

## Estudio microscópico de la materia orgánica en las pizarras bituminosas del Lías en el litoral de Cantabria

I. SUÁREZ RUIZ y J.G. PRADO

Instituto Nacional del Carbón, C.S.I.C. Oviedo.

### RESUMEN

Se ha realizado un estudio petrográfico de la materia orgánica dispersa (MOD) de las pizarras bituminosas del Lías de Punta del Cuerno (Cantabria), para conocer la naturaleza y grado de evolución de la misma.

Además, se ha determinado en algunas muestras el rendimiento en aceite por pirólisis, obteniéndose en las más ricas unos 100 Kg por tonelada.

Los resultados permiten clasificar la roca como una pizarra bituminosa inmadura, mixta (según la clasificación de Cook *et al.*, 1981), generada en un medio marino somero, reductor y de baja energía.

**Palabras clave:** Lías. Pizarra bituminosa. Rango. Cantabria. MOD.

### ABSTRACT

A petrographic study of the Dispersed Organic Matter (MOD) in the Lias shales of Punta del Cuerno (Cantabria) has been made to know its nature and its degree of evolution.

Moreover, the oil yield obtained by pyrolysis has been evaluated in some samples, reaching about 100 Kg by ton in the richest ones.

The rock can be classified as a immature oil shale (mixed type after the classification of Cook *et al.*, 1981), generated in a anoxic shallow marine environment of low energy.

**Key words:** Lias. Oil shale. Rank. Cantabria. MOD.

### INTRODUCCIÓN. SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA

Las pizarras bituminosas objeto de este estudio se encuentran situadas a techo de una serie del Lías Medio Alto que se localiza geográficamente en los acantilados de Cuchía, al Norte de Cantabria y entre las desembocaduras de las rías de San Martín de la Arena al Oeste y de Mogro al Este (fig. 1).

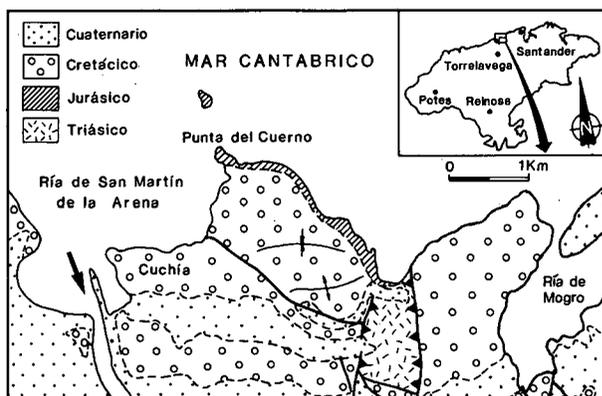


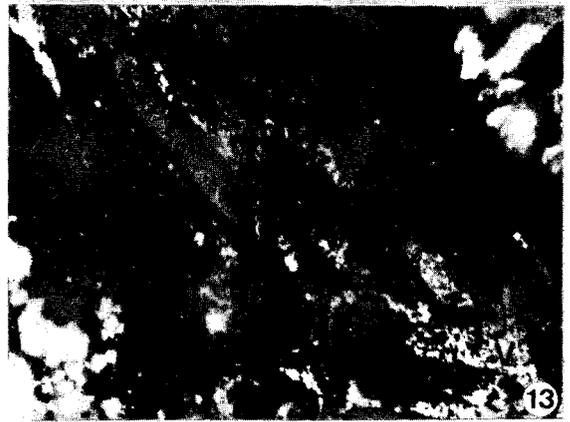
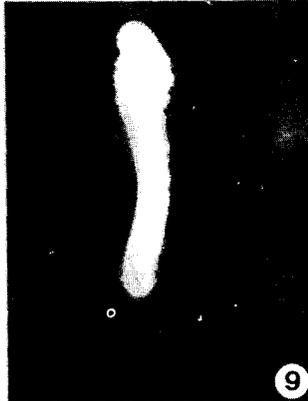
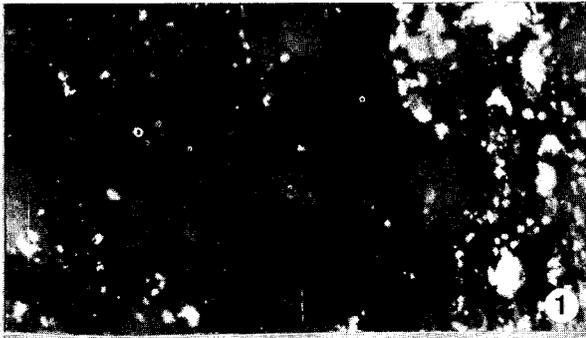
Figura 1. — Situación geográfica y geológica de la serie estudiada.

