

TESIS DOCTORAL

**Sedimentación de los Eventos Oceánicos Anóxicos 1a y 1b del
Cretácico en el Grupo Cogollo de la cuenca de Maracaibo:
determinación del potencial como rocas madre**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al título de Doctor en
Ciencias Geológicas por el MSc
José Alejandro Méndez Dot

Caracas, Septiembre de 2017

TESIS DOCTORAL

**Sedimentación de los Eventos Oceánicos Anóxicos 1a y 1b del
Cretácico en el Grupo Cogollo de la cuenca de Maracaibo:
determinación del potencial como rocas madre**

TUTOR ACADÉMICO:
Dr. Ramón S. Sifontes

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al título de Doctor en
Ciencias Geológicas por el MSc
José Alejandro Méndez Dot

Caracas, Septiembre de 2017

**© Méndez Dot José Alejandro
Hecho el depósito de Ley
Depósito Legal DC2017002469**



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



Comisión de Estudios
de Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, Dra. Olga Rey y Dra. Patricia Lugo miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería; Dr. Redescal Uzcátegui y el Dr. José Baena jurados designados por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, Dr. Germán Velásquez jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería, quien hizo acto de presencia de manera virtual, empleando para ello una aplicación denominada ZOOM de la Internet, en sustitución del Tutor Académico y Coordinador del Jurado, Dr. Ramón S. Sifontes, quien no pudo asistir al acto por presentar problemas de salud, y el Dr. Wilmer Malpica, designado por el Consejo de Facultad como Coordinador del Jurado; para examinar la Tesis Doctoral presentada por: **JOSE ALEJANDRO MENDEZ DOT**, C.I.V-14.890.232, bajo el título "**SEDIMENTACION DE LOS EVENTOS OCEANICOS ANOXICOS 1A Y 1B DEL CRETACICO EN LA CUENCA DE MARACAIBO: DETERMINACION DEL POTENCIAL COMO ROCAS MADRE**", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **Doctor en Ciencias Geológicas**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 22 de Septiembre de 2017 a las 10:30 am, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la oficinas del Postgrado de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V, ubicadas en el primer piso del edificio de Física de la referida Facultad, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual contestó a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa del trabajo, los miembros del Jurado procedimos a deliberar en privado para formular un juicio sobre la Tesis en cuestión y su defensa oral, emitiendo el presente veredicto de **APROBADO**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por el autor, que cumple con los requisitos de forma y fondo, haciendo especial mención de sus aportes originales con relación al estudio de los eventos anóxicos en el intervalo Aptiense-Albiense en Venezuela y a nivel mundial.

Handwritten signatures and initials:
JSA
JSA
W. Malpica
R. Sifontes
R. Sifontes

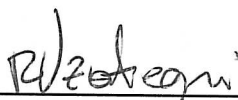
En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 22 días del mes de Septiembre del año 2017, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado



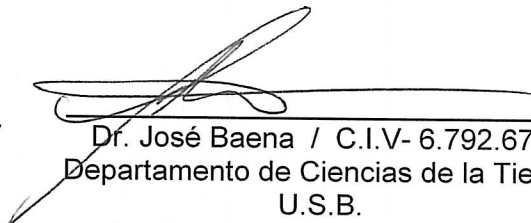
Dra. Olga Rey / C.I.V-4.884.307
Departamento de Geología, U.C.V.
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dra. Patricia Lugo / C.I.V- 7.424.788
Instituto de Ciencias de la Tierra, U.C.V.
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad

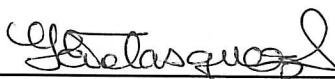


Dr. Redescal Uzcátegui / C.I.V- 9.120.407
Departamento de Ciencias de la Tierra,
U.S.B.
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado

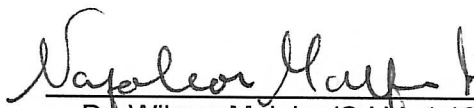


Dr. José Baena / C.I.V- 6.792.679
Departamento de Ciencias de la Tierra,
U.S.B.

Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dr. Germán Velásquez / C.I.V 14.425.650
Instituto de Ciencias de la Tierra, U.C.V
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dr. Wilmer Málpica/C.I.V 4.128.365
Director de la Comisión de Estudio de Postgrado F.I.
Coordinador del Jurado

WM/ elaborado el día 22/09/17.

Méndez, José

Sedimentación de los Eventos Oceánicos Anóxicos 1a y 1b del Cretácico en el Grupo Cogollo de la cuenca de Maracaibo: determinación del potencial como rocas madre

Tutor Académico: Dr. Ramón S. Sifontes

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería

Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Año 2017, 229 p.

