trata de un petróleo moderadamente maduro, parcialmente biodegradado, y derivado de una roca madre marina arcillosa. El estudio asocia el petróleo al Sistema Petrolero de Ayoluengo, y a la roca madre del Jurásico Inferior en el Surco de Sedano. Las principales pautas, cronología y controles sobre los procesos de entrapamiento y posterior alteración del petróleo son discutidos e integrados en el contexto regional.

Palabras clave: Cuenca Vasco cantábrica, petróleo de Hontomín, biomarcadores, isótopos estables de Carbono, correlación.

Geogaceta, 52 (2012), 169-172.
ISSN 2173-6545

Fecha de recepción: 9 de febrero de 2012
Fecha de revisión: 26 de abril de 2012
Fecha de aceptación: 25 de mayo de 2012

Introducción

El descubrimiento de petróleo de Hontomín (norte de Burgos; AMOSPAIN, 1965) se localiza en el flanco SE del Surco de Sedano. La acumulación se produce en un cierre en cuatro direcciones fallado, asociado a una estructura de núcleo salino, que ha sido perforada por cuatro sondeos exploratorios. La interpretación de secciones sísmicas indica la actividad temprana de la estructura, si bien alcanza su configuración actual durante la inversión cenozoica de la cuenca (Tavani *et al.*, 2011). El almacén se localiza en el Lías inferior en la transición lateral entre las formaciones Sopena y Villanueva de Puerta (Quesada *et al.*, 2005a). Se encuentra a una profundidad variable entre los 1300 y los 1600 metros y tiene un espesor máximo cercano a los 100 metros.

Está constituido por dolomías y calizas dolomíticas de porosidad moderada (14-27%) que alternan con calizas sin porosidad. Las facies margosas del Lías medio-superior (Formaciones Camino y Castillo Pedroso, Quesada *et al.*, 2005a) constituyen el sello.

Los altos valores de saturación en agua calculados y el rápido declino de la producción en los test, con un rápido incremento en el aporte de agua, concluyeron en la no viabilidad económica del yacimiento. Sin embargo, el descubrimiento ha sido puesto recientemente en producción tras el acondicionamiento realizado en el sondeo Hontomín-2 por la compañía operadora LENI. La estructura es además objeto de estudio como almacén subterráneo de CO₂. El programa en ejecución incluye estudios geológicos, adquisición sísmica 3-D y perforación de nuevos sondeos (Pérez Estaún, 2011).

Todas las acumulaciones e indicios de la zona han sido agrupadas en el Sistema Petrolero de Ayoluengo (Quesada *et al.*, 2005b). Este sistema involucra la carga de petróleo y gas a partir de las facies orgánicas del Lías medio (Formación Camino) en trampas frecuentemente asociadas a actividad halocinética. La correlación entre la roca madre y el petróleo de Ayoluengo fue probada por Quesada *et al.* (1996) y Quesada *et al.* (1997) y recientemente discutida en Beroiz and Permanyer (2011). Por el contrario, del petróleo de Hontomín sólo se disponía de información parcial hasta el presente trabajo y su asociación al Sistema Petrolero de Ayoluengo era especulativa. En este estudio aportamos nuevos análisis de este petróleo y una correlación con el petróleo de Ayoluengo y la roca madre del Jurásico Inferior del área.

Metodología

La muestra de petróleo se obtuvo de la producción del sondeo Hontomín-2. El programa consistió en la determinación de la composición, gravedad API y contenido en azufre del crudo, en la caracterización de la distribución de los hidrocarburos saturados y más específicamente de los biomarcadores esteranos y terpanos por cromatografía de gases y espectrometría de masas, y en la determinación de la composición de isótopos estables de carbono de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos. Se emplearon técnicas analíticas estándar de cromatografía y espectrometría. Los detalles se pueden consultar en Peters *et al.* (2005) y en Zumberge *et al.* (2005).

Se monitorizaron los iones de m/z 177, 191, 205, 217, 218, 221, 231 y 259. La identificación de compuestos se realizó por comparación con trabajos previos realizados en la zona (ej. Quesada *et al.*, 1997), estándares y composiciones publicadas (Peters y Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005). La composición de isótopos estables de carbono fue referida al estándar PDB. Finalmente los resultados fueron integrados en un modelo de cuenca y analizados en el contexto del sistema petrolero regional.

