

ESTUDIO Y CLASIFICACION DE LA MATERIA ORGANICA DISPERSA (MOD) EN EL LIAS DE LA PLAYA DE PEÑARRUBIA (ASTURIAS)

I. Suárez Ruiz * y J. J. González Prado *

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia por técnicas petrográficas y mediante ensayos de pirólisis o técnicas geoquímicas la serie marina del borde Oeste de la Playa de Peñarrubia (Asturias) para conocer la naturaleza de su parte orgánica.

Las observaciones microscópicas en luz blanca y por fluorescencia han permitido establecer una clasificación general de la materia orgánica dispersa, su distribución y concentración a lo largo de toda la serie y según las diferentes litologías.

Se han clasificado los componentes orgánicos en 9 grupos mayoritarios que se concentran, principalmente en los niveles margosos y lutíticos del Pliensbachiense, habiéndose delimitado niveles bituminosos en la parte superior de la serie. Estos están constituidos por un kerógeno de tipo II mixto formado por un material autóctono derivado del zooplancton y fitoplancton con escasos aportes de origen continental.

El rango de la MOD ha sido determinado por reflectividad de la huminita y Rock-Eval (Tmax).

La materia orgánica está en estadio inmaduro, antes de la ventana de generación del petróleo.

Los ensayos de pirólisis han permitido obtener rendimientos en aceite observándose que los más elevados han correspondido a los niveles de mayor contenido orgánico o niveles bituminosos.

La correlación entre los datos petrográficos y los de carácter geoquímico indica que existe una buena concordancia entre los mismos, habiéndose determinado que los componentes que generan principalmente el aceite por pirólisis a los 500°C son los más hidrogenados. Estos corresponden a las algas, fibras y matriz órgano-mineral además de otras asociaciones submicroscópicas.

Palabras clave: MOD, Rocas bituminosas, Rango, Pirólisis, Lías.

ABSTRACT

A study of the organic matter of a marine sequence of the west part from Peñarrubia Beach (Asturias) has been carried out using pyrolysis tests and petrographic and geochemical techniques.

White light and fluorescence microscopic observations have permitted to establish a general classification of the disperse organic matter, its distribution and concentration along the series, and also the variation with the litology.

The organic components have been classified into nine groups which are mainly found in the Upper part of the Pliensbachian marlaceous and lutitic beds. These bituminous levels are composed of a kerogen type II or mixed, with a small contribution of terrestrial humic materials.

The rank of DOM has been determined by huminite reflectance and Rock-Eval (Tmax), being both results concordant. The DOM is in an immature stage before the oil generation window.

The highest oil yields determined by pyrolysis tests at 500°C correspond to the richest DOM levels.

Petrographic and geochemical data show a good correlation. Algae, fibers, organic-mineral matrix and other submicroscopic associations are the main source for oil generation.

Key words: DOM, Oil shale, Rank, Pyrolysis, Lias.

* Instituto Nacional del Carbón (CSIC). Ap. Co. 73. 33080 Oviedo.

Introducción y objetivos

La materia orgánica de origen vegetal y los productos de degradación de organismos vivos, o de sus restos metabólicos, son un componente habitual en la mayor parte de las rocas sedimentarias. Normalmente se encuentran en concentraciones inferiores al 5 % de la roca y en forma dispersa (MOD), pero a veces pueden llegar hasta el 20 % constituyendo las denominadas rocas bituminosas.

Para Europa Occidental (Breton *et al.*, 1978) las rocas bituminosas de edad Jurásica están situadas en el Toarciense mientras que para el norte de España (Suárez Ruiz, 1988) se encuentran en pisos más antiguos (Pliensbachiense).

Este trabajo tiene como objetivo principal el conocimiento detallado de la fracción orgánica de estas rocas. Para ello se ha elegido una serie sedimentaria marina del Lías Inferior (Sinemuriense-Pliensbachiense) situada en la Playa de Peñarrubia (Asturias) que presenta en su parte superior niveles con contenidos orgánicos altos.

La serie ha sido seleccionada por ser de toda Asturias la que presenta un menor grado de evolución, lo que permite identificar todos los componentes originales de la roca antes de que desaparezcan por transformación térmica natural.

El estudio de la MOD se ha realizado por microscopía de reflexión en luz blanca, fundamentalmente para los elementos de origen terrestre y los zoorrestos, y por fluorescencia para los componentes de origen acuático que no pueden estudiarse en luz blanca.

Los ensayos de pirólisis programada se han efectuado no sólo para conocer el material generador de petróleo de estas rocas sino también, para correlacionar este dato con la composición petrográfica y determinar qué componentes son los que más contribuyen a dicha generación.

Situación geográfica y geológica de la serie de la Playa de Peñarrubia

La serie estratigráfica estudiada se localiza en el borde Oeste de la Playa de Peñarrubia, en los acantilados de La Providencia al Este de Gijón (Asturias), figura 1.

Está constituida por materiales del Lías calcáreo-margoso de edad Sinemuriense Superior y Pliensbachiense (Suárez Vega, 1974) que conforman el flanco de un sinclinal de dirección NO-SE de gran desarrollo, que está atravesado por numerosas fallas menores y sistemas de diaclasas.

El espesor total de la serie es de unos 90 m de los que los 70 m más inferiores corresponden al Sinemuriense siendo el resto (17-20 m) Pliensbachiense (fig. 2a).

El Sinemuriense está representado por una zona basal de bancos potentes de calizas masivas, calizas margosas e interstratos margosos muy delgados. En las calizas, de color gris y gris oscuro, existen fisuras y grietas con calcita recristalizada. Son fétidas y contienen fragmentos de fauna, pistas y perforaciones escasas de organismos.

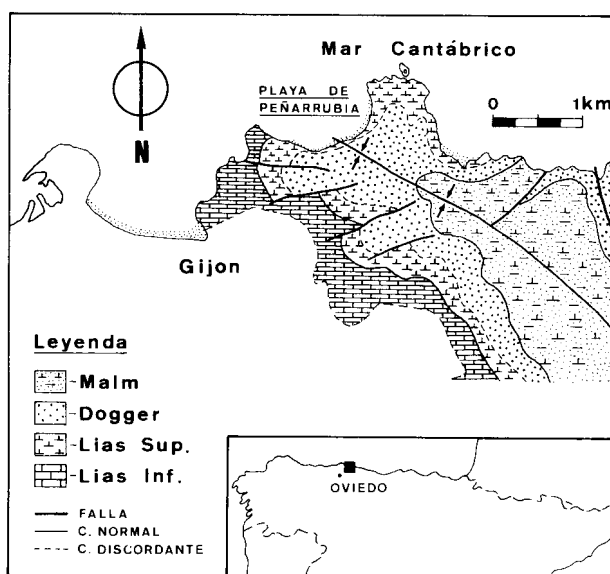


Fig. 1.—Situación geográfica y geológica de la Playa de Peñarrubia. Cartografía según IGME (1973).

Hay, además, niveles de calizas nodulosas de poca continuidad lateral y, escasamente, niveles nodulosos individualizados y relativamente continuos.

La parte alta está constituida por una alternancia de calizas, calizas margosas y margas gris oscuro. Existe una disminución en el espesor de los niveles de calizas y un aumento en el de las margas. Contiene abundante fauna, en ocasiones piritizada, y huellas de actividad orgánica.