Palabras clave: mar epicontinental, anoxia-euxinia, zona fótica, bacterias, organismos procariotas, secciones expandidas, rocas madre efectivas

Resumen

Dentro de la secuencia de rocas carbonáticas que se corresponde con la sedimentación de plataforma somera del Grupo Cogollo en la cuenca de Maracaibo, se encuentran varios intervalos de roca con alto contenido de materia orgánica, los cuales fueron estudiados a partir de evidencias sedimentológicas, estratigráficas y geoquímicas y con el apoyo de registros eléctricos, en 5 núcleos correspondientes a 5 pozos dentro de dicha cuenca y ubicados tanto en el área occidental del lago de Maracaibo como al oeste del mismo. La cronoestratigrafía y geocronología de estos intervalos con alto contenido (%) de COT indican que éstos se corresponden con los Eventos Oceánicos Anóxicos (EOAs) 1a (~ 120 Ma) del Aptiense Temprano, representado por el Miembro Machiques, y 1b (~ 114-109 Ma) del Aptiense Tardío-Albiense Temprano, representado por un conjunto de entre dos y tres intervalos con alto contenido de materia orgánica y ubicados entre la parte superior del Miembro Piché y la base y parte inferior de la Formación Lisure, los cuales se corresponden con los distintos sub-eventos del EOA 1b.

La cronoestratigrafía y geocronología de estos intervalos bituminosos dentro del Grupo Cogollo permite su correlación con respecto a secciones equivalentes en otras localidades geográficas y demuestra que la cuenca de Maracaibo puede ser usada como sección de referencia para el estudio de los EOAs 1a y 1b. Estas secciones condensadas de color gris oscuro a negro y con un alto grado de laminación, son suprayacidas e infrayacidas por litofacies calcáreas de ambientes someros y oxigenados y están conformadas por una interdigitación de calizas y lutitas, caracterizadas por un alto contenido de carbono orgánico total (COT), por la presencia de foraminíferos planctónicos y por la aparición ocasional de bioclastos carbonáticos típicos de aguas marinas someras, rasgos que indican una expansión de la zona de mínimo oxígeno hacia profundidades someras dentro de la zona fótica. La alta variabilidad en los contenidos (%) de COT y CO_3^{2-} , y en la calidad de la materia orgánica, refleja las variaciones en las condiciones redox en la columna de agua y en la interface agua-sedimento. Dichas variaciones en las condiciones del ambiente de sedimentación estuvieron ligadas a la superimposición de fenómenos paleo-climáticos que controlaron las variaciones en la intensidad del ciclo hidrológico y por ende en el influjo de aguas meteóricas, nutrientes, sedimentos siliciclásticos, la precipitación carbonato y la productividad primaria. Los eventos transgresivos sobre la plataforma producto del emplazamiento de Grandes Provincias Ígneas y las severas perturbaciones en los ambientes marinos ligadas a dichos eventos de vulcanismo submarino, ocasionaron la sedimentación, dentro de un mar epicontinental en paleo-latitudes tropicales, de estas secciones de rocas con alto contenido de materia orgánica y con una extensión lateral regional. El espesor anómalo de estos intervalos de roca con alto contenido (%) de COT con respecto a la mayoría de sus secciones equivalentes en diversas localidades

geográficas alrededor del mundo, indica una alta tasa tanto de sedimentación y subsidencia como de preservación y soterramiento de la materia orgánica en el ambiente de plataforma somera, lo cual propició la sedimentación de dichas secciones expandidas.

Las muestras estudiadas indican que existe una relación entre el aumento en el contenido (%) de COT y los valores de Índice de Hidrógeno, tendencia acompañada por una disminución en el contenido (%) de CO_3^{2-} , en ocasiones leve y en otras muy drástica, lo cual refleja la alta variabilidad en las condiciones paleo-ambientales del ambiente de sedimentación. Estas tendencias indican una intensificación del ciclo hidrológico durante intervalos de clima cálido-húmedo, generando un aumento en la estratificación de las aguas marinas superficiales debido al influjo de agua meteórica, acompañada por una alta disponibilidad de nutrientes e influjo de sedimentos siliciclásticos, propiciando tanto el aumento de la productividad de materia orgánica marina originada principalmente por bacterias y diversos organismos procariotas y en menor proporción la originada por algas marinas eucariotas, como la somerización del quimioclineo y el desarrollo de anoxia-euxinia dentro de la zona fótica, mientras que los intervalos de clima cálido-seco favorecieron el aumento en la precipitación de carbonato. La naturaleza somera del ambiente de sedimentación propició la conjunción de diversos procesos de mineralización singenética y de diagénesis temprana, como la precipitación de pirita, carbonato bacterial, fluorapatito y diversos procesos de dolomitización y silicificación.