Resultados analíticos

La tabla I muestra los resultados analíticos de muestras del petróleo de Hontomín y Ayoluengo y de la roca madre del Lías. El petróleo tiene una gravedad de 31.3° API y una baja concentración de azufre (0.21%). Su composición muestra un claro predominio de hidrocarburos saturados sobre los aromáticos (Saturados/Aromáticos de 2.83) y una cantidad muy subordinada de compuestos NSO y asfaltenos. Los resultados de la cromatografía de gases indican una biodegradación moderada con intensa alteración de los n-alcenos e incipiente de los isoprenoides (Fig. 1A). La relación Pristano/Fitano (Pr/Ph) es de 1.35 y las relaciones Pristano/n-C17 y Fitano/n-C18 son de 2.4 y 3.1 respectivamente. La composición isotópica ^{13}C obtenida fue de -29.36‰ PDB para la fracción de hidrocarburos saturados y de -28.60‰ PDB para la fracción de hidrocarburos aromáticos.

El crudo muestra una distribución de terpanos (Fig. 1 B y C; Tabla I) con un predominio de esteranos sobre hopanos (E/H de 1.57). La composición de esteranos (Fig.

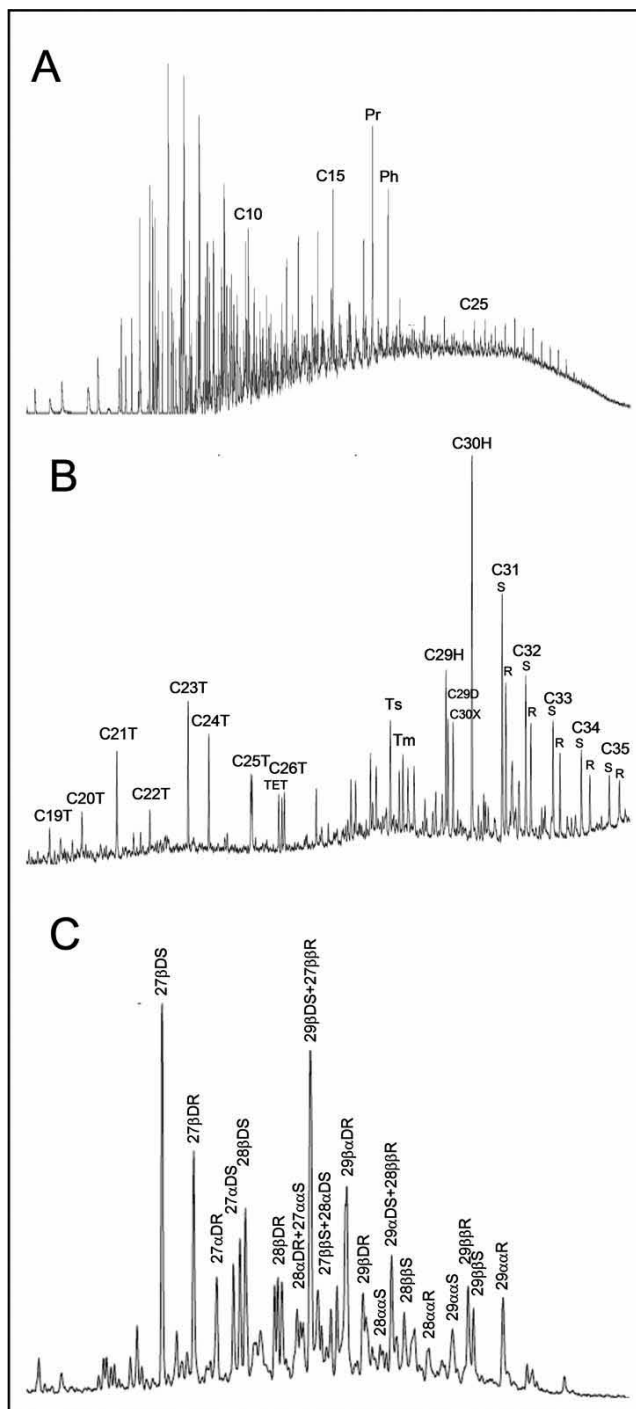


Fig. 1.- Cromatograma y fragmentogramas de la muestra analizada: A: Cromatograma. B: Terpanos ($m/z = 191$). C: Esteranos ($m/z = 217$).

Fig. 1.- Gas chromatogram and mass chromatograms of the analyzed sample: A: Gas chromatogram. B: Terpanes ($m/z = 191$). C: Steranes ($m/z = 217$).