Figure 1. — Geographical and geological location of the serie studied.

En este punto el Lías está constituido por una zona basal preferentemente calcárea y dolomítica, una zona media margo-calcárea y un tramo superior de pizarras bituminosas. Todo el conjunto, que buza al Noroeste, se encuentra recubierto por el Cretácico discordante.

El estudio se ha realizado desde el comienzo de los niveles margosos, ya que por sus características de formación, baja energía y condiciones reductoras, son los más aptos para contener materia orgánica dispersa (MOD) pues permiten su acumulación y preservación.

La serie, con una potencia de unos 95 m, comienza hacia la base con una alternancia de niveles potentes de



calizas y calizas lutíticas grises, fétidas y con escaso contenido en materia orgánica. Hacia arriba, la alternancia es de calizas, niveles de margas y margas lutíticas negras, hojosas y laminadas. El tramo bituminoso, situado a techo, está formado por niveles lutíticos enriquecidos en MOD, con menor contenido en carbonato y con escasas intercalaciones de capas de calizas lutíticas fétidas. Los lechos lutíticos son hojosos con láminas elásticas de unos 2 mm de espesor y bases planas. Es frecuente la presencia de fauna (belemnites de gran tamaño, braquiópodos, etc.,...) y zonas piritizadas que en superficie dan lugar a sulfatos por alteración. El espesor medido para este tramo es de unos 17,5 m aunque se desconoce el real debido a la erosión pre-wealdica.

En la parte alta del tramo bituminoso hay todavía restos de una antigua bocamina, que probablemente corresponde a la explotación citada por Mazarrasa y Luna (1923), realizada para la obtención del aceite de esquisto o de piedra, según denominación de entonces.

En este trabajo se estudian 34 muestras repartidas a lo largo de toda la sucesión (fig. 2), para conocer la naturaleza y tipo de componentes de la MOD, clasificarlos, analizar su distribución, variación y conservación relativa en las diferentes facies. Además, se determina su grado de evolución (rango), tipo de roca bituminosa, y se efectúa una correlación con sus posibilidades potenciales como rocas generadoras de hidrocarburos por pirólisis a unos 500°.

LÁMINA I. Pizarras bituminosas. Punta del cuerno. Microscopio Ortoplan. Luz incidente. Inmersión en aceite.

Figura 1. Zoorresto (Z). Escama de pez. Se ve el punto de inserción (i) y la estructura típica. ×290. Luz blanca.

Figura 2. Fibras (F) en luz blanca y fusinita. ×290.

Figura 3. Idem en fluorescencia.

Figura 4. Partícula de la población P2 (E), fibras (F), matriz órgano mineral y pirita. Luz blanca. ×470.

Figura 5. Vitrinita (P3-L) (V) que define el rango. Luz blanca. ×470.

Figura 6. Vitrinita «piqueada» (P3-P) (V). Luz blanca. ×470.

Figura 7. Microscopora (E) con intina oscura y exina clara en fluorescencia. ×1000.

Figura 8. Tasmanita (T) mineralizada. Luz blanca. ×470.

Figura 9. Idem en fluorescencia.

Figura 10. Tasmanita (T) y Leiosphaera (L) ? en fluorescencia. ×730.

Figura 11. Tasmanita atípica (T). Fluorescencia. ×730.

Figura 12. Matriz organo-mineral (MO) y fibras (F) en fluorescencia. ×730.

Figura 13. Zoorresto indeterminado con vitrinita «piqueada» asociada (V). Luz blanca. ×470.

PLATE I. — Oil shales. Punta del cuerno. Ortoplan microscope. Incident light. Oil immersion.