Los parámetros de madurez y generación de hidrocarburos determinados indican que los intervalos de roca ricos en COT dentro del Grupo Cogollo presentan una madurez que abarca un rango comprendido entre la ventana temprana y el pico de generación de crudo. Por lo tanto, de acuerdo a la cercanía estratigráfica, éstos deben ser considerados como las rocas madre efectivas y generadoras del crudo almacenado en las litofacies carbonáticas porosas adyacentes dentro del Miembro Piché de la Formación Apón. Bajo el mismo enfoque, la cercanía estratigráfica entre los intervalos de rocas porosas dentro de la Formación Maraca y la roca madre correspondiente a la base y parte inferior de la formación La Luna inmediatamente suprayacente, indica distancias cortas de migración de los hidrocarburos.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer profundamente a mi madre Liliane, por su apoyo incondicional durante momentos tan duros vividos en nuestro país.

A mi padre, el Dr. José Méndez Baamonde, por ser mi mentor durante toda mi carrera académica, en las áreas de la geología, sedimentación y estratigrafía.

A mi hermano Gerardo por su apoyo tecnológico en la realización y modificación de las figuras presentadas en este trabajo.

A mi tutor académico, el Dr. Ramón Serafín Sifontes, por todas sus enseñanzas en las áreas de la geología y geoquímica.

A la Dra. Patricia Lugo, por su amistad y por su invaluable aporte y asesoramiento en la realización de este trabajo.

Al Dr. Marvin Baquero, por su amistad y por incluir las muestras correspondientes a los núcleos Z26D-2, ALPUF-6 y TOTUMO-3 en el proyecto 10-201.A/BH-46348 financiado por PDVSA-EXPLORACIÓN, las cuales fueron analizadas en Laboratorios Wetherford.

A la MSc. María de Salazar, exgerente de PDVSA-EXPLORACIÓN, por avalar la realización de dicho proyecto.

A PDVSA-INTEVEP, por realizar los análisis en las muestras correspondientes a los núcleos UD-171 y SOL-6.

Al Dr. Wilmer Malpica, por haber sido el coordinador de la defensa doctoral de mi Trabajo Especial de Grado, la cual no habría podido darse sin su eficiencia.

A la Dra. Olga Rey, por su valiosa asesoría durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Daniel Petrash, por su amistad y por su gran contribución durante numerosas charlas técnicas que me ayudaron a enriquecer este trabajo de investigación.

Al Dr. Luis Fernández, por su apoyo tecnológico el día de la defensa oral de este trabajo, mediante el uso del programa Zoom.

Al Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, U.C.V, por permitirme utilizar el microscopio de luz polarizada marca LEITZ para realizar el estudio petrográfico de secciones delgadas.

Al MSc. David Mendi, por permitirme utilizar el Difractómetro de Rayos X perteneciente a la Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, U.C.V.

Demás colaboradores, colegas y amigos que de una u otra forma aportaron a la realización de este trabajo de investigación.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Resumen	iv
CAPÍTULO	
1 INTRODUCCIÓN	1
<i>Objetivo General</i>	4
<i>Objetivos Específicos</i>	4
<i>Justificación</i>	4
<i>Trabajos previos más relevantes sobre el Grupo Cogollo y los EOAs en Venezuela</i>	5
2 GEOLOGÍA REGIONAL. CUENCA DE MARACAIBO	10
<i>Ambientes y facies de carbonatos del Cretácico inferior en la cuenca de Maracaibo</i>	10
<i>Espesores del Grupo Cogollo a escala regional</i>	13
<i>Estratigrafía del Grupo Cogollo</i>	14
<i>Formación Apón</i>	14
<i>Miembro Tibú</i>	15
<i>Miembro Machiques</i>	16
<i>Miembro Piché</i>	16
<i>Formación Lisure</i>	17
<i>Formación Maraca</i>	18
<i>Formación La Luna</i>	18
3 MARCO TEÓRICO	21
	22
<i>CRETÁCICO MEDIO Y EVENTOS OCEÁNICOS ANÓXICOS A ESCALA GLOBAL</i>	
<i>Eventos Oceánicos Anóxicos (EOAs)</i>	23
<i>Geocronología de EOAs</i>	26
<i>LUTITAS NEGRAS Y ROCAS MADRE</i>	31
<i>Rocas madre efectivas</i>	31
<i>Incorporación del azufre (S) a la materia orgánica</i>	33
<i>Biomarcadores</i>	34
<i>Estereoquímica de biomarcadores</i>	35
<i>Transformación de los biomarcadores durante la maduración del querógeno</i>	
<i>ANOXIA DENTRO DE LA ZONA FÓTICA</i>	36
<i>Ciclo del fósforo de acuerdo a su solubilidad reductiva</i>	40
<i>Ciclo del nitrógeno en ambientes marinos someros</i>	41
<i>Relación entre los ciclos del fósforo y nitrógeno en el aumento de la productividad primaria</i>	42