1C) está dominada por los diasteranos que destacan sobre los esteranos regulares (D/ER de 4.3). Ambas series muestran un predominio de los homólogos C_{27} y C_{29} sobre el C_{28} (C_{27}/C_{29} de 0.70; C_{28}/C_{29} de 0.61, respectivamente). La relación 20S/(S+R) obtenida para el esterano C_{29} es de 0.47. Entre los hopanos (Fig. 1B), el compuesto más destacado es el homólogo C_{30}

que destaca claramente sobre el hopano C_{29} (C_{29}/H de 0.43). El crudo muestra una distribución regular de hopanos extendidos C_{31} - C_{35} con un índice $C_{35}S/C_{34}S$ de 0.60. El C_{30} diahopano tiene una presencia subordinada con un índice $C_{30}D/C_{30}H$ de 0.30 y no hay presencia de Oleanano y Gammacerano en cantidades significativas ($Ol/C_{30}H$ de 0.01 y G/C_{31} de 0.16). El índice Ts/Tm es

ID	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	E/H	D/ER	C ₂₇ /C ₂₉	C ₂₈ /C ₂₉	C ₂₉ /H	C ₃₅ /C ₃₄	C ₁₉ /C ₂₃	C ₂₂ /C ₂₁	C ₂₄ /C ₂₃	C ₂₆ /C ₂₅	Tet/C ₂₃	20S/(20S+20R)	22S/(22S+22R)
Roca Madre*	1,45	0,57	0,48	0,89	4,98	0,74	0,57	0,44	0,55	0,31	0,17	0,50	0,49	0,36	0,46	0,60
Roca Madre**	1,49	0,55	0,53	0,99	5,67	0,64	0,55	0,38	0,59	0,16	0,33	0,57	0,63	0,43	0,48	0,61
Ayoluengo	1,31	0,56	0,51	1,28	4,97	0,86	0,69	0,39	0,61	0,47	0,25	0,78	0,69	0,31	0,49	0,59
Hontomín	1,35	2,4	3,1	1,57	4,30	0,70	0,61	0,43	0,60	0,26	0,39	0,79	0,74	0,40	0,47	0,62

Tabla I.- Principales parámetros geoquímicos derivados del análisis de biomarcadores para dos muestras de roca madre del Jurásico Inferior y los petróleos de Ayoluengo y Hontomín. Una descripción más detallada de los parámetros se puede encontrar en el texto y en Peters *et al.* (2005).

Table I.- Main geochemical parameters derived from biomarker analysis of two samples of the Lower Jurassic source rock, and the oils from Ayoluengo and Hontomín. A detailed description of the parameters can be found in the text and in Peters *et al.* (2005).

de 1.48 y la relación 22S/(S+R) obtenida en el hopano C₃₁ es de 0.62. La muestra presentó una buena proporción de tricíclicos con representación desde el C₁₉ (Fig. 1B). La distribución está dominada por el tricíclico C₂₃ (C₁₉/C₂₃ de 0.26), con relaciones de C₂₂/C₂₁ de 0,39, C₂₆/C₂₅ de 0,74 y finalmente una relación entre el tetracíclico C₂₄ y el tricíclico C₂₃ (Tet/C₂₃) de 0.4.

Interpretación

La distribución de biomarcadores del crudo de Hontomín refleja la interacción entre la señal biológica derivada de la materia orgánica de la roca madre, sus condiciones deposicionales, la historia térmica de la roca madre y el propio petróleo, y fenómenos de degradación bacteriana post-entrapamiento. Un predominio de los esteranos sobre los hopanos como el encontrado es generalmente interpretado como reflejo de un origen marino del crudo (Peters *et al.*, 2005).

La proporción relativamente equilibrada entre los esteranos C₂₇ y C₂₉ que dominan claramente sobre el esterano C₂₈ (Fig. 1 B y C; Tabla I) es muy frecuente en petróleos de origen marino con cierta contribución terrestre. El ligero predominio en este caso del esterano C₂₉ sobre el C₂₇ no refleja necesariamente un aporte terrestre muy significativo como cabría pensar de la interpretación estándar de diagramas triangulares, sino que probablemente denota la naturaleza diversa de los aportes de algas (Volkman, 1986, Quesada *et al.*, 1997). El origen marino del petróleo se evidencia también por otros indicadores tales como la abundancia de hopanos extendidos, el predominio del tricíclico C₂₃ sobre los tricíclicos C₁₉ y C₂₀, del tricíclico C₂₅ sobre el C₂₆, y la relación entre las composiciones isotópicas de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos (Sofer, 1984).