Figure 1. Fish scale (Z) with insertion point (i) and typical structure in white lighth.

Figure 2. Fibers (F) in normal lighth and fusinite.

Figure 3. Idem in fluorescence.

Figure 4. Particle of the P2 population (E), fibers (F), pyrite and organo-mineral ground mass in white lighth.

Figure 5. Rank defining vitrinite (P3-L) in white lighth (V).

Figura 6. «Piqued» vitrinite (P3-P) in white lighth (V).

Figure 7. Microspore (E) with dark intine and bright exine in fluorescence.

Figure 8. Mineralized Tasmanites (T) in white lighth.

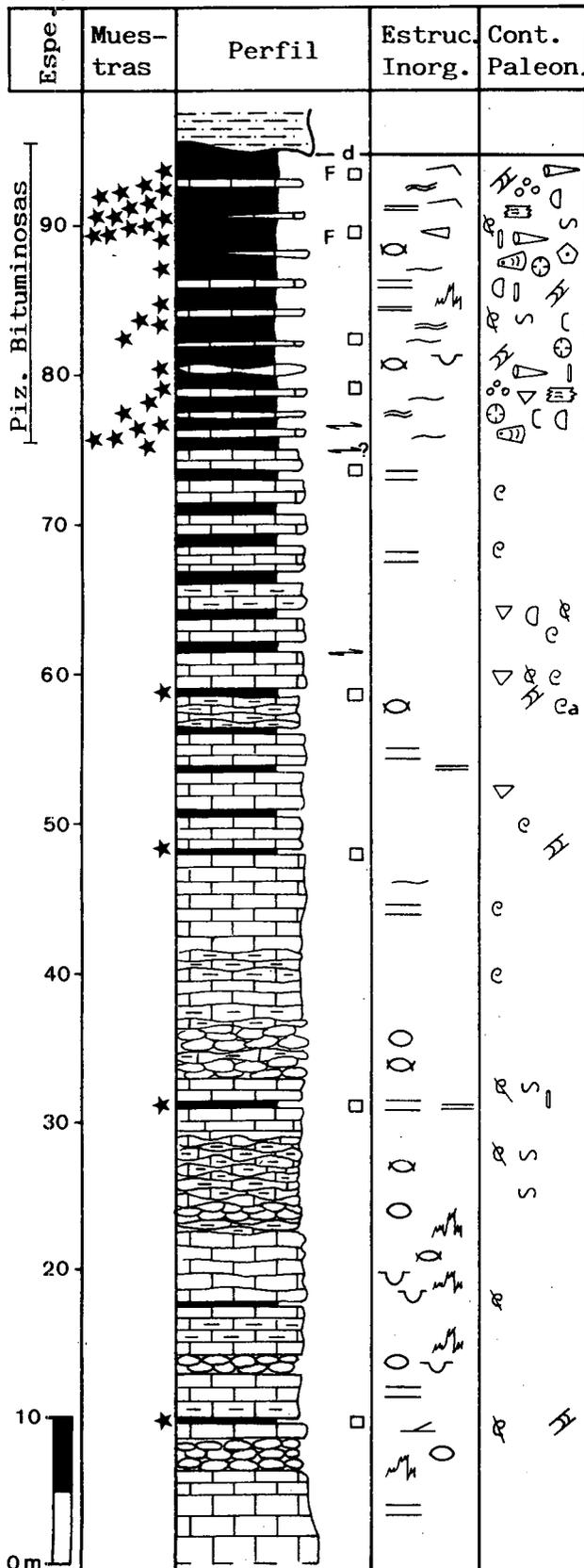
Figure 9. The same sample of figure 8 in fluorescence.

Figure 10. Tasmanites (T) and Leiosphaera (L) ? in fluorescence.

Figure 11. Atypical Tasmanites (T) in fluorescence.

Figure 12. Organic-mineral ground mass (MO) and fibers (F) in fluorescence.

Figure 13. Indeterminate faunal relic with associate «piqued» vitrinite (V) in white lighth.



## METODOLOGÍA

El estudio petrográfico de las muestras se ha efectuado en luz reflejada sobre bloques pulidos paralelos y perpendiculares a la estratificación y sobre preparaciones granuladas en resina sintética.