El Pliensbachiense, de espesor reducido por estar erosionado, está formado por una alternancia rítmica de margas, lutitas margosas y calizas. Los niveles de calizas, de 13 a 20 cm de espesor, son de color gris oscuro a negro mientras que los niveles margosos son negros, más potentes (espesores de hasta 36 cm), hojosos, muy laminados y en ellos son frecuentes la bioturbación y las pistas.

Este piso es más rico en fauna que el Sinemuriense sobre todo en los niveles más inferiores. Existen braquiópodos, lamelibranchios, ammonites, belemnites, etc. Es frecuente la pirita. En otros puntos de Asturias más evolucionados, los braquiópodos suelen contener en su interior petróleo o bitúmenes pero en la Playa de Peñarrubia carecen de ellos.

Los niveles más lutíticos y negros del Pliensbachiense con escaso contenido en macrofauna, presentan zoorrestos de varios milímetros con estructura estriada típica visible a la lupa.

El ambiente deposicional de esta serie del Lías corresponde al de un medio marino de plataforma (Valenzuela *et al.*, 1986).

El estudio microscópico de materia orgánica se ha realizado sobre 24 muestras repartidas a lo largo de todo el corte estratigráfico (fig. 2a).

Técnicas y procedimientos utilizados

La preparación de las muestras se realizó según el esquema de la figura 3 que es un procedimiento habitual del estudio de materia orgánica dispersa en el INCAR.

Para los estudios petrográficos se ha utilizado un microscopio fotómetro LEITZ MPV1 trabajando siempre en luz reflejada.

Las medidas de reflectividad se han efectuado con un objetivo de 60x en luz monocromática (546 nm) utilizando un filtro de interferencia de 11 mm de ancho de semibanda, en inmersión en aceite ($n_{546} = 1,5176$).

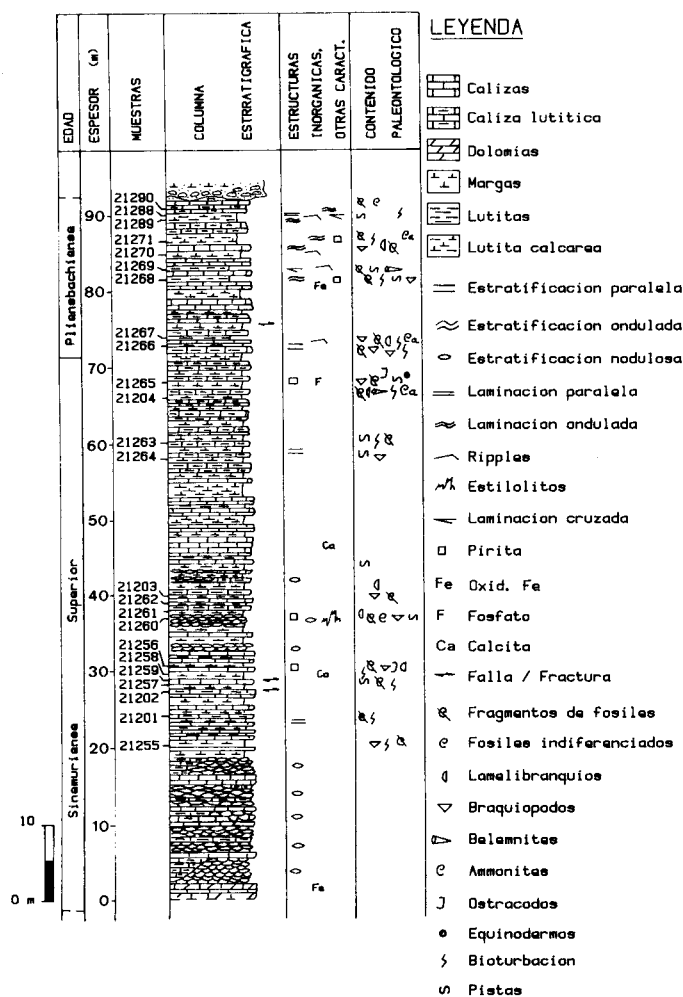


Fig. 2a.—Columna estratigráfica del borde Oeste de la Playa de Peñarrubia. (Edad según datos de Suárez Vega, 1974).

La recogida y tratamiento de datos se ha efectuado de forma automática mediante conexión on-line de un ordenador HP-9825 provisto de impresora y plotter con software desarrollado en el laboratorio de Petrografía del INCAR por uno de los autores (González Prado, J. J.) en lenguaje HPL.

La fluorescencia de las muestras se ha observado en luz reflejada con un microscopio LEITZ MPV2. Como fuente de iluminación se utilizó una lámpara de mercurio de alta presión de 100 watios y la luz de excitación se obtuvo con un filtro azul (Schott BG-12) utilizando, además, un filtro anticalórico (Schott BG-38).

El iluminador de luz reflejada va provisto de un espejo dicroico (TK-495) y como filtro barrera se utilizó un K-510.

Como objetivos se han utilizado el 32x y el 50x de inmersión en aceite y el 40x de inmersión en agua.

Los análisis para evaluar el porcentaje de componentes microscópicos han sido realizados por el método de recuento de puntos mediante un point-counter acoplado al microscopio MPV2.

Las pirólisis a temperatura programada se han efectuado por los métodos Gray-King Modificado (construido de acuerdo con la norma ISO 502-1974) y Rock-Eval-OSA.

