

## APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE PIRÓLISIS ROCK-EVAL Y FISCHER AL ESTUDIO DE LA MATERIA ORGÁNICA CONTENIDA EN ROCAS SEDIMENTARIAS DE GUIPÚZCOA Y VIZCAYA

C. Dorronsoro Urrutia (\*) y A. González G. (\*)

### RESUMEN

Se estudian geoquímicamente rocas sedimentarias a lo largo de la historia geológica de las provincias de Guipúzcoa y Vizcaya.

Se realiza la pirólisis según el método modificado de Fischer sobre un total de ciento ochenta y cinco muestras.

No se han encontrado rocas bituminosas, salvo en Garay (Durango-Vizcaya) donde se han llegado a destilar de las muestras, cantidades apreciables de aceite, que oscilan entre 1,5 l/Tm. y 28 l/Tm.

De éstas, hemos escogido veinte que presentaban un contenido mayor de materia orgánica que el resto. Hemos realizado la pirólisis Rock-Eval de ellas con el fin de contrastar el método modificado de Fischer.

Hemos llegado a definir que el potencial petrolífero es variable.

En cuanto al tipo de materia orgánica y su grado de evolución (madurez), hemos concluido que se trata de un tipo II (origen marino), con un grado de evolución que nos coloca en la ventana de generación de aceite.

**Palabras clave:** *Roca bituminosa, Rock-Eval, madurez.*

### ABSTRACT

The sedimentary rocks are geochemically studied throughout the geological history of the provinces of Guipúzcoa and Vizcaya.

The pyrolysis is made following Fischer's modified method. On a whole of one hundred and eighty five samples.

We haven't found oil shale, except in Garay (Durango-Vizcaya), where we have managed to distil appreciable quantities of oil from the samples, oscillating between 1.5 l/Tm. and 28 l/Tm.

From these ones, we have choosed twenty which showed a bigger content of organic material than the others. We have made the rock-eval pyrolysis with the purpose of checking Fischer's modified method.

We have managed to define that the petroliferous potential is variable.

As for the type of organic material and its stage of evolution (maturity), we have concluded that it is a type II (marine origin) with a stage of evolution that places us on the oil generation.

**Key words:** *Oil shale, Rock-eval, maturity.*

### Introducción

Las rocas bituminosas, son rocas sedimentarias enriquecidas en materia orgánica (kerógeno) y por tanto más o menos combustibles, capaces de liberar hidrocarburos gaseosos y líquidos por pirólisis (400-600° C). En este proceso los materiales sólidos, líquidos o gaseosos son térmicamente

degradados, en ausencia de oxígeno, en fragmentos moleculares más pequeños.

A lo largo de la historia en el estudio del petróleo, han sido muchos los diferentes sistemas de pirólisis empleados que se han distinguido por los procedimientos de separación y/o detección que acompañan al pirolizador, y que son los que definen el campo de aplicación de la pirólisis.

(\*) Dpto. de Química Aplicada. Sección de C. del Medio Ambiente. Facultad de Química. Apdo. 1072. San Sebastián.

Según ellos los sistemas de pirólisis se pueden agrupar en tres apartados:

1. Pirólisis estática: sin separación de los gases producidos.
2. Pirólisis bulk-flow: con separación en dos o tres bloques de los gases producidos.
3. Pirólisis con cromatografía: con separación cromatográfica de los gases producidos.

En el trabajo que hemos desarrollado se han aplicado los dos primeros tipos de pirólisis señalados.

La pirólisis estática, tiene por objeto principal simular el proceso de la evolución de la materia orgánica.

La muestra es calentada en un recipiente cerrado durante un periodo de tiempo, obteniéndose los productos de pirólisis para su posterior análisis.

Esta pirólisis la hemos realizado por el método del "Ensayo modificado de Fischer" (Goodfellow *et al.*, 1968), procedimiento que sirve para determinar el rendimiento de petróleo de la roca siendo el producto final obtenido el aceite contenido en la misma.

En la pirólisis bulk-flow las muestras son calentadas bajo el flujo de un gas transportador y el producto resultante es medido por medio de detectores.

La técnica utilizada en esta pirólisis es la del "Rock-Eval", que se define como un sistema de pirólisis FID/TCD en el que los productos procedentes del pirolizador son separados y enviados, por una parte, al detector de ionización de llama (FID) y por otra, al detector de conductividad térmica (TCD).

Esta técnica, además de evaluar el potencial petrolífero de la roca, nos indica el tipo de materia orgánica y el estado de evolución de esa roca.

### Situación geográfica y encuadre geológico

Las provincias de Vizcaya y Guipúzcoa, zona de estudio del presente trabajo, están situadas en la Cuenca Cantábrica, quedando limitada al Norte por el Mar Cantábrico, al Sur por la Depresión del Ebro, al Este por los Macizos Hercinianos de Cinco Villas y al Oeste por los Macizos Astúrico-Castellano (Fig. 1).