La baja relación entre los isoprenoides pristano y fitano (Fig. 1A; Tabla I) es caracte-

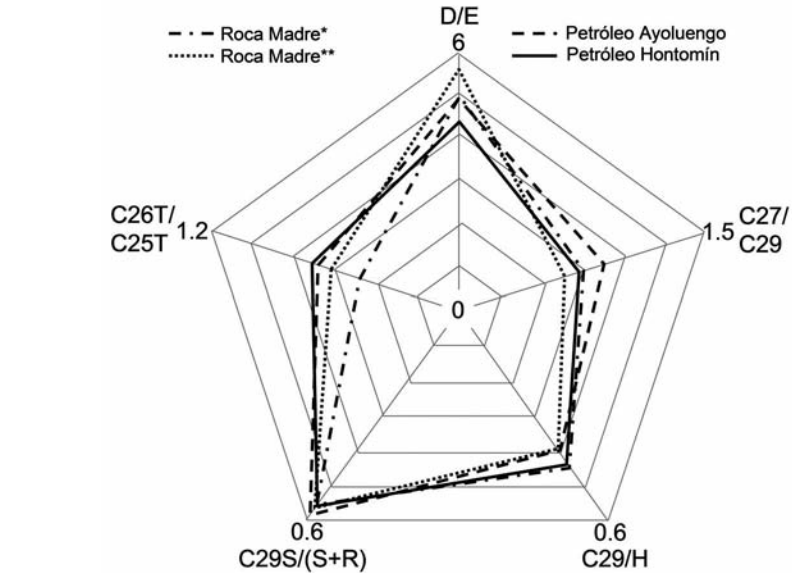


Figura 2.- Diagrama de correlación entre las muestras de roca madre y los petróleos de Ayoluengo y Hontomín.

Figure 2.- Correlation diagram between the source rock samples and the oils from Ayoluengo and Hontomín.

terística en petróleos derivados de rocas madre marinas depositadas en ambientes deficientes en oxígeno, y la alta presencia de compuestos reordenados como los diasteranos es característica de una roca madre rica en arcilla. El predominio del Hopano C₃₀ sobre el C₂₉ en el perfil de terpanos es consistente con una roca madre arcillosa. La escasa presencia de Gammacerano indica condiciones normales de salinidad y la escasez de Oleanano refleja el carácter marino de la materia orgánica precursora y su edad pre-Cretácica. La baja proporción entre tricíclicos C₂₂/C₂₁ y del terpano tetracíclico C₂₄ con respecto al Tricíclico C₂₃ es consistente con el carácter arcilloso de la roca madre (Fig. 1 B y C; Tabla I).

La alta proporción de diasteranos es un indicador de un nivel de madurez al menos moderado del petróleo (Rubinstein *et al.*, 1975). Los valores obtenidos de la relación 20S/(20S + 20R) del esterano C₂₉ y de la relación 22S/(S+R) del hopano C₃₁ cercanos

al equilibrio térmico son consistentes con este nivel de madurez moderado (Seifert y Moldowan, 1978; Mackenzie, 1984). Los resultados del índice Ts/Tm indican un nivel similar, si bien es conocido que este indicador es dependiente de las facies. Este conjunto de indicadores de madurez situarían al petróleo de Hontomín en la parte inicial de la principal ventana de petróleo, con un nivel de madurez en el entorno de 0,7% VRo.

El petróleo de Hontomín ha sufrido un proceso de degradación moderada post-entrapamiento. Su comparación con el de Ayoluengo muestra sólo una ligera afectación de las propiedades físicas con un cierto incremento en la gravedad, un ligero enriquecimiento en la proporción de azufre y un carácter ligeramente más pesado en la composición de isótopos de carbono. La alteración significativa de los n-alcanos e incipiente de los isoprenoides sitúa el grado de biodegradación en un nivel 2-3 en la escala de Peters y Moldowan (1993).

Discusión: sistema petrolero

Los datos de la tabla 1 y la figura 2 muestran a través de parámetros geoquímicos seleccionados el alto nivel de correlación entre el petróleo de Hontomín con el petróleo de Ayoluengo y la roca madre del Lías inferior. Destaca el valor de 0.61 obtenido en el petróleo de Hontomín para la relación este-rano C_{28}/C_{29} , consistente con los valores propuestos para las rocas madre y petróleos del Jurásico Inferior (Grantham y Wakefield, 1988), y también con los valores publicados en la región (Quesada *et al.*, 1997).