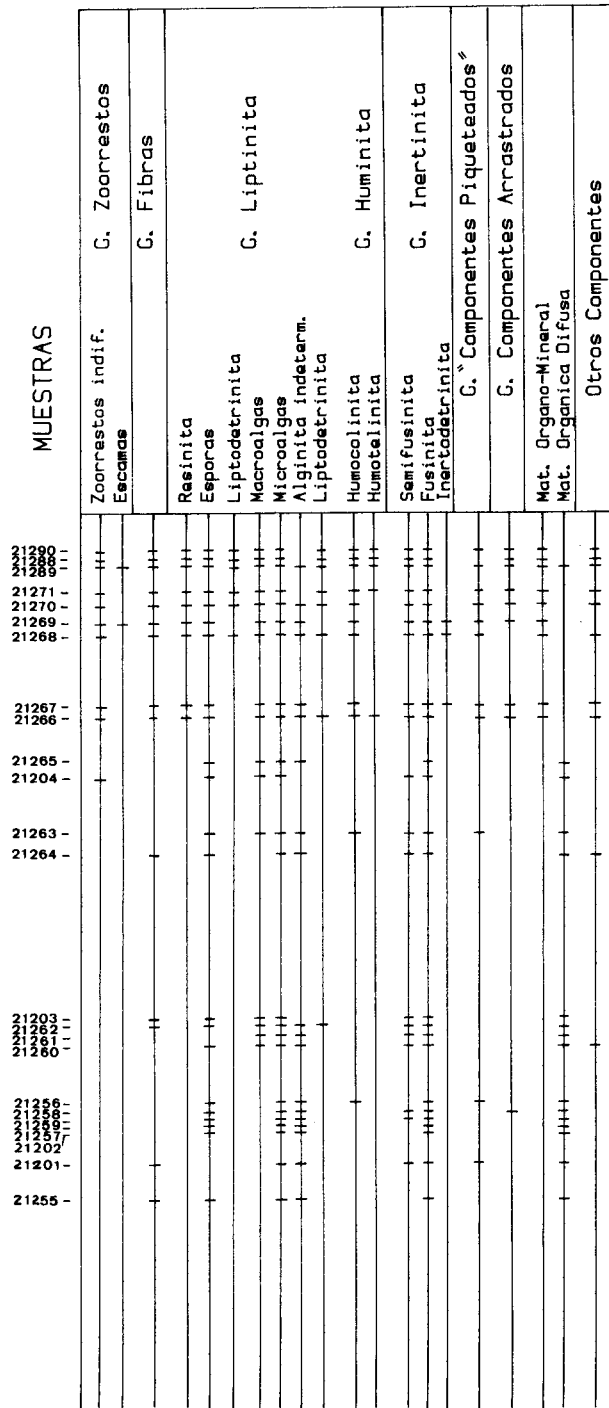


Fig. 2b.—Distribución de los componentes de la MOD por muestras.

Resultados y discusión

Estudio Petrográfico: Clasificación de Componentes

El análisis microscópico de la fracción orgánica de esta serie ha permitido separar los Componentes Fi-

Tabla 1.—Clasificación para la MOD encontrada en el Lías de la Playa de Peñarrubia.

Zoorrestos y Afines	Zoorr. indeterminados		
	Escamas de peces		
Fibras	F. fluorescentes	Transparentes	
	F. no fluorescentes	Mixtas	
Liptinita	Terrestre	Resinita	Tasmanáceas A. Filamentosas Leiosferas A. Indeterminadas Laminitas Nostocopsis A. morfología ondulada A. morfología esférica A. morfología en huso Dinoflagelados/ Acritarcos
		Microesporas	
	Liptodetrinita		
	Acuática	Macroalgas	
Microalgas			
		Liptodetrinita	
Huminita	Humocolinita		
	Humotelinita		
Inertinita	Semifusinita		
	Fusinita		
	Inertodetrinita		
Componentes «Piqueteados»	Origen: zoorrestos		
	Origen: huminita		
	Origen: indeterminado		

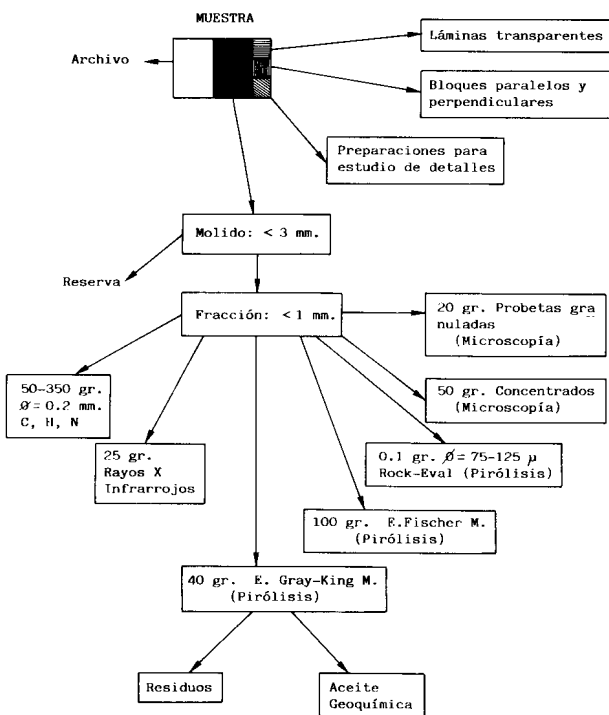


Fig. 3.—Procesos seguidos en el tratamiento y preparación de las muestras para los diferentes análisis.

gurados y los No Figurados así como elaborar una clasificación general de los mismos en función de sus características físicas y de su reflectividad en los casos posibles (tabla 1).

Los Componentes Figurados son aquellos que presentan forma definida y morfología característica con límites y contornos netos. Algunos son fluorescentes (Liptinita y parte de los Zoorrestos) y otros no (Vitrinita e Inertinita).

Los Componentes No Figurados no presentan forma ni estructura definida y sólo se observan por fluorescencia. Son productos de origen primario (materia orgánica finamente dividida e intermezclada con la materia mineral) o productos de degradación de sustancias orgánicas.

Los componentes figurados fluorescentes son muy sensibles a la temperatura pues con el incremento de la misma se modifica el color e intensidad de fluorescencia hasta desaparecer. Esta propiedad permite su utilización como parámetro de rango.

Se ha clasificado el total de la MOD de esta serie sedimentaria en 9 grupos mayoritarios de los que 3 corresponden a los grupos definidos para el carbón (tabla 2) por el ICCP (International Committee for Coal Petrology).

La nomenclatura adoptada es la del ICCP pero ex-

Tabla 1.—Clasificación para la MOD encontrada en el Lías de la Playa de Peñarrubia.

Componentes no figurados	Procedente de zoorrestos Procedente de vitrinita Partículas calentadas Indeterminados
Otros componentes	Cuerpos de morfología oval Cuerpos fluorescentes indeterminados
Componentes no figurados	Materia organo-mineral Materia orgánica difusa

tendida y adaptada a la MOD Jurásica. Específicamente, algunos términos han sido tomados de otros autores como «piqueado» («piqueé» de Alpern *et al.*, 1978 para describir una superficie de aspecto salpicado con pequeños puntos), Fibras (García Valles *et al.*, 1985) y Materia Orgánica Difusa (Robert, 1985).

Tabla 2.—Clasificación de los macerales de las Hullas y Lignitos (ICCP, 1971, 1975).

Grupos macerales	Macerales	
	Hullas	Lignitos
Vitrinita (Huminita en Lignitos)	Telinita Colinita Vitrodetrinita	Humotelinita Humocolinita Humodetrinita
Liptinita	Esporinita Cutinita Resinita Alginita Liptodetrinita	Esporinita Cutinita Resinita Alginita Suberinita Clorofilinita Liptodetrinita
Inertodetrinita	Fusinita Semifusinita Macrinita Micrinita Esclerotinita Inertodetrinita	Fusinita Semifusinita Macrinita Esclerotinita Inertodetrinita

I. Grupo de los zoorrestos

Son partículas de morfología variada que proceden de restos de organismos marinos, fundamentalmente peces, de composición mixta orgánica e inorgánica.

En luz blanca son de color marrón con bordes semitransparentes y reflejos internos rojos. Pueden mostrar una zonación clara/oscura y su superficie ser lisa o rugosa. Si presentan cavidades éstas están rellenas por pirita o carbonatos.

La fluorescencia se limita a la parte oscura del elemento apareciendo como bandas de color marrón, naranja, amarillo y verde de distinta intensidad.

No son fluorescentes si se presentan mineralizados («piqueados») y las escamas de peces en muchos casos muestran estructura estriada.

Los zoorrestos son los componentes de mayores dimensiones (100 a 300 micras) siendo la reflectividad media de su parte oscura 0,09 % (fig. 4). Sólo se han encontrado en niveles lutíticos y margosos del Pliensbachense constituyendo menos del 0,40 % del total de la roca.