PALEO-CLIMATOLOGÍA Y SU INFLUENCIA EN LA SEDIMENTACIÓN DE LOS EOAs	44
<i>Ciclos de Milankovitch y su relación con los EOAs</i>	44
<i>Sedimentación de lutitas negras de acuerdo al tipo de cuenca durante el Cretácico medio</i>	45
<i>Crisis de biocalcificación en ambientes marinos durante los EOAs del Cretácico medio</i>	46
<i>Zonación paleo-climática y paleo-latitudinal y su influencia sobre la sedimentación de los EOAs</i>	48
4 METODOLOGÍA	50
<i>Muestreo de las lutitas negras</i>	50
<i>Perfil de rayos gamma</i>	51
<i>Petrografía</i>	51
<i>Difracción de Rayos X</i>	51
<i>Clasificación de rocas carbonáticas de Dunham (1962)</i>	52
<i>Clasificación de rocas compuestas por mezcla de sedimentos carbonáticos y siliciclásticos</i>	52
<i>Pirólisis Rock-Eval 6</i>	53
<i>Determinación del contenido (%) de CO₃²⁻</i>	54
<i>Petrografía Orgánica</i>	55
<i>Extracción Soxhlet</i>	57
<i>Correlación entre los distintos parámetros de madurez y generación</i>	58
<i>Análisis de biomarcadores mediante Cromatografía de Gas por Espectrometría de Masa</i>	59
<i>Gráficos de dispersión y Coeficiente de Correlación de Pearson</i>	59
5 MICROFACIES Y PROCESOS DE MINERALIZACIÓN AUTIGÉNICA	60
<i>Microfacies</i>	60
<i>Procesos de Mineralización Autigénica</i>	67
<i>Microfacies y procesos de mineralización autigénica. Análisis de resultados y discusión</i>	72
6 PIRÓLISIS ROCK-EVAL 6 Y CONTENIDO DE CARBONATO	76
<i>Núcleo TOTUMO-3</i>	76
<i>Núcleo ALPUF-6</i>	86
<i>Núcleo Z26D-2</i>	93
<i>Núcleo UD-171</i>	104
<i>Núcleo SOL-6</i>	107
7 PETROGRAFÍA ORGÁNICA	112
<i>Petrografía Orgánica en roca total</i>	112
<i>Petrografía Orgánica en querógeno aislado</i>	116
<i>Petrografía Orgánica. Análisis de resultados</i>	121

8	CRONOESTRATIGRAFÍA Y GEOCRONOLOGÍA DE LOS LOS EOAs 1A Y 1B EN EL GRUPO COGOLLO	128
	<i>EOA 1a. Miembro Machiques</i>	131
	<i>Parte media-superior del Miembro Piché</i>	132
	<i>EOA 1b. Parte superior del Miembro Piché y base de la Formación Lisure</i>	133
	<i>Foraminíferos planctónicos y los EOAs 1a y 1b en el Grupo Cogollo</i>	137
9	BIOMARCADORES	140
	<i>Biomarcadores Esteranos</i>	140
	<i>Biomarcadores Terpanos</i>	145
	<i>Relaciones entre distintas clases de biomarcadores</i>	152
	<i>Aromáticos</i>	154
	<i>Marcadores aromáticos</i>	157
	<i>Biomarcadores. Discusión</i>	161
10	MODELOS DE SEDIMENTACIÓN DE LOS EOAs 1A Y 1B EN EL GRUPO COGOLLO	163
	<i>EOA 1a. Miembro Machiques</i>	169
	<i>EOA 1b. Parte superior del Miembro Piché y base de la Formación Lisure</i>	174
	<i>Posible influencia de la crisis de biocalcificación durante la sedimentación de los EOAs en el Grupo Cogollo</i>	178
	<i>Fluctuaciones paleo-climáticas y ciclos de dilución</i>	179
	<i>Paleo-profundidades y tipos de lutitas negras transgresivas en el Grupo Cogollo</i>	180
	<i>Sostenimiento de la anoxia por la actividad bacteriana y los ciclos del fósforo y nitrógeno</i>	181
	<i>Sedimentación de la base de la Formación La Luna previo al inicio del EAO 2</i>	184
11	LITOFACIES CALCÁREAS POROSAS DENTRO DEL GRUPO COGOLLO	186
	<i>Litofacies porosas en el Miembro Piché y Formación Maraca</i>	186
	<i>Gravedad API y contenido de H₂S de los crudos almacenados en el Grupo Cogollo</i>	189
12	Conclusiones y Recomendaciones	192
	<i>Conclusiones</i>	192
	<i>Recomendaciones</i>	195
	BIBLIOGRAFÍA	197
	APÉNDICE	215
1		215