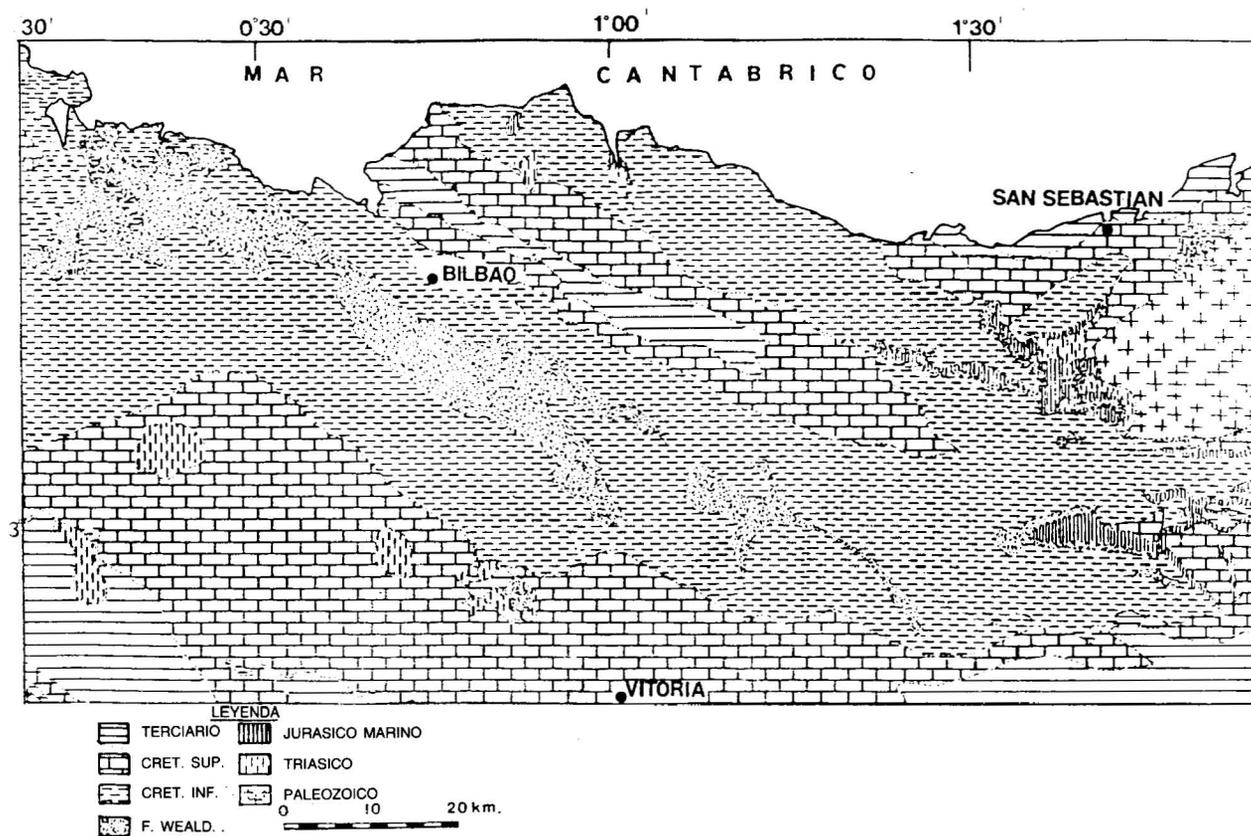


Fig. 1.—Esquema geológico de la región. Distribución de áreas geológicas. (Modificado de Ramírez del Pozo, 1973).

En cuanto a la estatigrafía del área de estudio, podemos decir que las series más antiguas que afloran pertenecen al Paleozóico, observándose las mismas únicamente en la parte oriental de la provincia de Guipúzcoa bordeando el Macizo Pirinéico de Cinco Villas. La ausencia casi total de fósiles y sus semejanzas en las litologías hacen que se cite como Paleozóico indiferenciado, aunque distintos autores lo hacen corresponder con el Carbonífero. La litología característica es: esquistos, grawacas, dolomías, mármoles, areniscas, cuarcitas y pudingas.

En discordancia sobre estos materiales, debido a la Orogenia Hercínica, se sedimentó la serie Mesozoica, depositándose en primer lugar la serie del Permo-Trias, areniscas y arcillas rojas, seguidas del Keuper siendo su característica principal su carácter salino y estando asociado a intrusiones de ofitas. Los contactos del Triásico con los pisos superiores son tectonizados, de tipo diapiro.

A continuación podemos observar una serie fundamentalmente calcárea mesozoica abarcando el Jurásico y el Cretácico. Datos paleontológicos y micropaleontológicos permiten diferenciar distintos pisos según regiones.

Entre los últimos estadios del Jurásico y los primeros del Cretácico, incluso llegando hasta la base del Aptense, aflora la Facies Weald, de gran variabilidad, no pudiendo corresponder con ningún nivel cronoestratigráfico. Aparece desarrollada tanto en Vizcaya como en Guipúzcoa, caracterizándose por ser una facies negra del tipo: areniscas, calizas, arcillas, argilitas y margas.

En el Cretácico Superior es posible encontrar afloramientos de basaltos, formando grandes afloramientos en la región del Deva, Urola y Ria de Guernica.

Ya en los materiales pertenecientes al Cenozoico, observamos la deposición de la Facies Flysch, típica de los afloramientos de Zumaya, y terminando la sucesión estratigráfica de estas dos provincias, ocupando una situación superior encontramos materiales detríticos de microconglomerados y areniscas.

En la Fig. 2 podemos observar las generalidades tectónicas de las dos provincias.

En cuanto a las de Guipúzcoa, Jerez Mir *et al.*, 1971, distinguen las siguientes unidades:

1. Unidad costera.
2. Anexos marginales del Macizo de Cinco Villas.
3. Anticlinorio Tolosa-Arno.
4. Zona oriental del Sinclinorio de Vizcaya.
5. Región meridional: anticlinorio de Aralar, domo de Mutiloa,...

Observando Vizcaya desde el punto de vista tectónico, se distinguen dos grandes estructuras:

1. El sinclinorio de Vizcaya.
2. El anticlinorio vizcaíno, que limita al sur con la falla inversa Villaro-Ubidea y al Norte con la estructura definida en el apartado anterior. En conjunto, forman una sucesión de anticlinares y sinclinales de dirección predominante NW-SE que recorren todo Vizcaya adentrándose en la provincia de Guipúzcoa.

### Muestreo

En base a la cartografía existente y a las observaciones de campo, se seleccionaron las unidades favorables geológicamente, diseñándose una serie de itinerarios donde realizamos la toma de muestras agrupadas en determinadas zonas.

El muestreo para la realización de la pirólisis se efectuó desde el Paleozoico hasta el Cretácico Superior, obteniéndose del orden de aproximadamente doscientas muestras.

La zona de Durango —Garay— por ser la que presentaba un mayor número de niveles bituminosos, ha sido la zona más muestreada, y a la que además hay que añadir la cesión de muestras por parte del IGME.

En las Figs. 3 y 4 se observa la localización de las muestras en las diferentes litologías.

### Ensayo modificado de Fischer

Habiéndose definido en qué consiste el proceso de la pirólisis, pasamos a describir con detalle los pasos previos necesarios para poder efectuar la destilación por el método de Fischer y los siguientes hasta llegar a conocer el contenido en aceite de una roca.

#### 1. Preparación de la muestra

Una vez recogida la muestra en campo y trasladada al laboratorio, debe sufrir una serie de procesos de preparación para que pueda aplicarse sobre ella la pirólisis.

- A. Secado de la muestra a temperatura ambiente. Se ha comprobado que un secado de la muestra en una estufa a 100° C provoca una disminución del rendimiento en aceite, por lo que las muestras se dejan secar a temperatura ambiente.
- B. Molienda de la muestra. Se ha efectuado en un molino de aros, modelo TEMA-250 especial para muestras de las que se quiere conocer el