II. Grupo de las Fibras

En este trabajo, el término «Fibras» aplicado por García Valles *et al.* (1985) se amplía, clasificándose como tales al conjunto de partículas de forma alargada, con bordes y límites poco netos y sin espesor constante.

Tienen carácter laminar y estructura fibrosa en sección perpendicular y se encuentran interestratificadas con la materia mineral y órgano-mineral. En sección paralela se ven como un cemento entre las partículas minerales que engloban.

En luz blanca pueden ser transparentes o bien coloreadas en marrón o negro.

En fluorescencia varían de no fluorescentes a presentar colores naranja, amarillo limón o naranja, no homogéneo dependiendo la intensidad del color del grado de empaquetamiento de las mismas. Se encuentran en niveles margosos (Pliensbachense) siendo muy abundantes en los bituminosos (hasta un 18 % del total de la roca). En calizas son excepcionales.

Las fibras proceden, probablemente, de algas y se han dividido en:

— **Fibras No Fluorescentes.** Su reflectividad media es de 0,11 % (fig. 4). Presentan frecuentes inclusiones minerales pudiendo encontrarse parcialmente mineralizadas («piqueadas»).

Son las más delgadas y su longitud oscila entre 40 y 160 micras. Ocasionalmente, pueden mostrar vestigios de fluorescencia.

Estos elementos pueden corresponder a la deno-

minada Bituminita I definida por Teichmuller (1974) y a las láminas rojo-negras de Alpern *et al.* (1978).

— **Fibras Fluorescentes.** Se subdividen en:

Fibras Transparentes en luz blanca. En fluorescencia se ven compuestas por delgados y finos filamentos anastomosados de gran desarrollo (longitud superior a 100 micras y espesor de 30-40 micras). Son escasas.

Fibras Mixtas. Se componen de las dos anteriores siendo parcialmente visibles. Tienen espesor inferior a 20 micras y su longitud supera las 190 micras.

III. Grupo de la Liptinita

Es un grupo amplio en el que se diferencia la liptinita de origen terrestre y la acuática.

Liptinita de origen terrestre. En luz blanca muestra color marrón más o menos rojizo y reflejos internos rojos. Generalmente, presentan fuerte relieve debido a su elasticidad. Su fluorescencia es poco intensa.

1. **Resinita.** Se presenta muy escasa, con morfologías variadas y sin estructura. Su fluorescencia va del naranja oscuro al marrón rojo homogéneo.

Normalmente su tamaño es inferior a 60 micras. La reflectividad es menor de 0,5 %. Se encuentra sólo en niveles lutíticos y margosos.

2. **Microesporas.** Tienen dimensiones inferiores a 30 micras, son alargadas en sección perpendicular a la estratificación y circulares en sección paralela.

Frecuentemente están piritizadas y la reflectividad media es de 0,09 %.

En fluorescencia aparecen como cuerpos con intina marrón-rojiza y exina amarilla y amarilla naranja. Son frecuentes en los niveles margosos y pueden conservarse en las calizas.

3. **Liptodetrinita.** Tiene dimensiones inferiores a 30 micras y son restos de componentes de este grupo. Su fluorescencia es naranja marrón.

Liptinita de origen acuático. Está constituida por la Alginita y es el conjunto de componentes figurados más abundante y de fluorescencia más intensa, con colores que varían del amarillo verde al amarillo limón y naranja.

En luz blanca son elementos transparentes pudiendo aparecer, ocasionalmente, mineralizados o con tonos marrones. Se encuentran en cantidades que oscilan entre el 8 y el 17 % del total de la roca.

Por sus dimensiones se han diferenciado las Macroalgas y las Microalgas.

1. Macroalgas

Son estructuras netas, alargadas en sección perpendicular a la estratificación que se disponen paralelas a la microlaminación.

Sus dimensiones son superiores a 30 micras pudiendo alcanzar en algún caso las 300 micras. El espesor es variable siendo máximo en algunas Tasmánicas. Aparecen en las facies lutíticas y margosas siendo escasas en las facies carbonatadas.

En función de sus características y morfología se han diferenciado:

— *Tasmánicas.* Son algas unicelulares de pared gruesa cuyos canalículos radiales se encuentran frecuentemente silicificados.

— *Algas Filamentosas.* Constituidas por uno o varios filamentos anastomosados pueden aparecer incorporadas a las fibras. Son frecuentes.

— *Algas tipo Leiosferas.* Son alargadas, sin estructura interna y tienen los extremos adelgazados. Son escasas pero aparecen asociadas a niveles con alto contenido en MOD.

— *Macroalgas Indeterminadas.* Comprenden:

- Algas exclusivas de calizas. Son masas de forma irregular, globosa y sin estructura interna.

- Algas con morfología alargada de extremos redondeados y también, sin estructura interna. Su fluorescencia es amarillo verde homogéneo.

2. Microalgas

Son un conjunto abundante en facies lutíticas y margosas y menos profuso en niveles calcáreos.

Abarca a las algas inferiores a 30 micras y espesores variables pero normalmente alrededor de 3 micras. Se han diferenciado:

— *Laminitas.* Son las más abundantes. Tienen forma de láminas y pueden encontrarse en las fibras transparentes.

— *Nostocopsis.* Ovaladas en sección perpendicular no presentan estructura interna y se encuentran dispersas.

— *Estructuras onduladas.* Son escasas, con límites y bordes netos pero sin estructura interna.

— *Algas con morfología esférica.* Presentan forma circular en ambas secciones y al igual que las anteriores no tienen estructura interna.

— *Algas con forma de huso.* Ovaladas o con forma de huso en sección longitudinal, muestran un reticulado interno en sección paralela. Son muy escasas.

— *Dinoflagelados/Acritarcos.* Se han identificado dos variedades, aquella que presenta estructura interna reticulada con flagelos y fluorescencia amarillo verde y la variedad sin flagelos, de estructura poco definida y con coloración amarillo naranja. Ambas variedades son escasas pero repartidas a lo largo de toda la serie estratigráfica y pueden estar piritizadas.

— *Liptodetrinita.* Al derivar de fragmentos de algas presenta las características propias de este tipo

de liptinita. Es frecuente y predomina en las facies lutíticas con altos porcentajes en alginita.

IV. Grupo de la Huminita

Son componentes que aparecen mal definidos y conservados, minoritarios e inferiores a 100 micras (50 micras en la mayoría de los casos).

En luz blanca muestran color gris y pueden estar mineralizados («piqueteados»).

La reflectividad de las humocolinitas es de 0,39 % y se ha elegido esta población para evaluar el rango de la MOD en esta serie (fig. 4). Existe humotelinita de igual reflectividad pero es mucho más escasa.

Este grupo no presenta fluorescencia aunque ocasionalmente se ha observado una cierta coloración marrón oscura muy poco intensa.

Es exclusivo de las facies lutíticas del Pliensbachense.

V. Grupo de la Inertinita

Sus dimensiones siempre son menores de 100 micras y en el caso de la Inertodetrinita inferior a 30 micras.

Se han diferenciado:

— *Semifusinitas*. Es el componente de la Inertinita de menor reflectividad, con un valor medio de 0,77 %.

— *Fusinitas e Inertinitas indiferenciadas*. Su reflectividad es siempre superior a 1,0 %. Es más abundante que la Semifusinita.