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Ubicación geográfica de la cuenca de Maracaibo. Tomado de Méndez-Dot <i>et al.</i> , (2015).	3
Figura 2. Mapa con la ubicación de los pozos dentro de la cuenca de Maracaibo a partir de cuyos núcleos se realizó el muestreo para el estudio de los Eventos Oceánicos Anóxicos 1a y 1b. Méndez-Dot <i>et al.</i> , (2015).	3
Figura 3. Ambiente geodinámico del Sur del Caribe. Tomado de Audemard (2002).	10
Figura 4. Ubicación de los distintos grábenes formados durante el Jurásico Temprano en territorio venezolano. Modificado del Ministerio de Energía y Minas (1997).	11
Figura 5. Apertura del Atlántico Sur y formación del margen pasivo Cretácico en el noroeste de la placa de Suramérica. Tomado de Baquero (2015).	12
Figura 6. Esquema que representa el contexto geodinámico durante el intervalo comprendido por el Aptiense y Albiense que permitió el desarrollo de plataformas carbonáticas tanto en el proto-Caribe como en el proto-Golfo de México. Modificado de Méndez-Dot <i>et al.</i> , (2015).	14
Figura 7. Esquema estratigráfico que muestra las formaciones y miembros que conforman al Grupo Cogollo.	15
Figura 8. Fotomicrografías de algunas de las microfacies características del Grupo Cogollo. Tomado de Méndez-Dot <i>et al.</i> , (2015).	19
Figura 9. Cuadro de correlación para el Mesozoico en la cuenca de Maracaibo. Modificado de Parnaud <i>et al.</i> , (1995).	20
Figura 10. EOAs del Cretácico medio y su relación con respecto a los episodios mayores de emplazamiento de Grandes Provincias Ígneas (LPIs). Tomado de Takashima <i>et al.</i> , (2006b).	24
Figura 11. Geocronología y la nomenclatura de los principales Eventos Oceánicos Anóxicos (EOAs). Modificado de Jenkyns (2010).	27
Figura 12. Evolución generalizada de la materia orgánica durante y después de la sedimentación. Modificado de Peters <i>et al.</i> , (2005a).	31
Figura 13. Transgresiones eustáticas como mecanismo para la generación de condiciones anóxicas. Modificado de Méndez-Baamonde (2009).	32
Figura 14. Relaciones de biomarcadores comúnmente usadas como parámetros de madurez térmica. Modificado de Peters <i>et al.</i> , (2005b).	35
Figura 15. Esquema que representa las variaciones en la profundidad de las condiciones anóxicas y en el desarrollo del quimiocline (interfase O ₂ -H ₂ S) dentro de la zona fótica. Modificado de Didyk <i>et al.</i> , (1978).	37
Figura 16. Ciclo del fósforo. “Feedback” positivos y negativos que involucran al P reactivo y su repercusión en la anoxia en los océanos. Modificado de Handoh y Lenton (2003).	41
Figura 17. Ciclo del nitrógeno en ambientes marinos someros. Modificado de Konhauser (2007).	42
Figura 18. Paleogeografía del Aptiense Temprano (~ 120 Ma). Modificado de: www.nau.edu “Mollewide Plate Tectonic Maps”.	46
Figura 19. Zonación latitudinal paleo-climática que gobernó la sedimentación de lutitas negras en latitudes tropicales y sub-tropicales. Modificado de Wagner <i>et al.</i> , (2013).	49
Figura 20. Clasificación textural de rocas carbonáticas con implicaciones genéticas. Modificado de Dunham (1962).	52
Figura 21. Pirograma que ejemplifica el proceso de pirolisis del querógeno. Laboratorios Weatherford.	54
Figura 22. Fotomicrografías de microfacies de lutitas, Miembro Machiques.	60
Figura 23. Fotomicrografías de microfacies de lutitas y calizas, Miembro Machiques.	61
Figura 24. Fotomicrografías de microfacies de calizas dolomíticas y dolomías, Miembro Machiques.	62

Figura 25. Fotomicrografías de micofacies de calizas argiláceas, parte superior del Miembro Piché.	63
Figura 26. Fotomicrografías de micofacies de calizas argiláceas y lutitas calcáreas, parte superior del Miembro Piché.	64
Figura 27. Fotomicrografías de micofacies de lutitas dolomíticas y lutitas calcáreas, parte superior del Miembro Piché.	65
Figura 28. Fotomicrografías de micofacies de lutitas y lutitas calcáreas, base de la Formación Lisure.	66
Figura 29. Procesos de piritización.	67
Figura 30. Formación microesparita y esparita.	68
Figura 31. Precipitación de carbonato bacterial.	68
Figura 32. Procesos de dolomitización.	69
Figura 33. Procesos de fosfatización.	70
Figura 34. Procesos de silicificación.	71
Figura 35. Variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), de acuerdo a la profundidad, Miembro Machiques, núcleo TOTUMO 3.	77
Figura 36. Dispersión entre los valores de contenido (%) de CO_3^{2-} y contenido (%) de COT. Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3.	78
Figura 37. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3.	78
Figura 38. Variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT) de acuerdo a la profundidad, intervalo bituminoso de la parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO 3.	80
Figura 39. Dispersión entre los valores de contenido (%) de CO_3^{2-} y contenido (%) de COT. Parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO-3.	81
Figura 40. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO-3.	81
Figura 41. Dispersión entre los valores de contenido (%) de CO_3^{2-} y contenido (%) de COT. Base de la Formación La Luna, núcleo TOTUMO-3.	83
Figura 42. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Base de la Formación La Luna, núcleo TOTUMO-3.	83
Figura 43. Diagrama de van Krevelen modificado. Núcleo TOTUMO-3. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno.	84
Figura 44. Tipo de querógeno y madurez. Núcleo TOTUMO-3.	85
Figura 45. Variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT y en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6.	87
Figura 46. Dispersión entre los valores de contenido (%) de CO_3^{2-} y contenido (%) de COT, Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6.	88
Figura 47. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6.	88
Figura 48. Variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), intervalo bituminoso de la parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF-6.	90
Figura 49. Dispersión entre los valores de contenido (%) de CO_3^{2-} y contenido (%) de COT, parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF-6.	91
Figura 50. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF-6.	91
Figura 51. Diagrama de van Krevelen modificado. Núcleo ALPUF-6. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno.	92
Figura 52. Tipo de querógeno y madurez. Núcleo ALPUF-6.	93
Figura 53. Variación en los contenidos (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), Miembro Machiques, núcleo Z26D-2.	95
Figura 54. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT, Miembro Machiques, núcleo Z26D-2.	96