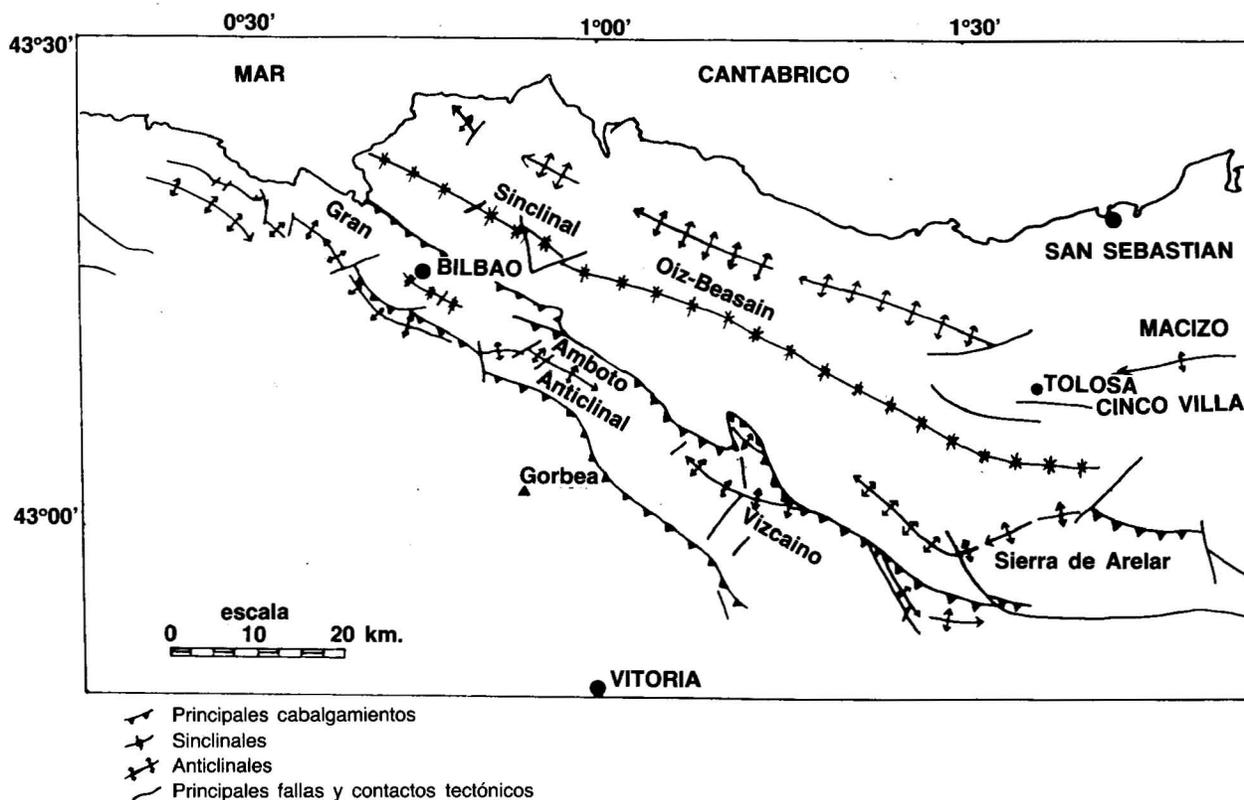


Fig. 2.—Mapa estructural de las provincias de Guipúzcoa y Vizcaya. (Tomado de Ramírez del Pozo, 1971 y de Floquet *et al.*, 1975).

contenido de materia orgánica sin que la misma sufra ningún tipo de contaminación.

C. Cuarteamiento y pesada. Se realizan varios cuarteamientos sobre la muestra lo que tiene por finalidad, el poder obtener una porción de roca lo más representativa posible en una cantidad próxima a la necesaria para la destilación (100 g.). A continuación se efectúa la pesada de muestra a destilar.

## 2. Destilación

Hay muchas versiones del método. El que nosotros hemos aplicado presenta algunas pequeñas variaciones con respecto al Ensayo modificado de Fischer descrito por Goodfellow *et al.*, 1968.

El equipo consta de una retorta cilíndrica de acero inoxidable en donde se introduce la muestra ya pesada (100 gramos), que se desea destilar. La retorta se coloca en posición horizontal dentro de un horno que se cierra herméticamente, con el fin de controlar la temperatura en cada momento.

La retorta presenta dos bocas. Una por donde se introduce el gas nitrógeno, que debe estar pa-

sando durante toda la destilación, y la otra que va unida a un colector que lleva el producto destilado a un matraz que se enfría con una mezcla de agua y hielo, y que a su vez lleva un refrigerante de reflujo con el fin de condensar la mayor parte de los vapores obtenidos en la destilación.

El control de la temperatura del horno se realiza mediante un termopar conectado al indicador de temperatura y a un termostato.

Antes de comenzar el calentamiento, y una vez introducida la muestra en la retorta, hacemos pasar una corriente de  $N_2$  a través del sistema durante un tiempo aproximado de treinta minutos, con el fin de crear una atmósfera inerte y de esta forma evitar la combustión de la materia orgánica. Dicho flujo de  $N_2$  se mantiene durante todo el proceso de pirólisis. A continuación se comienza a elevar la temperatura del horno a una velocidad tal que la variación de temperatura con respecto al tiempo cumpla la descrita en el método de Fischer (Goodfellow *et al.*, 1968).

Una vez alcanzada la temperatura máxima (500° C) se da por finalizada la destilación.

Se deja enfriar lentamente el horno durante un tiempo aproximado de veinte minutos. Pasado este tiempo se recoge el producto destilado.