— *Inertodetrinita*. Es poco abundante.

VI. Grupo de los Componentes Arrastrados

Comprende a todas aquellas partículas de naturaleza diversa que han sido arrastradas de sedimentos que han sufrido una historia geológica previa antes de incorporarse a las rocas que se estudian.

Se presentan con contornos redondeados y escasamente angulosos, irregulares, sin estructura y con dimensiones inferiores a 100 micras. Su reflectividad media es 0,66 % (fig. 4). Pueden estar mineralizados y no presentan fluorescencia.

La distinción de la Semifusinita de igual reflectividad se basa en criterios de estructura interna y relieve.

Este grupo es frecuente en el Pliensbachense y es caso en el Sinemuriense.

VII. Grupo de los Componentes «Piqueteados»

Los elementos de este grupo, poco abundantes, tienen la característica común de presentar sobre su

superficie un punteado muy fino que les confiere un aspecto peculiar.

El origen de este grupo es múltiple por lo que sus características en luz blanca como relieve, tamaño e intervalo de reflectividad son muy variadas y el criterio de identificación de los diferentes elementos muy impreciso. No presentan fluorescencia.

Su reflectividad media es de 0,43 % (fig. 4). Las partículas de menor reflectividad («piqueteadas» oscuras) pueden provenir de zoorrestos y huminita y las de mayor reflectividad («piqueteadas» claras) de menor tamaño, pueden provenir de la parte clara de los zoorrestos o de la huminita si bien su origen es altamente dudoso.

Este conjunto es casi exclusivo del Pliensbachense.

VIII. Componentes No Figurados. Se han diferenciado:

— *Matriz Organo-mineral*. Constituye la matriz de los niveles bituminosos representando hasta un 20 % del total de la roca. Está formada por cuerpos orgánicos muy mineralizados o por asociaciones órgano-minerales.

Su intensidad de fluorescencia es variable pero siempre menor que la de los componentes figurados fluorescentes y su color pardo verdoso o pardo amarillento.

— *Materia orgánica difusa*. Se observó fundamentalmente en los niveles calcáreos en forma de agregados granulares, zonaciones en los cristales de carbonato, en el interior de microfósiles o en sus caparzones.

Su color en fluorescencia es amarillo contrastando con el fondo mineral más oscuro.

Es probable su existencia en los niveles margosos superiores de la serie, incluida en la matriz órgano-mineral o enmascarada por los componentes de fluorescencia más intensa.

IX. Otros Componentes

Este grupo está constituido por elementos que no es posible introducir en ninguno de los apartados anteriores.

Son componentes de morfología variada u oval, menores de 150 micras, muy escasos, de origen indeterminado o difícil de establecer, sin estructura interna, a veces lisos y con algo de relieve. En luz blanca aparecen mineralizados o semitransparentes y su fluorescencia, poco intensa, es de color pardo marrón anaranjada.

Algunos tienen hasta 0,21 % de reflectividad media.

Interpretación de resultados del análisis microscópico

A. Contenido Orgánico

El contenido orgánico en esta serie es bastante elevado pero su concentración y distribución a lo largo de la misma es variable. La MOD se acumula en los niveles lutíticos y margosos del Pliensbachiense. La repartición cualitativa por grupos está en la figura 2b.

El tipo de materia orgánica es mixto con una población mayoritaria acuática, derivada del zooplankton y fitoplancton de carácter autóctono y cantidades menores de MOD de origen terrestre.

Sinemuriense

El contenido orgánico de este piso es escaso pero existe diferencia entre el contenido y tipo de MOD de los niveles de calizas y los de margas.

Los niveles de calizas al originarse en condiciones más oxidantes y de mayor energía no conservan la MOD quedando solamente escasos elementos orgánicos resistentes y de reducidas dimensiones.

Se han identificado microesporas, muy escasas, y más frecuentemente inertinita. De la MOD de origen acuático se han observado Macroalgas propias de calizas, Microalgas esféricas y Materia orgánica difusa.

El contenido orgánico de los niveles margosos originados en condiciones reductoras y de menor energía, es mucho mayor.

Se identificaron la Huminita con Humocolinita muy escasa y de reducidas dimensiones lo que ha impedido medir su reflectividad y alguna Humotelinita.

Por ello, el rango en este piso es difícil de establecer y sólo es posible una aproximación al mismo por fluorescencia cuando existen componentes del Grupo Liptinita.

La Inertinita es el conjunto más frecuente en estos materiales predominando la Fusinita.

Los Componentes Arrastrados son escasos.

De la MOD de origen acuático se encontró alguna Fibra, corta y aislada, Macroalgas (alguna Filamentosa y las exclusivas de calizas), Microalgas (Laminitas, Nostocopsis escasos, Algas esféricas y Dinoflagelados/Acritarcos) y Liptodetrinita derivada de algas.

Se identificó además, la Materia órgano-mineral y la Materia orgánica difusa.

El histograma de reflectividad de las diferentes poblaciones del Sinemuriense, obtenido por suma de 15 muestras, indica que se conservan componentes de origen terrestre de reflectividad elevada y superior a 0,5 % (fig. 4).

Pliensbachiense

Aún con mayor contenido orgánico que el Sinemuriense también presenta diferencias en concentración orgánica entre los niveles de calizas, margas y lutitas calcáreas por lo anteriormente señalado.

Los niveles de calizas tienen poca MOD. La de origen terrestre corresponde al tipo Inertinita y Liptinita (muy escasa). Las Microalgas son escasas también, pero es posible encontrar casi todas sus variedades. Con carácter muy disperso se observaron Macroalgas.

No se han identificado zooreestos en las calizas del Pliensbachiense. Ello parece indicar que éste puede ser el medio en el que viven produciéndose su muerte en ambientes menos oxigenados. Una destrucción por oxidación no sería probable pues su composición es en parte fosfatada.

En los niveles margosos y lutíticos se han encontrado todos los grupos de MOD en concentraciones elevadas.

Se han identificado los Zooreestos, las tres variedades de Fibras, Grupo de la Liptinita (terrestre y acuática), Grupos de la Huminita, Inertinita, Componentes Piqueteados, Arrastrados y Componentes No Figurados.

En los materiales lutítico-margosos se encuentran las poblaciones más lábiles y de menor reflectividad como se observa en el histograma total que, aunque sólo es de 9 muestras, tiene más partículas medidas que en el Sinemuriense (fig. 4).

El contenido orgánico alto permite considerar a estos niveles como rocas bituminosas capaces de generar aceite por pirólisis.

Según la clasificación de Cook *et al.* (1981) pueden englobarse en el término de pizarras bituminosas mixtas (Mixed Oil Shales), con materia orgánica mixta (acuática y terrestre), originadas en medio marino (presencia de algas Tasmanáceas y Dinoflagelados/Acritarcos) bajo condiciones reductoras (frecuente la pirita asociada a la materia orgánica), anóxicas, de baja energía (tamaño de la MOD inferior a 100 micras, presencia de sedimentos laminados y de grano muy fino) e inmaduras (reflectividad de la huminita inferior a 0,4 %).

Estos niveles bituminosos son muy escasos y aparecen como alternancias con las calizas en la parte alta de la serie de la Playa de Peñarrubia (17-20 m).