Figura 55. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), intervalo bituminoso de la parte superior del Miembro Piché, núcleo Z26D-2.	98
Figura 56. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT, parte superior del Miembro Piché, núcleo Z26D-2.	99
Figura 57. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), base de la Formación Lisure, núcleo Z26D-2.	100
Figura 58. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Base de la Formación Lisure, núcleo Z26D-2.	101
Figura 59. Diagrama de van Krevelen modificado. Núcleo Z26D-2. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno.	102
Figura 60. Tipo de querógeno y madurez. Núcleo Z26D-2.	103
Figura 61. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), Miembro Machiques, núcleo UD-171.	105
Figura 62. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Miembro Machiques, núcleo UD-171.	105
Figura 63. Diagrama de van Krevelen modificado. Núcleo UD-171. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno.	106
Figura 64. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), Miembro Machiques, núcleo SOL-6.	108
Figura 65. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Miembro Machiques, núcleo SOL-6.	108
Figura 66. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), parte superior del Miembro Piché, núcleo SOL-6.	110
Figura 67. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT, parte superior del Miembro Piché, núcleo SOL-6.	110
Figura 68. Diagrama de van Krevelen modificado. Núcleo SOL-6. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno.	111
Figura 69. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo TOTUMO-3, muestra 14.262,5'.	112
Figura 70. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo TOTUMO-3, muestra 14.248'.	113
Figura 71. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo TOTUMO-3, muestra 13852'.	113
Figura 72. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo ALPUF-6, muestra 16.555'.	114
Figura 73. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo ALPUF-6, muestra 16.232'.	114
Figura 74. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo Z26D-2, muestra 11.230'.	115
Figura 75. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo Z26D-2, muestra 11.589'.	115
Figura 76. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo Totumo 3, parte superior del Miembro Piché, muestra 13.852'.	116
Figura 77. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo Totumo 3, Miembro Machiques, muestra 14.262'.	117
Figura 78. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo ALPUF-6, parte superior del Miembro Piché, muestra 16.232'.	118
Figura 79. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo ALPUF-6, Miembro Machiques, muestra 16.544,5'.	119
Figura 80. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo Z26D-2, parte superior del Miembro Piché, muestra 11.278'.	120
Figura 81. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo Z26D-2, Miembro Machiques, muestra 11.609'.	121
Figura 82. Sumario de los principales eventos de magmatismo submarino, cambios en el nivel del mar y zonas de foraminíferos planctónicos del Cretácico medio y su relación con la geocronología de los EOAs. Modificado de Leckie <i>et al.</i> , (2002).	129
Figura 83. Ubicación geográfica de la cuenca Vocontian (A) en el sureste de Francia y la cuenca Umbria-Marhe en el Norte de Italia, las cuales sirven de referencia estándar para el estudio cronoestratigráfico de los EOAs 1a y 1b. (A) Modificado de Herrle <i>et al.</i> , (2003a). (B) Modificado de Coccioni <i>et al.</i> , (2015).	130