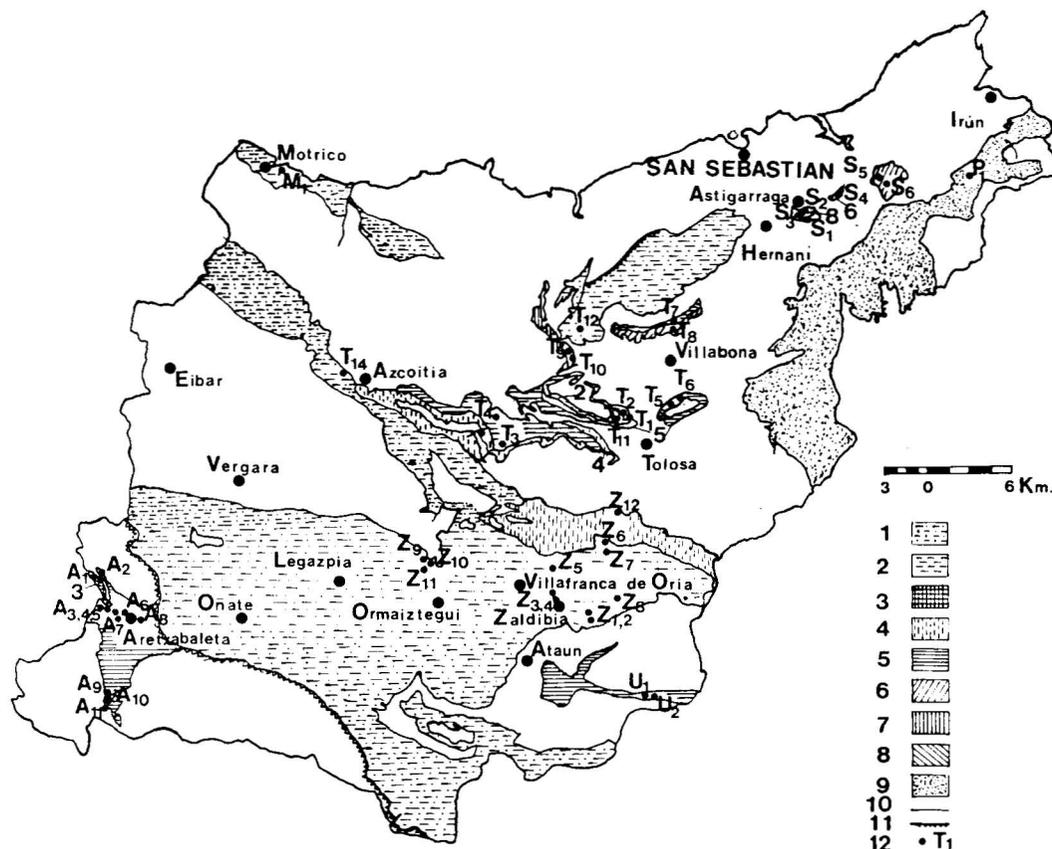


Fig. 3.—Esquema geológico de la Provincia de Guipúzcoa. Localización de las muestras recogidas en las diferentes litologías. **CRETACICO.** *Albense Sup.-Cenomanense Inf.* 1: Sucesión flyshoide arenisco-calizo-arcilloso. *Aptense-Albense Inferior.* 2: Caliza recifal masiva. 3: Caliza organodetrítica bien estratificada. 4: Argilitas calcáreas masivas, con nivelitos calcáreos eventualmente. *Purbeck-Barremiense.* 5: Calizas, calizas arenosas, areniscas y argilitas. **JURASICO.** *Indiferenciado.* 6: Calizas, dolomías y margas. *Lias Sup.-Malm.* 7: Calizas y calizas más o menos areniscosas alternantes con margas. *Lias Inf.-Medio.* 8: Dolomías, calizas dolomíticas y calizas. **PALEOZOICO.** *Indiferenciado.* 9: Esquistos, grawacas, dolomías, calizas marmolizadas, areniscas, cuarcitas y pudingas. 10: Fallas. 11: Cabalgamiento. 12: Muestra recogida.

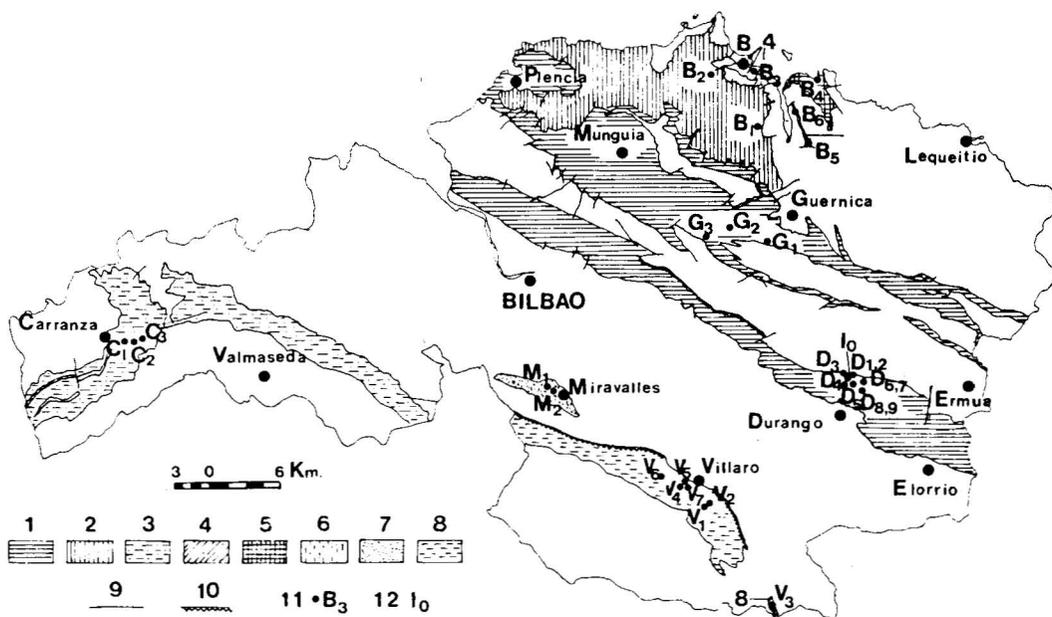


Fig. 4.—Esquema geológico de la Provincia de Vizcaya. Localización de las muestras recogidas en las diferentes litologías. **CRETACICO:** *Santonienne Sup.-Maestricht.* 1: Tramo calcáreo. *Albense Medio-Cenomanense.* 2: Argilolitas y cuarzenitas. *Albense Inf.-Medio.* 3: Arcillas más o menos limolíticas micaceas hojosas gris-negrucza con intercalaciones de areniscas y calizas. *Aptense-Albense Inf.* 4: Argilolitas calcáreas masivas. 5: Calizas-margas alternancias. *Facies Weald.* 6: Margas, arenas y areniscas. 7: Margas y areniscas. 8: Areniscas y arcillas, niveles carbonosos. 9: Falla. 10: Cabalgamiento. 11: Muestra recogida. 12: Muestra cedida por el IGME.

Hay que señalar que en observaciones realizadas a lo largo de cada una de las destilaciones, hemos comprobado que, a los veinte minutos de comenzar el proceso (215° C), empieza a destilar agua. Alrededor de 350° C, es decir a los treinta minutos, junto con el agua empieza a observarse un desprendimiento de vapores y a los cuarenta minutos (460° C) empieza a destilar aceite junto con los componentes anteriores. Estas destilaciones suelen ir acompañadas de un fuerte olor a sulfídrico, lo que nos indica la presencia de compuestos de azufre, que hemos confirmado en el estudio de la mineralogía por difracción de Rayos X, en el que hemos observado la presencia de pirita en mayor o menor proporción en un gran número de las muestras estudiadas.

En algunas muestras, pocas, hemos podido apreciar durante la destilación el olor característico a hidrocarburos, sin que la muestra llegara a destilar. En este caso hemos interpretado que la muestra presentaba muy poco contenido de kerógeno, definiéndolo como "Indicios".

El producto destilado recogido en el matraz colector, se separa en dos fases: orgánica y acuosa.

### 3. Lavado y extracción del aceite

Decantamos el producto destilado con lo que separamos la fase acuosa de la fase orgánica. De la primera extraemos con cloruro de metileno los posibles restos de materia orgánica y lo mismo con la materia orgánica separada anteriormente.

La fase orgánica, aceite y cloruro de metileno, se seca con sulfato sódico anhidro y se filtra. Se elimina el cloruro de metileno al vacío en un rotavapor, (temperatura del baño 30° C) quedando en el matraz el aceite destilado, que se pesa.

### 4. Resultados

La destilación se ha efectuado sobre un total de ciento ochenta y cinco muestras repartidas entre las provincias de Guipúzcoa y Vizcaya.