B. El Rango

La determinación del grado de evolución de la MOD de esta serie se ha realizado teniendo en cuenta los datos de reflectividad media de la huminita y los colores de fluorescencia de los componentes figurados y no figurados.

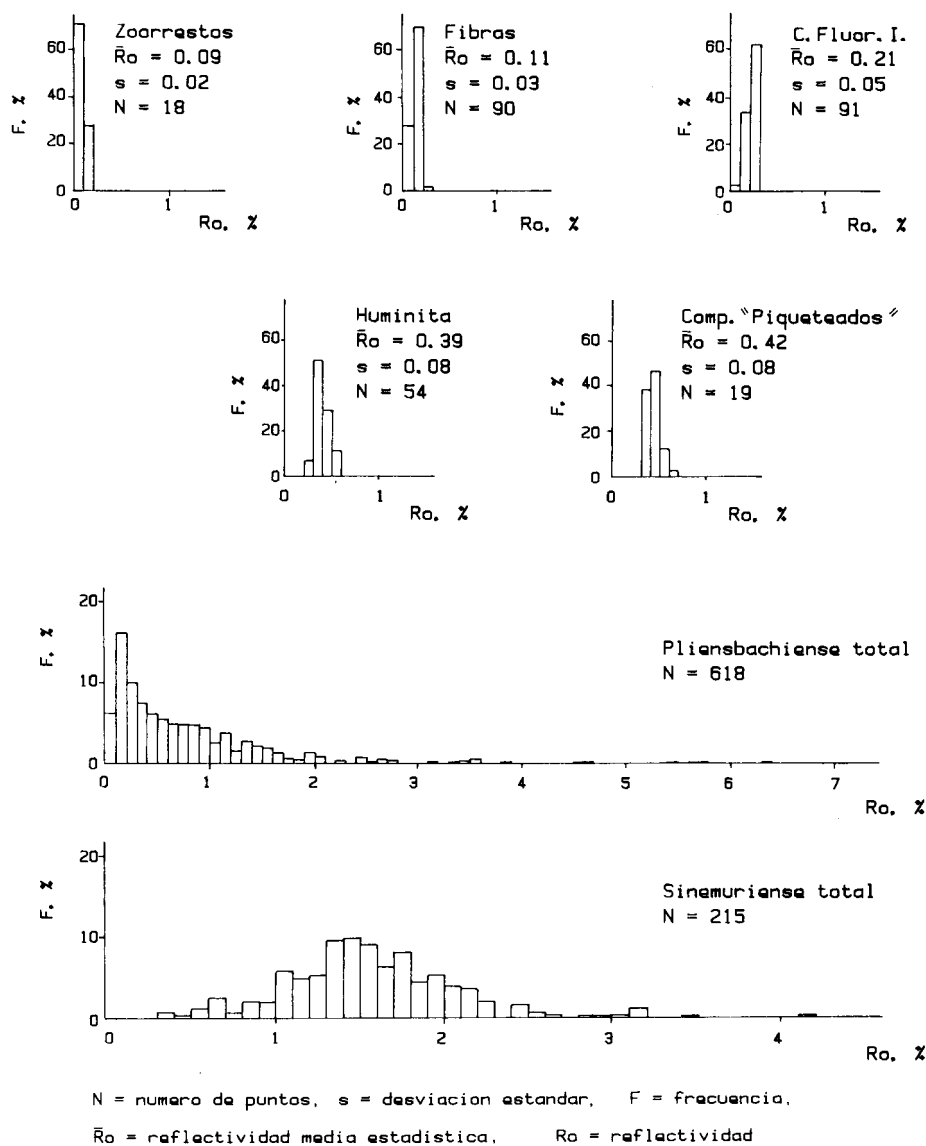


Fig. 4.—Histogramas de reflectividad de los diferentes componentes e histogramas totales de reflectividad para el Pliensbachiense y Sinemuriense. (C. Flúor. I.=Cuerpos fluorescentes indeterminados).

La reflectividad media de la huminita ha dado un valor de 0,39 % que corresponde a un rango equivalente al de lignitos.

Es, por lo tanto, materia orgánica totalmente inmadura. El rango ha sido confirmado con los análisis en fluorescencia. Los componentes figurados fluorescentes presentan en su mayoría colores preferentemente amarillos y amarillo verde muy intensos. Los menos intensos y más anaranjados se encuentran en la liptinita de origen terrestre y en los zoorrestos. La matriz órgano mineral presenta colores pardo verdes y pardo amarillos y la materia orgánica difusa en las calizas es de color amarillo intenso.

Interpretación de resultados de las pirólisis

Como complemento al estudio microscópico se han realizado ensayos de pirólisis para la determinación del potencial petrolígeno, tipo de kerógeno y grado de madurez del mismo.

Para tener más cantidad de muestra en los ensayos de pirólisis se reunieron como una muestra única la 21266 y la 21267 (21266/7) y la 21268 y la 21269 (21268/9) que son muy semejantes. El Rock-Eval se ha utilizado solamente para estas dos muestras compuestas.

Por el método Gray-King modificado se han piro-

lizado un total de 17 muestras correspondientes a las litologías más margosas habiendo generado aceite 7 muestras del Pliensbachiense (tabla 3).

Los rendimientos en aceite de estas muestras son muy variables y oscilan entre los 15,0 kg/t y los 38,7 kg/t de la parte superior del tramo.

El Sinemuriense no produce aceite ni siquiera en su parte superior más margosa.

Los rendimientos más bajos son los proporcionados por las muestras más carbonatadas mientras que los más altos corresponden a las muestras más lutíticas y con mayor porcentaje en elementos orgánicos sobre todo en componentes del grupo Liptinita y Fibras (tabla 3).

La media del rendimiento en aceite para la Playa de Peñarrubia es de 25,30 kg/t lo que supone un potencial petrolígeno por debajo del límite rentable.

El resto de las muestras han dado resultado nulo, debido a su escaso contenido orgánico.

En la tabla 4 se indican los resultados obtenidos en la pirólisis Rock-Eval de las dos muestras del Pliensbachiense.

Los índices de producción (GPI, OPI) y el Carbo-

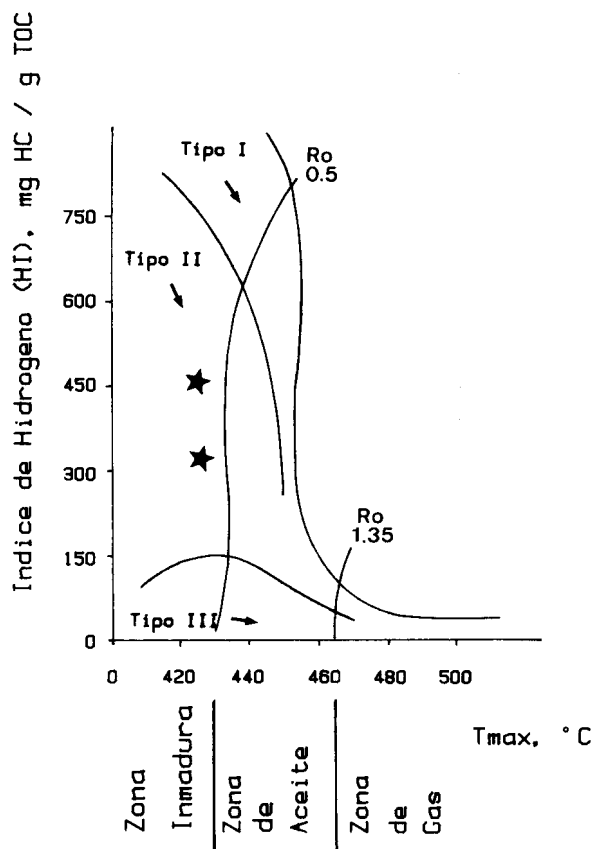


Fig. 5.—Situación de las muestras analizadas por Rock-Eval en el diagrama HI/Tmáx. de Espitalie (1983).
Ro: 0,5 - Ro: 1,35 son líneas de iso-rango.

no Orgánico Total (TOC) no se consideran en este trabajo.