Los estudios se han realizado tanto en el visible como en fluorescencia con excitación azul. Se ha utilizado un microscopio Leitz MPV1, objetivo de 60x y un fotomultiplicador EMI S11 para las medidas de reflectividad en aceite ( $n = 1.5176$ ) y un MPV2 de Leitz con objetivos de inmersión de 32x y 50x para la fluorescencia.

## RESULTADOS DEL ESTUDIO PETROGRÁFICO

### Luz blanca reflejada

Este tipo de análisis ha permitido clasificar varias poblaciones (Pi) de MOD. Seguidamente se describen sus características principales:

*Pl.* Fibras. Elementos alargados y de estructura fibrosa, color marrón grisáceo o rojizo, en bandas poco ni-

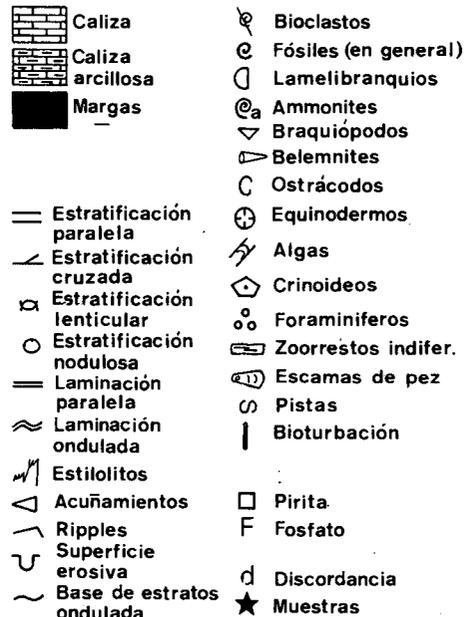


Figura 2. — Columna estratigráfica del Lías en la Playa Punta del Cuerno.

Figure 2. — Stratigraphic section of the Lías in Punta del Cuerno Beach.

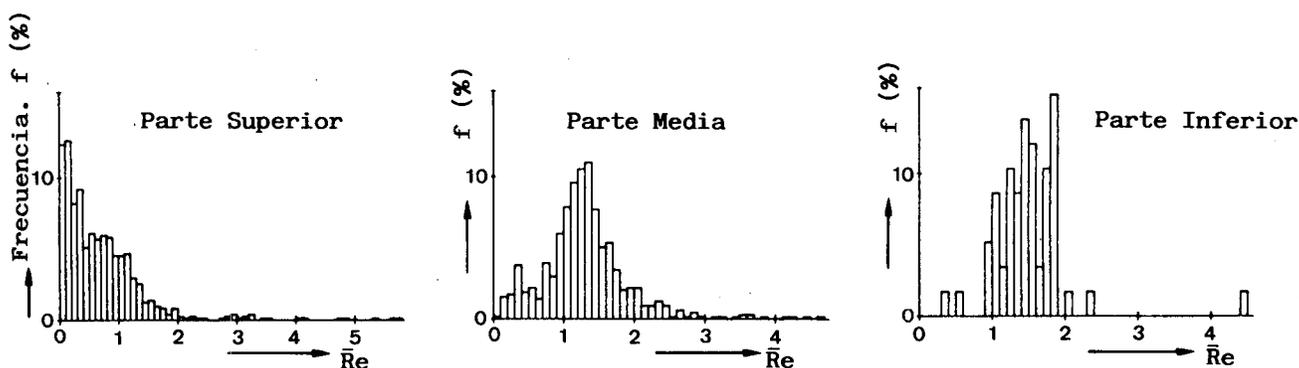


Figura 3. — Variación de los histogramas totales a lo largo de la serie.

Figure 3. — Variation of the total histograms along the series studied.

tidas e interestratificadas con la materia mineral (lám. I: fig. 2).

**P2.** Partículas oscuras, lisas, de bordes definidos y formas ovaladas, de color marrón o gris, a veces con reflejos internos. En parte asimilables, probablemente, a resinita (lám. I: fig. 4).