Entre las muestras tomadas por nosotros en las dos provincias, hemos hecho una selección de las que, en base a datos, de campo y de visu, preveíamos pudiesen dar un resultado en aceite positivo. Conviene señalar que todas las zonas de campo están representadas en la destilación por alguna muestra.

En cuanto al criterio que hemos seguido para las muestras provenientes del proyecto del

IGME, hemos realizado destilaciones de muestras presentes en todas las calicatas y rozas que se llevaron a cabo en el estudio. En aquellas calicatas en donde se observaba un contenido kerogénico más o menos elevado en las rocas, se ampliaron el número de destilaciones.

De los resultados podemos concluir que la mayor parte de las muestras presentan muy poco contenido en kerógeno, siendo únicamente un grupo de ellas, recogidas en Garay, las que destilan una cantidad apreciable del mismo, que oscila entre 1,5 l/Tm. y 28 l/Tm. (Tablas 1, 2, 3).

### Pirólisis Rock-Eval

Los datos aportados por la pirólisis del Rock-Eval nos van a ayudar a interpretar:

- El potencial petrolífero de la roca.
- El tipo de materia orgánica que ha entrado en su formación.
- El grado de evolución sufrido en la roca.

### Condiciones de trabajo

La pirólisis del Rock-Eval ha sido realizada en el Departamento de Carboquímica de la Escuela Técnico Superior de Ingenieros de Minas de Madrid (E.T.S.I.M. de Madrid).

Tabla 1.—Destilaciones realizadas sobre las muestras de Vizcaya.

Zona	Muestra (100 g)	Peso de destilado (mg)	Zona	Muestra (100 g)	Peso de destilado (mg)
BERMEO	B <sub>1</sub>	13,5	VILLARO	V <sub>1</sub>	9,7
	B <sub>2</sub>	5,2		V <sub>2</sub>	12,9
	B <sub>3</sub>	21,4		V <sub>3</sub>	26,7
	B <sub>4</sub>	6,9		V <sub>4</sub>	9,2
	B <sub>5</sub>	12,4		V <sub>5</sub>	1,2
	B <sub>6</sub>	11,8		V <sub>6</sub>	4,6
DURANGO	D <sub>1</sub>	6,6		V <sub>7</sub>	7,1
	D <sub>2</sub>	1,9	CARRANZA	C <sub>1</sub>	7,3
	D <sub>3</sub>	14,2		C <sub>2</sub>	1,8
	D <sub>4</sub>	5,9		C <sub>3</sub>	7,3
	D <sub>5</sub>	9,3	MIRAVILLES	M <sub>1</sub>	7,7
	D <sub>6</sub>	116,2		M <sub>2</sub>	0,6
	D <sub>7</sub>	5,2	GUERNICA	G <sub>1</sub>	14,0
	D <sub>8</sub>	11,2		G <sub>2</sub>	6,5
	D <sub>9</sub>	4,5		G <sub>3</sub>	7,6

Tabla 2.—Destilaciones realizadas en las distintas zonas de Garay (Durango-Vizcaya). Z: zona. C: calicata.

Z	C	Muestra (100 g)	Peso de destilado (mg)		
I	3	112	6,6		
		102	12,4		
	4	109	2,5		
		103	55,4		
		108	6,6		
		106	5,1		
		105	6,4		
		101	3,6		
II	6	115	384,2		
		118	5,6		
		116	450,2		
		121	2,4		
		129	4,7		
		132	0,7		
		139	1,9		
		140	3,4		
		145	2,8		
		152	6,6		
		159	5,1		
		164	0,2		
	166	5,6			
	172	4,9			
	139	155,5			
	123	7,4			
	146	8,6			
	158	5,6			
	169	7,4			
Z	C	Muestra (100 g)	Peso de destilado (mg)		
III	10	231	572,7		
		227	1,6909×10 <sup>3</sup>		
		228	520,3		
		255	201,0		
		226	746,1		
		229	1,7640×10 <sup>3</sup>		
		13	389	20,0	
			394	—	
			398	10,7	
			406	25,6	
			397	4,1	
		IV	14	301	4,9
				309	4,9
				314	8,3
				318	3,9
320	8,0				
324	5,1				
333	16,1				
337	6,6				
343	5,1				
345	5,2				

Z	C	Muestra (100 g)	Peso de destilado (mg)		
II	8	179	19,9		
		184	—		
		187	9,8		
		195	71,4		
		199	77,1		
		206	9,7		
		208	13,7		
		211	62,2		
		213	1,2649×10 <sup>3</sup>		
		218	2,7648×10 <sup>3</sup>		
		198	324,1		
		188	118,7		
		189	173,2		
		183	15,6		
		219	2,2236×10 <sup>3</sup>		
		217	804,9		
		III	9	272	11,3
224	67,5				
10	230		1,2044×10 <sup>3</sup>		
	238		21,4		
	223		5,7		
	245		32,8		
	246		91,8		
	254		279		
	259		13,1		
	261		38,5		
	264		734,5		
	252		292,1		
	Z		C	Muestra (100 g)	Peso de destilado (mg)
	IV		15	353	0,8
				357	76,9
365		22,1			
368		9,1			
373		10,5			
377		1,6			
384		17,7			
V		16		418	6,6
				429	2,0684×10 <sup>3</sup>
				423	2,0867×10 <sup>3</sup>
				426	1,2018×10 <sup>3</sup>
				416	571,6
	431		125,3		
	432		701,2		
	434		669,1		
	427		1,6816×10 <sup>3</sup>		
	425		1,6123×10 <sup>3</sup>		
437	21,9				
424	667,4				
439	26,0				

Se han seleccionado veinte muestras del total de las muestras recogidas y analizadas en el presente trabajo. Dicha selección se ha hecho en base a su contenido en aceite, según los datos obtenidos a través de la destilación de Fischer, perteneciendo a las zonas II, III y V de Garay (Durango-Vizcaya) (Tabla 2).

Para realizar la pirólisis del Rock-Eval se ha utilizado un aparato Delsi Instruments, Rock-Eval, IFP Fina Process, Mod. Oil Show Analyzer (OSA).

El analizador va provisto de tres ciclos de análisis ya programados y un cuarto de libre programación.

Las muestras han sido analizadas con el ciclo 1, porque ensayos realizados en la E.T.S.I.M. de Madrid (Alcántara Pedreira *et al.*, 1985) indican que es el más adecuado.

Se ha trabajado con la muestra seca, a pesar de que el método indica que debe trabajarse con referencia a base húmeda, ya que Alcántara Pedreira *et al.*, 1985, comprobaron que los errores que se introducían en los parámetros al trabajar con la muestra húmeda eran mayores que el error producido en S<sub>0</sub> por pérdida de hidrocarburos gaseosos al secar la muestra.

Tabla 3.—Destilaciones realizadas sobre las muestras de Guipúzcoa.