Figura 84. Pisos del Período Cretácico y sus respectivas edades en Ma. Tabla Cronoestratigráfica Internacional 2016.	130
Figura 85. Fotomicrografía que muestra al foraminífero bentónico <i>Choffatella decipiens</i> , núcleo UD-171.	131
Figura 86. Fotomicrografía que muestra al foraminífero bentónico <i>Orbitolina concava texana</i> , núcleo UD-171.	133
Figura 87. Cronoestratigrafía de los EOAs 1a, 1b, 2 y 3 en el pozo TOTUMO-3.	135
Figura 88. Cronoestratigrafía de los EOAs 1a, 1b, 2 y 3 en el pozo ALPUF-6.	136
Figura 89. Foraminíferos planctónicos identificados en secciones delgadas correspondientes a muestras del Miembro Machiques. Géneros y/o especies representativas del EOA 1a.	138
Figura 90. Foraminíferos planctónicos identificados en secciones delgadas correspondientes a muestras de la parte superior del Miembro Piché y de la base de la Formación Lisure. Géneros y/o especies representativos del EOA 1b.	138
Figura 91. Esquema de zonación bioestratigráfica del Aptiense Tardío-Albiense temprano según diversos autores. Modificado de Coccioni <i>et al.</i> , (2015).	139
Figura 92. Fragmentogramas de biomarcadores Esteranos C ₂₇ , C ₂₈ y C ₂₉ .	143
Figura 93. Fragmentogramas de biomarcadores Terpanos Tricíclicos y Terpanos Pentacíclicos u Hopanos.	151
Figura 94. Esquema idealizado que representa la presencia de lutitas negras (“black shales”) dentro de la plataforma somera del Grupo Cogollo.	164
Figura 95. Modelo sedimentológico con implicaciones geoquímicas que ejemplifica la formación de calizas y lutitas bituminosas durante el Aptiense-Albiense en la plataforma somera del Grupo Cogollo de la cuenca de Maracaibo.	165
Figura 96. Correlación de pozos ubicados en distintas áreas dentro de la cuenca de Maracaibo a partir de sus respectivos registros de Rayos Gamma.	167
Figura 97. Paleo-latitud del margen pasivo del norte de Suramérica (recuadro rojo) durante la sedimentación del EOA 1a del Aptiense Temprano (~ 120 Ma). Mapa paleo-geográfico modificado de Erba <i>et al.</i> , (2015). Esquema de zonación latitudinal modificado de Wagner <i>et al.</i> , (2013).	170
Figura 98. Fotos del núcleo SOL-6. A) Lutita calcárea de la base del Miembro Machiques; B) Caliza de la parte media del Miembro Machiques; C) Caliza argilácea de la parte superior del Miembro Piché; D) Lutita de la base de la Formación Lisure.	171
Figura 99. Mapa paleo-geográfico del Aptiense Tardío-Albiense Temprano que resalta la franja de margen pasivo (área punteada) donde pudo concentrarse la sedimentación del EOA 1b (~ 113-109 Ma) en el área hoy día comprendida por el norte de Suramérica y el nor-occidente de África. Modificado de Trabucho-Alexandre <i>et al.</i> , (2011).	175
Figura 100. Cronoestratigrafía de los EOAs 1a, 1b, 2 y 3 en el pozo UD-171.	177
Figura 101. Esquema idealizado que muestra la estratigrafía de las lutitas negras dentro del Grupo Cogollo.	182
Figura 102. Esquema que muestra la ubicación estratigráfica de las rocas generadoras y las litofacies calcáreas reservorio dentro del Grupo Cogollo.	187
Figura 103. Esquema idealizado que ejemplifica el mecanismo de regresión marina a escala regional durante el Albiense Tardío y que afectó el tope de la secuencia calcárea del Grupo Cogollo, representada por la Formación Maraca.	188
Figura 104. Ubicación de los campos URDANETA OESTE y ALPUF dentro de la cuenca de Maracaibo. Modificado de Méndez-Dot <i>et al.</i> , 2015.	189
Figura 105. Fotomicrografías de litofacies calcáreas porosas dentro del Grupo Cogollo.	190