**P3.** Partículas de vitrinita que presentan dos poblaciones. P3-L, que se considera que da el rango de la roca (lám. I: fig. 5) y P3-P con aspecto «piqueado» que, en parte, procede de zoorestos (lám. I: fig. 6).

**P4.** Esta población se subdivide en dos grupos. P4-A, que ha sufrido procesos de oxidación y arrastre antes del depósito, que incluye algunas vitrinitas «piqueadas» de reflectividad mayor de 0,4% y P4-B que corresponde exclusivamente a semifusinitas.

**P5.** Incluye a todas las partículas de alta reflectividad y que son fusinitas, partículas oxidadas, recicladas, etc. Son los componentes que mejor se conservan en las facies carbonatadas (lám. I: fig. 2).

La reflectividad media estadística ( $\bar{Re}$ ), la desviación estándar ( $s$ ) y el número de partículas medidas ( $n$ ) en las muestras del tramo de pizarras bituminosas es el siguiente:

Población	$\bar{Re}$	$s$	$n$
P1	0,07	0,03	93
P2	0,14	0,04	87
P3-L	0,30	0,06	59
P3-P	0,33	0,21	69
P4-A	0,52	0,06	79
P5	1,37	0,73	245

En la fig. 3 se representan los histogramas totales de la parte superior (13 muestras), media (16 muestras) e inferior (4 muestras) de la sucesión, apreciándose claramente la desaparición paulatina de las poblaciones de reflectividad más baja.

### Luz reflejada fluorescente

El estudio en luz reflejada fluorescente permite ver muchos componentes que, en general, son poco o nada visibles en luz blanca y que durante la pirólisis de la roca son precisamente los principales generadores del petróleo en la pirólisis natural y de los aceites en la pirólisis de laboratorio.

La clasificación de los mismos es la siguiente:

#### 1) Componentes Figurados

Suelen presentar forma definida y contornos nítidos. Normalmente son transparentes en luz blanca o ligeramente marrones. Se diferencian los grupos siguientes:

**1.A.** Este grupo procede casi en su totalidad de algas microscópicas que en algún caso han podido identificarse. Se diferencian:

a) Tasmanáceas. Esferas huecas aplastadas, con diámetros de 50-80 micras y paredes de 2-8micras casi siempre mineralizadas. Fluorescencia muy intensa amarillo-limón o amarillo-verde (lám. I: figs. 8, 9, 10 y 11).

b) Algas grandes. Alargadas, de fluorescencia amarillo intenso y más raramente amarillo-naranja. Pueden alcanzar 40-150 micras de largo, 4-7 micras de espesor y en muchos casos se encuentran anastomosadas (Leiosferas?). Las de colores anaranjados suelen ser más cortas (50 micras) y estar algo mineralizadas (lám. I: fig. 10).

c) Partículas de tamaños inferiores a 30 micras con morfología variada desde laminillas a cuerpos redondeados. Incluye algas pequeñas (*Nostocopsis*) y liptodetri-

nita. Forman el conjunto más importante en las facies lutíticas. Colores de fluorescencia amarillos y más raramente amarillo-verdoso.

**I.B. Fibras.** Elementos alargados, fibrosos, sin formas definidas pero con bordes bastante netos. Con longitudes superiores a las 50 micras y entre 4 y 12 de espesor. Colores de fluorescencia amarillo vivo limón o amarillo-naranja. Casi siempre marrón claro o totalmente transparentes en luz blanca. Existen fibras de iguales características, marrones, no fluorescentes, en las que ha podido medirse la reflectividad y que figuran en el apartado anterior. Son semejantes a las citadas en el Toarciense de París (Alpern y Cheymol, 1978) (lám. I: figs. 2 y 3).

**I.C. Dinoflagelados y Acritarcos.** Son componentes escasos y, en general, mineralizados. Algunos, sin identificar, pueden estar incluidos entre la liptodetrinita.

**I.D. Esporas.** Solamente se han encontrado microsporas de 17 a 40 micras de largo y unas 6 de espesor. Son gris oscuro o marrones en luz blanca y con la intina marrón y la exina amarilla en fluorescencia (lám. I: fig. 7).