Con los parámetros HI (índice de hidrógeno) y Tmáx. (temperatura máxima) y utilizando el diagrama HI/Tmáx. (Espitalie, 1983) se han representado los dos análisis (fig. 5).

La buena concordancia de estos resultados con los petrográficos es evidente ya que el diagrama indica que las muestras están en la zona de reflectividad inferior a 0,5 % y su materia orgánica corresponde a un kerógeno de tipo II o tipo mixto.

En relación al parámetro S2 que indica la calidad como roca generadora de aceite, los valores de la tabla 4 son claramente superiores al límite de 5 mg/g establecido como límite inferior para las rocas madre.

Para determinar la correlación existente entre los datos obtenidos en la pirólisis y por petrografía se han representado los valores de Tmáx. obtenidos en la pirólisis Rock-Eval y la reflectividad media de la huminita como parámetro de rango microscópico.

El diagrama (fig. 6) muestra que los valores caen dentro del dominio de inmadurez de la banda establecida previamente (Teichmuller *et al.*, 1983) existiendo una buena correlación entre ambos parámetros.

Por ello la Tmáx. puede ser empleada como parámetro de rango indicador del grado de evolución de la materia orgánica.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que mientras la microscopía permite determinar el tipo de MOD contenida en una roca independientemente de su grado evolutivo, el Rock-Eval sólo permite hablar de tipo de kerógeno cuando la Tmáx. es inferior a 460° C. Debido a esto la técnica de pirólisis Rock-Eval no permite precisar para rocas que se encuentran en la fase final de generación de aceite o de gas, el tipo de materia orgánica que genera estos hidrocarburos.

Correlación Contenido Orgánico/Rendimiento en Aceite

El objeto de este tipo de correlación es determinar el tipo de componentes orgánicos que influyen en la cantidad de aceite que se genera en las pirólisis.

El contenido orgánico se ha determinado por análisis maceral en fluorescencia incluyendo la materia orgánica no fluorescente húmica y las asociaciones órgano-minerales hasta un total de 1.500 a 2.000 puntos por muestra (tabla 3).

Se considera que la contribución a la producción de aceite de los zoorrestos y de la materia orgánica de origen terrestre es despreciable por los bajos porcentajes en que aparece.

Por ello, la correlación se ha efectuado para las 7

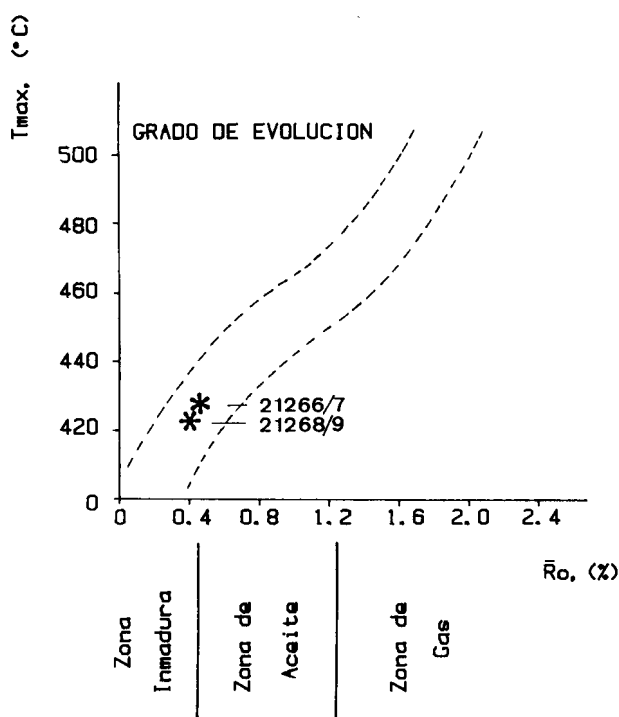


Fig. 6.—Situación de las muestras en la banda de correlación R_o/T_{max} . de Teichmuller *et al.* (1983).

muestras del Pliensbachiense con rendimiento en aceite, entre el contenido orgánico Alginita Total (Macroalgas y Microalgas) más Fibras frente al Rendimiento (fig. 7).

En la figura se observan los resultados, ecuaciones y coeficiente de correlación y se presentan, igualmente, los obtenidos previamente (Hutton, 1985) para las pizarras australianas con contenidos en alginita de

hasta un 50 % en volumen y de rango similar al de la MOD de esta serie. Estos resultados están expresados en litros/tonelada (l/t) por lo que en peso darían ordenadas aún más bajas.

No obstante, los resultados son altamente irregulares debido a un error por exceso en la evaluación de la MOD fluorescente. Este error existe en cualquier análisis maceral cuantitativo por fluorescencia, debido a que éste es un fenómeno que no se limita exclusivamente a la superficie de las preparaciones.

Sería necesario encontrar el factor de corrección de este error que queda representado en el gráfico por valores bajos de la ordenada en el origen.

La ordenada sería entonces mayor e indicaría una contribución al rendimiento en aceite de componentes no incluidos en la correlación y que corresponden a las asociaciones órgano-minerales submicroscópicas de muy difícil evaluación por petrografía (Robert, 1985) y que son capaces de generar aceite en ausencia de Alginita y Fibras.

La cantidad de aceite que pueden producir estas rocas bituminosas depende de la abundancia de componentes figurados fluorescentes pero no exclusivamente de ellos y en el estado actual de metodología, la evaluación del rendimiento en aceite por técnicas microscópicas es sólo aproximada.

Conclusiones

Del estudio petrográfico y de los ensayos de pirólisis de la serie Liásica de la Playa de Peñarrubia se han obtenido las conclusiones siguientes:

La serie es de carácter marino con alto y variado contenido orgánico que se concentra en los niveles lutíticos y margosos de la parte superior de la misma

Tabla 3.—Contenido orgánico, en porcentajes, de las muestras del Pliensbachiense con rendimientos de pirólisis positivos.