Los modelos térmicos realizados permiten deducir una secuencia de carga en la región que implica múltiples pulsos de migración asociados a un proceso de maduración diacrónico de la roca madre en los surcos de Polientes y Sedano. Los modelados térmicos localizan a la roca madre en la estructura de Hontomín en la ventana temprana de petróleo (*circa* 0.50-0.6%VRo). Esta madurez conlleva la ausencia de expulsión significativa, y por tanto, la ausencia de carga en la vertical de la estructura. Los modelos de migración concluyen la carga desde el flanco SE del Surco de Sedano durante el Cretácico tardío-Terciario, en contraste con una edad Cretácico inferior para el comienzo de la generación en las zonas más profundas de los Surcos de Polientes y Sedano. El volumen de hidrocarburos migrados en este sector de la cuenca es secundario con respecto a otras zonas más preferenciales como Ayoluengo, lo que explicaría el llenado parcial de la estructura de Hontomín.

Desde el momento de su entrapamiento, el petróleo ha quedado sujeto a procesos de alteración en el reservorio. La intensidad y velocidad de los procesos de biodegradación dependen fundamentalmente de la presencia de nutrientes (ej. N, P o K), generalmente asociados al agua, y de la temperatura (Larter, 2006). Las fuertes

variaciones de salinidad reportadas a lo largo de los sondeos perforados en Hontomín sugerirían la presencia de cierta recarga de agua en la estructura. La temperatura calculada para el almacén ha decrecido durante la inversión cenozoica desde un máximo de 80°C en el momento de máximo enterramiento (Cretácico tardío-Terciario temprano), hasta unos 60°C en la actualidad. En este intervalo de temperatura (80-60°C) la actividad bacteriana en los almacenes es moderada, lo que justifica el grado sólo parcial de alteración del petróleo.

Conclusiones

El crudo de Hontomín es un petróleo moderadamente maduro y parcialmente biodegradado, con pérdida importante de n-alcenos. Se ha generado a partir de una roca madre marina arcillosa depositada en un ambiente subóxico. El petróleo muestra un elevado grado de correlación con la roca madre del Lías y puede ser asociado a la familia de petróleos del Sistema de Ayoluengo. La carga de la estructura se produjo durante el Cretácico tardío-Cenozoico desde el flanco SE del Surco de Sedano, con un nivel de madurez próximo a 0.7% VRo. Los procesos de alteración post-entrapamiento se produjeron en una ventana de temperatura de 80-60°C asociados a actividad bacteriana moderada.

Agradecimientos

Gracias a Andrés Pérez Estaún del Programa CIUDEN y a Enrique Hernández de GESSAL por el acceso a la muestra de petróleo. Gracias a John Zumberge por la analítica en GEOMARK y a Rocío Cuesta por toda su ayuda. Este trabajo es una contribución al Proyecto UE-1999-8.

Referencias

Beroiz, C. y Permanyer, A. (2011). *Journal of Petroleum Geology*, 34-4, 387-409.

- Grantham, P. J. y Wakefield, L. L. (1988). *Organic Geochemistry*, 12, 61-73.
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T.B.P., Jones, D.M., Head, I.M., Riediger, C. y Fowler, M. (2006). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90, 921-938.
- Mackenzie, A. S. (1984). *Advances in Petroleum Geochemistry*, 1, 115-214.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K. y Gallegos, E.J. (1985). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, 1255-1268.
- Peters, K. E. y Moldowan, J. M. (1993). *The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*, Prentice Hall, 363 p.
- Peters, K.E., Walters, C.C. y Moldowan, J.M. (2005). *The Biomarker Guide*, Cambridge University Press, 1155 p.
- Pérez Estaún, A. (2011): En: *II Coloquio Hispano-Frances sobre Almacenamiento de CO₂*.
- Quesada, S., Robles, S. y Dorronsoro, C. (1996). *Geogaceta*, 20, 176-180.
- Quesada, S., Dorronsoro, C., Robles, S., Chaler, R. y Grimalt, J.O. (1997). *Organic Geochemistry*, 27, 25-40.
- Quesada, S., Robles, S. y Rosales, I. (2005a). *Journal of the Geological Society*, London, 162, 531-548.
- Quesada, S., Hernández, E., Rosales, I., Klimowitz, J. y Serrano, A. (2005b). En: *Asociación de Geólogos y geofísicos españoles del Petróleo (ed), Libro XXV Aniversario*, 209-222.
- Rubinstein, I., Sieskind, O. y Albrecht, P. (1975). *Journal of the Geochemical Society Perkin Transaction*, 1, 1833-1836.
- Seifert, W.K. y Moldowan, J.M. (1978). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 77-95.
- Sofer, Z. (1984). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68, 31-49.
- Tavani, S., Quintà, A. y Granado, P. (2011). *Tectonophysics*, 509, 238-253.
- Volkman, J. K. (1986). *Organic Geochemistry*, 9, 279-284.
- Zumberge, J.E., Russell, J.A. y Reid, S.A. (2005). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 89, 1347-1371.