En este grupo pueden incluirse un conjunto de cuerpos de fluorescencia naranja, irregulares, ovalados o elipsoidales, más escasos y que probablemente son en parte resinita.

**I.E. Cuerpos redondos de 13 a 15 micras,** con fluorescencia naranja o marrón rojizo, que en luz blanca son también anaranjados. Se encuentran muchas veces mineralizados y son muy escasos.

**I.F. Zoorrestos.** Son los componentes de mayor tamaño con fluorescencia naranja oscuro o verde dependiendo de la zona que se observe y pudiendo presentar los dos colores en la misma partícula. Muchos han podido identificarse como escamas de peces por su estructura. La denominada vitrinita «piqueteada» proviene, en algunos casos comprobados, de los zoorrestos. En general son poco abundantes (lám. I: figs. 1 y 13).

## II) Componentes no Figurados

Están asociados a la matriz mineral y finamente entremezclados con la misma o formando asociaciones difusas sin bordes ni formas definidas. Su evaluación cuantitativa es difícil. La fluorescencia predominante es amarilla. El conjunto órgano-mineral indiferenciado supone el 50% en los tramos pizarrosos (lám. I: fig. 12).

A continuación se presenta como ejemplo de la abundancia relativa de los distintos grupos, el resultado de un análisis realizado por el método del contador de pun-

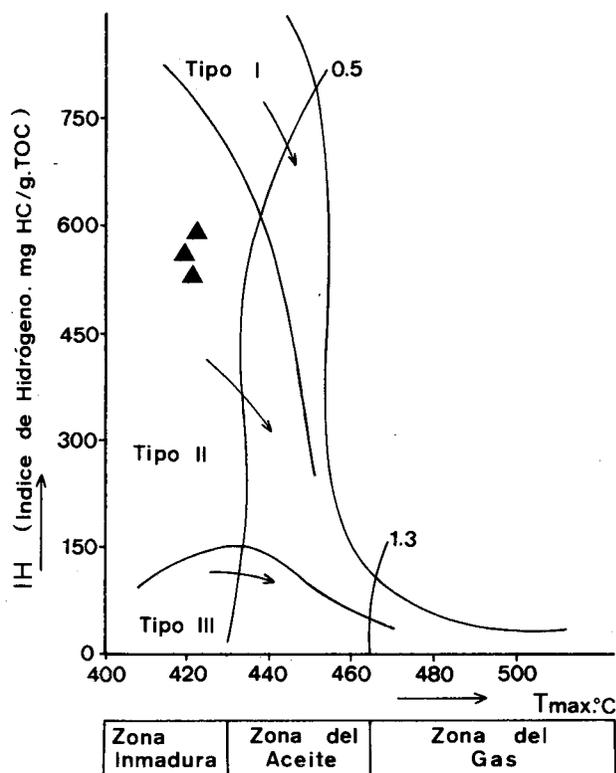


Figura 4. — Situación de las muestras en el diagrama HI/Tmax. (Tomado de Espitalie, 1983).

Figure 4. — Situation of the samples in the HI/Tmax. diagram. (Taken from Espitalie, 1983).

tos en luz fluorescente para una muestra de la parte superior de la serie.

Grupo: IA-a IA-b IA-c IB IC ID IE IF II  
 » : 1,9 2,2 15,4 15,4 0,13 1,64 0 0,25 48,3

El 14,75% restante está constituido por materia mineral o componentes no fluorescentes.

Adicionalmente a los datos petrográficos se han efectuado ensayos de pirólisis programada de los tres tipos citados anteriormente en la metodología. En la fig. 4 se ve la situación de las tres muestras estudiadas con el Rock-Eval en el diagrama IH/T max y en la fig. 5 en el diagrama Tmax/Reflectividad.

Además, se destilaron en un horno normalizado tipo Gray-King un conjunto de 7 muestras del tramo alto de la serie, obteniéndose rendimientos entre 80 y 140 litros/Ton dependiendo de la litología de la roca y de la abundancia de componentes fluorescentes.