N.º Muestra	Rto. Aceite (kg/t)	Alginita total	Fibras	Zoorrestos	Liptinita terrestre	V + I	Asoc. org.-min.	Materia mineral
21290 Lc	28,50	13,67	8,86	0,09	0,38	1,60	10,93	64,47
21289 Lc	38,70	16,05	17,56	0,38	1,41	0,66	13,93	50,05
21288 Lc	23,30	10,75	7,03	0,09	0,55	0,74	18,81	62,00
21270 Mc	29,40	13,16	7,90	0,23	0,53	0,99	13,54	63,65
21271 Lc	15,30	12,04	8,46	0,38	0,60	0,91	11,81	65,78
21269 Lc	22,40	11,80	7,40	0,27	1,15	0,95	23,00	55,43
21267 Lc	19,20	8,67	5,07	0,17	1,40	1,66	15,40	67,62

Lc = lutita calcárea, Mc = margita calcárea, V = vitrinita, I = Inertinita

Tabla 4.—Resultados obtenidos en la pirólisis Rock-Eval OSA de dos de las muestras bituminosas.

N.º muestra	So (Gas) mg/g	S1 (Aceite) mg/g	S2 (Aceite) mg/g	T. max. °C	GPI	OPI	TPI	TOC	HI mg HC/g TOC
21268/9	0,00	0,86	28,45	424	0,00	0,03	0,03	6,16	461
21266/7	0,03	0,48	16,80	426	0,00	0,03	0,03	5,27	318

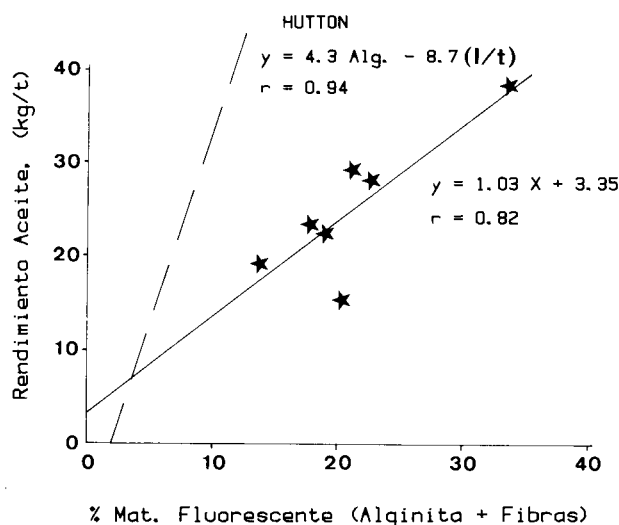


Fig. 7.—Correlación entre la suma «Alginita + Fibras» y los rendimientos en aceite por pirólisis.

(Pliensbachiense) mientras que la inferior, más caliza, contiene muchos menos elementos orgánicos.

La clasificación de la materia orgánica ha permitido una división en 9 grupos de los que tres de ellos (Huminita, Liptinita e Inertinita) son clásicos y el resto están determinados, fundamentalmente, por fluorescencia y corresponden en su mayoría a la MOD originada por algas.

El grupo huminita ($R_o = 0,39\%$) es minoritario por lo que la determinación del rango se ha efectuado conjuntamente con la fluorescencia de los componentes figurados fluorescentes y no fluorescentes. La materia orgánica es inmadura con un grado de evolución equivalente al de los lignitos.

El carácter inmaduro queda reflejado y confirmado por los valores de $T_{máx.}$ menores de 430°C de la pirólisis Rock-Eval.

Los análisis petrográficos y la pirólisis Rock-Eval muestran que la materia orgánica de esta serie corresponde a un kerógeno de tipo II constituido por MOD mixta con predominio del material autóctono proveniente de algas.

Los rendimientos en aceite y los valores de S2 ($>5\text{ mg/g}$) del Rock-Eval permiten establecer que se trata de rocas bituminosas de rendimiento medio.

El aceite se genera por transformación del material más hidrogenado y a partir de las asociaciones organo-minerales submicroscópicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido desarrollado en el Laboratorio de Petrografía del Instituto Nacional del Carbón de Oviedo (CSIC).

Expresamos nuestros agradecimientos a D. José Luis Suárez, a D. José Manuel Fernández y a D. Félix Díaz por su colaboración en la recogida y preparación de muestras; a D. Javier Fañanás de

la Facultad de Ciencias Químicas de Oviedo, a D. José Félix Martínez y a D. José Zato de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid por la realización de parte de los Ensayos de Pirólisis.

Referencias

- Alpern, B. et Cheymol, D. (1978). Réflectance et fluorescence des organoclastes du Toarcien du Bassin de Paris en fonction de la profondeur et de la température. *Rev. Inst. Français Pétrole*, 33, 515-535.
- Breton, R.; Clarac, E.; Combaz, E.; Espitalie, J.; Goni, J.; Madec, M.; Megnien, C.; et Vergeron, M. de (1978). Les schistes bitumineux Français. *Ann. des Mines*, 184, 97-113.
- Cook, A. C.; Hutton, A. C. and Sherwood, N. R. (1981). Classification of oil shales. *Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. El-Aquitaine*, 5/2, 353-381, AGSO. ICCP.
- Espitalie, J. (1983). Source-rock characterization by pyrolysis. *Organic Geochem. applied to oil exploration*. 24 págs. Rueil-Malmaison, France.
- García Vallés, M.; González Prado, J. J. y Permanyer, A. (1985). Caracterización petrográfica de la materia orgánica en la Formación Armàncies (Eoceno), Prepirineo Catalán. *Rev. Inv. Geol.*, 41, 23-39.
- Hutton, A. C. (1985). Determination of shale oil yields by petrographic analysis. *Fuel*, 64, 1058-1061.
- ICCP (1971). *International handbook for coal petrography*. 2.º Ed. CNRS. París.
- ICCP (1975). *International handbook for coal petrography*. 2.º Ed. CNRS. París.
- IGME (1973). Mapa Geológico de España. Hoja n.º 14 (13-3), (Gijón). Escala 1/50000. Segunda serie. 1.º Ed. Serv. de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía.
- Robert, P. (1985). Histoire géothermique et diagénese organique. *Bull. Centre Rech. Explor. —Prod. Elf—Aquitaine*, Mém. 8, 345 págs.
- Suárez Ruiz, I. (1988). *Caracterización, clasificación y estudio de la evolución de la materia orgánica dispersa (MOD) en el Jurásico de Asturias y Cantabria*. Tesis Doctoral. Univ. Oviedo. Tomo I y II.
- Suárez Vega, L. C. (1974). *Estratigrafía del Jurásico en Asturias*. Tomos I y II, 369 págs. Publ. del CSIC, Madrid.
- Teichmuller, M. (1974a). Nouveaux macéraux du groupe des liptinites et genèse de la micrinite. *Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen*, 24, 37-64.
- Teichmuller, M. (1974b). Formation et transformation des matières bitumineuses dans les charbons en relation avec la genèse et l'évolution des hydrocarbures. *Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen*, 24, 65-112.
- Teichmuller, M. and Ottenjann, K. (1977). Liptinite und Lipoide Stoffe in einen Erdolmuttergestein. *Erdöl u. Kohle*, 30, 9, 387-398.
- Teichmuller, M. and Durand, B. (1983). Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *Internat. J. Coal Geology*, 2, 197-231.
- Valenzuela, M.; García-Ramos, J. C. and Suárez de Centi, C. (1986). The Jurassic sedimentation in Asturias (N. Spain). *Trabajos de Geología. Univ. Oviedo*, 16, 121-132.

Recibido el 1 de septiembre de 1988
Aceptado el 16 de marzo de 1990