Zona	Muestra (100 g)	Peso de destilado (mg)
TOLOSA	T <sub>1</sub>	12,8
	T <sub>2</sub>	41,2
	T <sub>3</sub>	8,9
	T <sub>4</sub>	31,9
	T <sub>5</sub>	4,5
	T <sub>6</sub>	8,2
	T <sub>7</sub>	3,4
	T <sub>8</sub>	16,6
	T <sub>9</sub>	3,2
	T <sub>10</sub>	2,0
	T <sub>11</sub>	7,2
	T <sub>12</sub>	1,7
	T <sub>13</sub>	9,6
	T <sub>14</sub>	5,3
	T <sub>15</sub>	4,6
PENAS DE AYA	P <sub>1</sub>	4,2
	P <sub>2</sub>	7,4
ARETXABALETA	S <sub>1</sub>	5,1
	S <sub>2</sub>	4,7
	S <sub>3</sub>	3,9
	S <sub>4</sub>	10,8
	S <sub>5</sub>	14,0
	S <sub>6</sub>	5,1
ATAUN	U <sub>1</sub>	3,5
	U <sub>2</sub>	17,3
Zona	Muestra (100 g)	Peso de destilado (mg)
ZALDIRIA	Z <sub>1</sub>	27,8
	Z <sub>2</sub>	22,0
	Z <sub>3</sub>	—
	Z <sub>4</sub>	1,7
	Z <sub>5</sub>	8,2
	Z <sub>6</sub>	3,8
	Z <sub>7</sub>	—
	Z <sub>8</sub>	10,3
	Z <sub>9</sub>	7,9
	Z <sub>10</sub>	3,7
	Z <sub>11</sub>	0,4
	Z <sub>12</sub>	16,9
ASTIGARRAGA	A <sub>1</sub>	7,5
	A <sub>2</sub>	4,3
	A <sub>3</sub>	37,1
	A <sub>4</sub>	0,5
	A <sub>5</sub>	2,7
	A <sub>6</sub>	8,5
	A <sub>7</sub>	5,3
	A <sub>8</sub>	6,5
	A <sub>9</sub>	1,4
	A <sub>10</sub>	255,6
	A <sub>11</sub>	22,4
MOTRICO	M <sub>1</sub>	2,7

El tipo de molienda empleado está en el intervalo de 0,075-0,125 mm. y el standar utilizado para interpretar los datos está referido al standar del Instituto Francés del Petróleo (IFP).

### Resultados y Discusión

Hemos relacionado las veinte muestras analizadas a través de la pirólisis Rock-Eval con los datos obtenidos por el ensayo modificado de Fischer, según Alcántara Pedreira *et al.*, 1985.

En la Tabla 4 están representados los resultados de ambas técnicas.

Se ha comprobado la efectividad de las dos técnicas, realizando un diagrama lineal (Fig. 5) en-

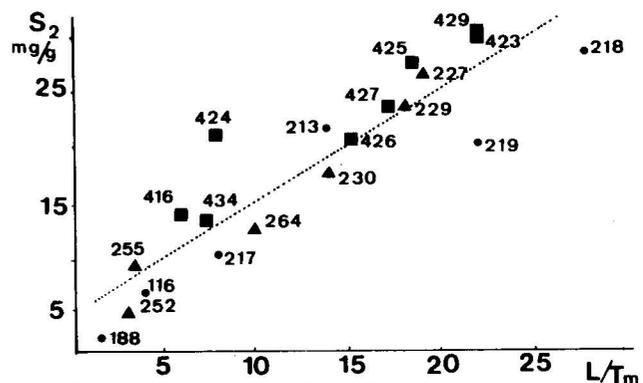


Fig. 5.—Relación entre los hidrocarburos generados por cracking en el Rock-Eval ( $S_2$ ) y los valores obtenidos por la destilación del ensayo Fischer. (Círculos: Zona II, Triángulos: Zona III y Cuadrados: Zona V).

Tabla 4.—Relación de datos obtenidos en las pirólisis Rock-Eval y Fischer.

Muestra	L/T <sub>m</sub> .	← E. Fischer →				Rock - Eval →					
		S <sub>0</sub> (mg/g)	S <sub>1</sub> (mg/g)	S <sub>2</sub> (mg/g)	T. máx. °C	GPI	OPI	TPI	TOC %	HI	
D-116 ●	4	0,01	2,34	7,24	464	0	0,24	0,24	11,47	63	
D-188 ●	1,5	0,03	1,05	3,16	432	0,01	0,25	0,26	1,85	170	
D-213 ●	14	0,18	3,9	21,53	440	0,01	0,15	0,16	12,69	170	
D-217 ●	8	0,04	2,23	10,29	444	0	0,18	0,18	4,74	217	
D-218 ●	28	0,12	7,26	28,36	443	0	0,2	0,2	11,42	248	
D-219 ●	22	0,06	3,87	19,45	439	0	0,17	0,17	12,19	159	
D-227 ▲	19	0,03	3,57	26,26	451	0	0,12	0,12	18,04	145	
D-229 ▲	18	0,09	5,52	23,23	448	0	0,19	0,19	13,10	177	
D-230 ▲	14	0,04	3,69	17,67	451	0	0,17	0,17	12,93	136	
D-252 ▲	3	0	0,55	5,13	448	0	0,10	0,10	15,08	34	
D-255 ▲	3,5	0,01	0,84	9,02	450	0	0,09	0,09	12,63	71	
D-264 ▲	10	0,02	2,9	12,62	450	0	0,19	0,19	11,93	106	
D-416 ■	6	0,08	0,84	13,71	438	0,01	0,06	0,07	8,32	165	
D-423 ■	22	0,09	2,88	29,67	439	0	0,09	0,09	13,43	221	
D-424 ■	8	0,03	2,10	21,16	442	0	0,09	0,09	10,58	200	
D-425 ■	18,5	0,04	1,57	27,10	441	0	0,05	0,05	16,56	163	
D-426 ■	15	0,12	2,17	20,54	438	0,01	0,1	0,11	12,46	165	
D-427 ■	17,5	0,04	2,41	23,23	443	0	0,09	0,09	11,49	202	
D-429 ■	22	0,12	3,86	29,89	441	0	0,11	0,11	15,10	198	
D-434 ■	7,5	0,03	1,39	13,62	441	0	0,09	0,09	12,11	112	

● Zona II ▲ Zona III ■ Zona V

frentando el valor de los compuestos liberados por el cracking del kerógeno en Rock-Eval ( $S_2$ ) y el valor obtenido en la destilación del Ensayo modificado de Fischer. En dicha figura, se observa una gran correlación entre ambos parámetros, pudiendo apreciarse el potencial petrolífero de estas rocas, que aunque no es elevado, sí se debe tener en cuenta como afloramiento destacable de pizarras bituminosas, perteneciendo todas ellas al área de Garay (Durango-Vizcaya).