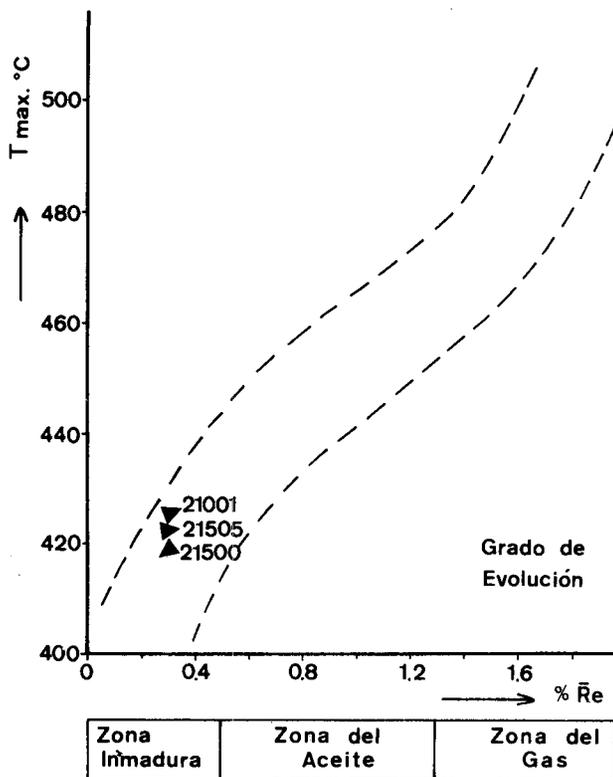


Figura 5. — Situación de las muestras en la banda de correlación  $T_{max}/Re$  & (Modificado de TEICHMULLER y DURAND, 1983).

Figure 5. — Situation of the samples in the correlation band  $T_{max}/Re$  %. (Modified from TEICHMULLER and DURAND, 1983).

Los ensayos de pirólisis por el método Fisher modificado, sólo se realizaron como control sobre dos muestras y dieron resultados análogos, ligeramente superiores.

## CONCLUSIONES

En los estudios de reflectividad sobre la MOD húmica contenida en las muestras de Punta del Cuerno se ha visto que este tipo de rocas presenta una distribución mul-

timodal en el histograma total y que es necesario un estudio cuidadoso para determinar que población fija el grado real de evolución ( $Re: 0,30\%$ ).

Las observaciones en luz fluorescente confirman que se trata de una roca inmadura con predominio de material autóctono proveniente de algas. La presencia de Tasmanáceas y la ausencia de *Botryococcus* indican un ambiente marino. La fina laminación, la presencia de piritita singenética y el tamaño de la MOD, siempre inferior a 200 micras, señalan que es reductor y de baja energía.

El material húmico representa menos de 2% de la MOD total situándose ésta cerca del límite con el kerógeno Tipo I (fig. 4). Por ello las pizarras bituminosas de Punta del Cuerno pueden clasificarse como lamositas mixtas.

## AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a todo el equipo de Petrografía del INCAR (C.S.I.C.) de Oviedo, al Dpto. de Carboquímica y Petroquímica de la ETSIM de Madrid por los ensayos Rock-Eval y a Dña. Carmen Dorronsoro de la Facultad de Ciencias Químicas de la Univ. del País Vasco (San Sebastián), por los ensayos de pirólisis Fischer.

## BIBLIOGRAFÍA

- ALPERN, B. y CHEYMOL, D., 1978: Réflectance et fluorescence des organoclastes du Toarcien du Bassin de Paris en fonction de la profondeur et de la température, *Revue de l'Inst. Français du Pétrole*, 33 (4): 515-535.
- COOK, A.C., HUTTON, A.C. y SHERWOOD, N.R., 1981: Classification of oil shales, *Bull. Centre. Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, 5 (2): 353-381.
- ESPITALIE, J., 1983: Source-rocks characterization by pyrolysis. In OAPC-IFP eds., *Organic Geochemistry applied to oil exploration*: 26 p.
- MAZARRASA, J.M. y LUNA, J., 1923: Estudio de las sustancias bituminosas de la Provincia de Santander, *Boletín Oficial de Minas y Metalurgia*, 7 (75): 1-46.
- TEICHMULLER, M. y DURÁN, R., 1983: Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *Coal Geology*, 2 (3): 197-231.