Utilizando el parámetro de la temperatura obtenido en el Rock-Eval para cada muestra se ha estudiado y comparado la evolución (madurez) de muestras de las tres zonas de campo elegidas (Tabla 5).

En la zona II se observan dos muestras con valores de Temperatura máxima (T máx.) totalmente atípicos respecto a las demás y que no se han considerado en este punto. Estas muestras son la D-116 que con un valor de T máx. = 432° C puede considerarse como prácticamente inmadura. Ambas muestras las consideramos por separado más adelante.

De los datos anteriores se observa que básicamente pueden distinguirse dos grados de evolución (madurez) distintos: el de la zona III y el de las zonas II y V. Ambos en la fase de generación de hidrocarburos.

Las zonas II y V se encuentran al comienzo de la fase de generación de hidrocarburos T máx.  $\approx$  440° C y la zona III, más madura, se encuentra hacia la mitad de dicha fase T máx.  $\approx$  450° C.

Otro criterio que puede utilizarse para la madurez es la relación de transformación  $S_1/S_1+S_2$  (Tabla 6). Su uso está restringido al estudio de grandes series en un mismo sondeo, e indicaría además las zonas de migración. Evidentemente este no es nuestro caso, pero aún así su consideración contribuye a arrojar alguna luz sobre el problema en estudio.

Representando la relación de transformación en función de la T máx., dado que existe una buena correlación entre ambas, se observa lo siguiente (Fig. 6):

1. Las muestras D-116 y D-188 son claramente "outliers", es decir, valores extraños dentro del conjunto de datos por lo que hablaremos de ellas más adelante.

2. Todas las demás muestras presentan valores comprendidos entre 0,05 y 0,20 con un valor medio de 0,14 correspondiente a la primera fase de la catagénesis (Espitalié *et al.*, 1977). Este dato es coherente con lo deducido a partir del estudio de la T máx.

3. Teniendo en cuenta que según el autor antes citado, la relación de transformación, durante

la catagénesis, es independiente del tipo de materia orgánica y con todas las reservas necesarias podría apuntarse una distinción entre el grado de madurez de las zonas V y II.

Según esto, la zona V estaría en una fase ligeramente más inmadura, al comienzo de la catagénesis. Para esto nos basamos en su menor valor de la relación de transformación y en el ligero incremento que se observa en la T máx. cuando pasamos a la zona II.

4. En relación a la zona III resulta clara su pertenencia a otro grupo.

5. En cuanto a las dos muestras que presentan valores extraños, de la D-116 ya se ha dicho que se observaba claramente alterada en el momento de su recogida.

Tabla 5.—Variación de temperatura en las tres zonas de campo.

Garay Zona campo	T. media (° C)	T. máx. (° C)	T. mín. (° C)	Intervalo (° C)
II	441	439	444	$\Delta$ 5
III	450	448	451	$\Delta$ 3
V	440	438	442	$\Delta$ 4

Tabla 6.—Relación de evolución en las muestras de las diferentes zonas de campo.

Muestra	$S_1/S_1+S_2$	Muestra	$S_1/S_1+S_2$	Muestra	$S_1/S_1+S_2$
D-116	0,24	D-227	0,12	D-416	0,06
D-188	0,26	D-229	0,19	D-423	0,09
D-213	0,15	D-230	0,17	D-424	0,09
D-217	0,18	D-252	0,10	D-425	0,05
D-218	0,20	D-255	0,09	D-426	0,10
D-219	0,17	D-264	0,19	D-427	0,09
				D-429	0,11
				D-434	0,09

ZONA II                      ZONA III                      ZONA V

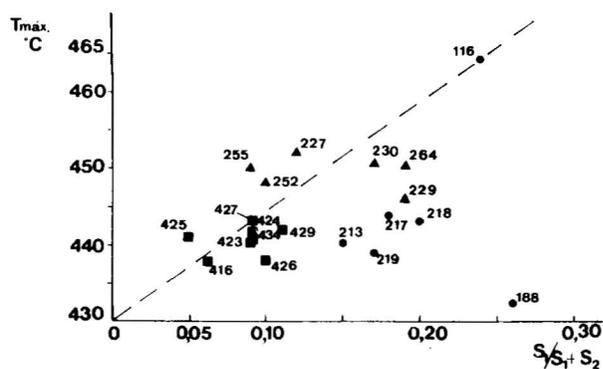


Fig. 6.—Estudio de la madurez de las rocas en el diagrama temperatura máxima (T máx.) y relación de transformación ( $S_1/S_1+S_2$ ). (Círculos: Zona II, Triángulos: Zona III y Cuadrados: Zona V).

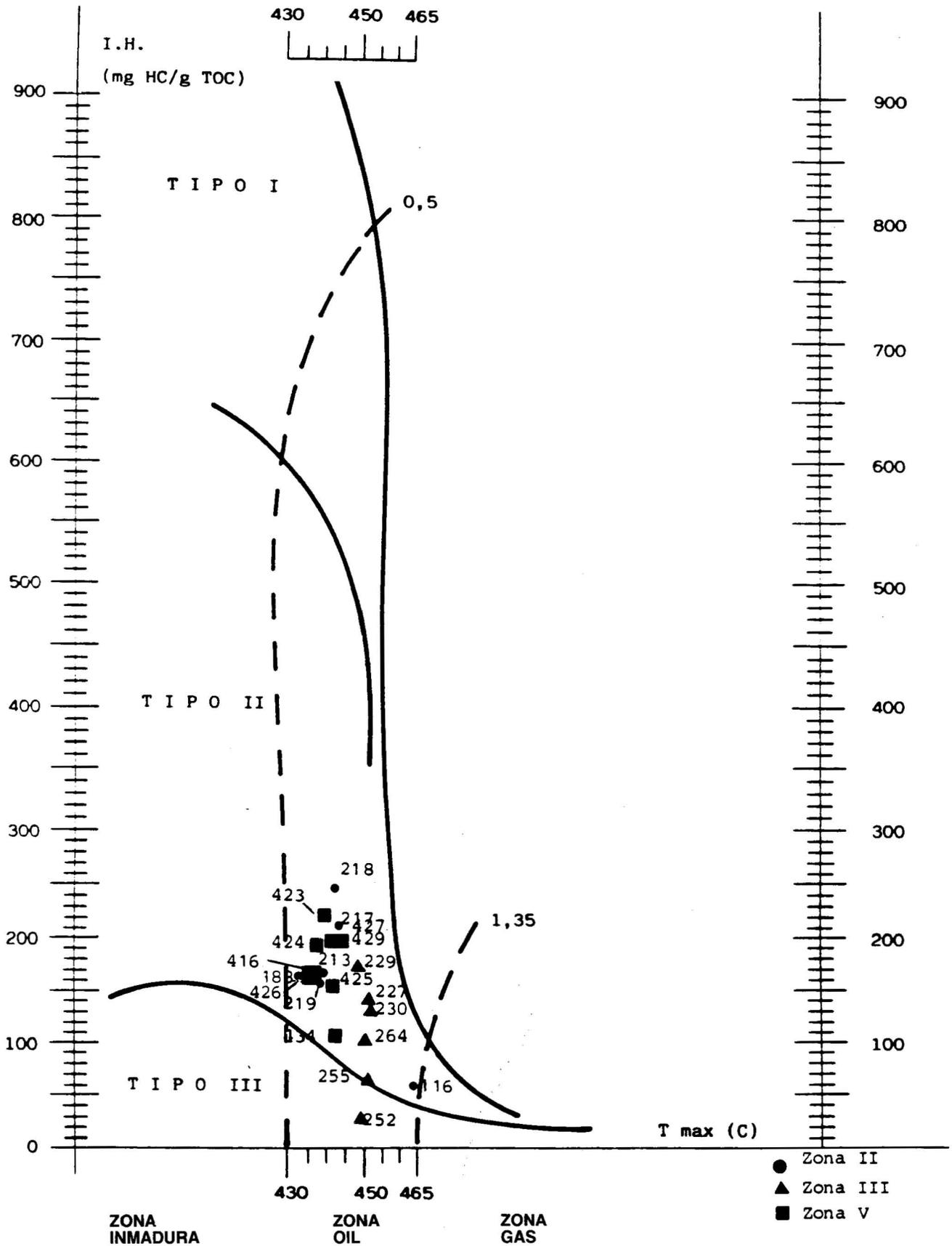


Fig. 7.—Representación de una selección de muestras de la zona de Garay en un diagrama HI/T máx.

En cuanto a la D-188 su anomalía corresponde claramente a un caso de contaminación por hidrocarburos migrados.

En efecto presenta por un lado una T máx. de 432° C correspondiente al final de la diagénesis comienzo de la catagénesis y un valor anormalmente alto de su relación de transformación para la serie que se estudia.

6. Si consideramos que tal como se deduce de su posición en el diagrama de Van Krevelen, la alteración de la muestra D-116 es resultado de una sobremaduración artificial por causas hasta el momento desconocidas y que no nos afecta a lo que sigue, podemos utilizarla para trazar el camino (línea de puntos) que recorren las muestras en la Fig. 6. Esta evolución que es coherente con lo observado por los autores citados anteriormente, confirma la mayor madurez de la materia orgánica contenida en las muestras correspondientes a la zona III.

En relación al grado de evolución-madurez de las muestras consideradas cabe decir lo siguiente:

– Se distingue un grado diferente de madurez, en cada una de las tres zonas muestreadas, siendo la zona V la más inmadura, luego la zona II y por último a más distancia la zona III.

– En la zona II se observan dos muestras atípicas: la D-116 al final de la catagénesis, posiblemente por haber sufrido una alteración, y la D-188 que está contaminada por hidrocarburos migrados de otro lugar de la misma roca madre.

El tipo de materia orgánica es otro dato que nos ayuda a conocer la pirólisis del Rock-Eval.

Por la situación de las muestras en la diagrama de Van Krevelen modificado (Fig. 7) y aun teniendo en cuenta la indefinición del método a partir de la catagénesis para distinguir entre tipo I y II, podemos decir que la materia orgánica estudiada es mayoritariamente de tipo II.

Existen algunas muestras en particular la D-252 y la D-255 que se sitúan en el diagrama, la primera en la zona correspondiente a tipo III y la segunda en el límite entre las dos zonas. Este hecho no parece que deba ser atribuido a otra cosa que a una posible migración de los hidrocarburos generados, lo que resulta coherente con la contaminación por hidrocarburos migrados observada en la muestra D-188.

Esta hipótesis ha sido confirmada por un estudio mineralógico por difracción de Rayos X, en

el que se ha observado que tanto las muestras D-252, D-255, D-188 y D-434, carecen prácticamente de carbonatos y son rocas claramente arcillosas, lo que indicaría que, por plasticidad de las arcillas en dichas rocas existirían fenómenos de migración local que serían los que darían lugar a las anomalías detectadas en dichas muestras.

#### AGRADECIMIENTOS

En este trabajo se recogen aspectos de la Memoria realizada para obtener el grado de Doctor en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Queremos destacar, nuestro agradecimiento a la ayuda recibida por parte del IGME, en especial al Sr. Arteaga por la gran colaboración que de él hemos obtenido.

Queremos, además, hacer extensivo este agradecimiento al Departamento de Carboquímica de la E.T.S.I.M. de Madrid por permitir realizar unas pirólisis en el aparato Rock-Eval y haber podido discutir los resultados.

No queremos dejar de resaltar, la gran ayuda y colaboración prestada por el Director de Tesis, el Dr. F. Cañada.

#### Referencias

- Alcántara Pedreira, R., Martínez García, J.F., Llamas Borrajo, J.F. (1985). "Caracterización de pizarras bituminosas mediante pirólisis Rock-Eval y su relación con el ensayo Fischer". *1.º Congreso de Geoquímica*. Soria. 87-89.
- Alcántara Pedreira, R., Martínez García, J.F., Llamas Borrajo, J.F. y Camara Rascon, A. (1985). "Análisis crítico de la pirólisis Rock-Eval". *1.º Congreso de Geoquímica*. Soria. 89-91.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. and Boutefeu, A. (1977). "Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution". *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*. 32, 23-42.
- Espitalié, J., Madec, M. and Tissot, B. (1977). "Source rock characterization method for petroleum exploration". *Proc. Ninth Offshore Tech. Conf.*, 439-444, OTC 2935.
- Espitalié, J., Deroo, G. et Marquis, F. (1985-1986). "La pyrolyse Rock-Eval et ses applications". (En tres partes). *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 40, 563-579; 40, 755-784; 41, 73-90.
- Floquet, M. et Rat, P. (1975). "Un exemple d'interrelation entre socle, paléogéographie et structure dans l'arc Pyrénéen Basque: La Sierra d'Aralar". *Revue de Géographie physique et de Géologie dynamique*, 17, 497-512.
- Goodfellow, L., Haberman, C.E. and Atwood, M.T. (1968). "Modified Fischer assay and equipment, Procedures and balance determinations". *Preprints*, 13, 86-92.
- Jerez Mir, L., Esnaola Gómez, J.M. y Rubio Susan, V. (1971). "Estudio geológico de la provincia de Guipúzcoa". Memoria IGME. 79.
- Ramírez del Pozo, J. (1971). "Bioestratigrafía y Microfacies del Jurásico y Cretácico del Norte de España. (Región cantábrica)". Memoria IGME. 78.
- Ramírez del Pozo, J. (1973). "Síntesis geológica de la provincia de Alava". Obra cultural de la Caja de Ahorros Municipal de la Ciudad de Vitoria.

Recibido el 3 de Abril de 1987  
Aceptado el 10 de Noviembre de 1987