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Clasificación de los ambientes sedimentarios de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto en el ambiente acuoso. Tomado de Hunt, 1995.	38
Tabla 2. Zonación bacteriana en ambientes marinos acuosos de pH alcalino y en la interfase agua-sedimento, de acuerdo a la oxicidad en la columna de agua. Reacciones tomadas de: Demaison y Moore, 1980; van Germerden, 1993; Kuypers <i>et al.</i> , 2003; Dupraz y Visscher, 2005; Konhauser, 2007; Dupraz <i>et al.</i> , 2008.	39
Tabla 3. Valores de reflectancia de las vitrinitas de acuerdo a las etapas de madurez térmica. Tomado de Peters <i>et al.</i> , 2005a.	55
Tabla 4. Propiedades ópticas generales de los grupos macerales. Killops y Killops, 2005. Tomado de Killops y Killops, 2005.	57
Tabla 5. Relación aproximada entre el Índice de Alteración Térmica (TAI), el color de las esporas y el valor de reflectancia de vitrinita (Jones y Edison, 1978 en Peters <i>et al.</i> , 2005a).	57
Tabla 6. (A) Potencial de Generación (cantidad); (B) Tipos de Querógeno y productos expelidos; y (C) Madurez Térmica y generación. Tomado de Peters <i>et al.</i> , 2005a.	58
Tabla 7. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO ₃ ²⁻ . Núcleo TOTUMO-3. Miembro Machiques.	76
Tabla 8. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO ₃ ²⁻ . Núcleo TOTUMO-3. Parte superior del Miembro Piché.	79
Tabla 9. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO ₃ ²⁻ . Núcleo TOTUMO-3. Base de la Formación La Luna.	82
Tabla 10. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO ₃ ²⁻ . Núcleo ALPUF-6. Miembro Machiques.	86
Tabla 11. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO ₃ ²⁻ . Núcleo ALPUF-6. Parte superior del Miembro Piché.	89
Tabla 12. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo Z26D-2. Miembro Machiques.	94
Tabla 13. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo Z26D-2. Parte superior del Miembro Piché.	97
Tabla 14. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo Z26D-2. Base de la Formación Lisure.	100
Tabla 15. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo UD-171. Miembro Machiques.	104
Tabla 16. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo SOL-6. Miembro Machiques.	107
Tabla 17. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo SOL-6. Parte superior del Miembro Piché.	109
Tabla 18. Petrografía Orgánica en Roca total. Muestras del núcleo Totumo 3.	123
Tabla 19. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado. Muestras del núcleo TOTUMO-3.	123
Tabla 20. Petrografía Orgánica en Roca Total. Muestras del núcleo ALPUF-6.	124
Tabla 21. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado. Muestras del núcleo ALPUF-6.	124
Tabla 22. Petrografía Orgánica en Roca Total. Muestras del núcleo Z26D-2.	125
Tabla 23. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado. Muestras del núcleo Z26D-2.	126
Tabla 24. Muestras estudiadas por Cromatografía de Gas (GCMS). Biomarcadores Esteranos indicadores de fuente de la materia orgánica y la litología de la roca.	141
Tabla 25. Muestras estudiadas por Cromatografía de Gas (GCMS). Biomarcadores Esteranos indicadores de la madurez térmica del querógeno.	145
Tabla 26. Muestras estudiadas por Cromatografía de Gas (GCMS). Biomarcadores Terpanos Tricíclicos y Pentacíclicos. Indicadores de la fuente de materia orgánica y condiciones del ambiente de sedimentación.	150
Tabla 27. Muestras estudiadas por Cromatografía de Gas (GCMS). Relaciones entre distintas clases de biomarcadores. Hopanos, Esteranos y Terpanos Tricíclicos.	153
Tabla 28. Muestras estudiadas por Cromatografía de Gas (GCMS). Relaciones entre biomarcadores mono-aromáticos y tri-aromáticos, indicadores de la madurez térmica del querógeno.	156

Tabla 29. Muestras estudiadas por Cromatografía de Gas (GCMS). Marcador aromático Dibenzotiofeno. Indicador de las condiciones del ambiente de sedimentación.	158
Tabla 30. Ecuaciones correspondientes a las relaciones de biomarcadores que involucran a los Esteranos y Terpanos. Ecuaciones proporcionadas por Laboratorios Weatherford.	160
Tabla 31. Ecuaciones correspondientes a las relaciones de biomarcadores que involucran a los biomarcadores mono- y tri-Aromáticos y marcadores aromáticos. Ecuaciones proporcionadas por Laboratorios Weatherford.	160

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El Grupo Cogollo constituye un sistema de plataforma carbonática formado durante el Cretácico Temprano en el noroeste de América del Sur, cuenca de Maracaibo, Venezuela (Renz, 1981). Durante el Aptiense y el Albiense se generaron numerosas plataformas de carbonatos someros en los mares epicontinentales que penetraron en el norte de América del Sur, México y sur de los Estados Unidos de América, desde Florida hasta Texas (Ross y Scotese, 1988). Dicha plataforma formó parte de los distintos sistemas carbonáticos sedimentados una vez iniciada la apertura del océano paleo-Atlántico y su propagación hacia el paleo-golfo de México, el paleo-Caribe y el paleo-Atlántico Ecuatorial. El lapso de tiempo transcurrido entre el inicio del Aptiense y el final del Albiense fue de aproximadamente 25 millones de años y la sedimentación en la cuenca de Maracaibo, predominantemente calcárea, estuvo sujeta a numerosas transgresiones y regresiones marinas. Estas fluctuaciones marinas originaron ciclos de 4to y 5to orden, los cuales en conjunto determinan los ciclos de 3er orden que definen a las formaciones Apón, Lisure y Maraca, las cuales conforman de base a tope al Grupo Cogollo (Méndez-Baamonde, 1989a, 1989b, 2007). La variedad de texturas depositacionales y fósiles incluyen mudstone, wackestone, packstone, grainstone y dolomía, con bivalvos, equinodermos, foraminíferos bentónicos, algas rojas y verdes, oolitas, entre otros (Renz, 1977; Bartok *et al* 1981; Ministerio de Energía y Minas, 1997).

Entre estas facies someras, la expansión episódica de la zona de mínimo oxígeno desde el talud y margen hasta la plataforma somera como consecuencia de eventos transgresivos mayores, condujo al desarrollo de ambientes anóxicos dentro de la zona fótica que ocasionaron la sedimentación de varios intervalos compuestos por alternancias de lutitas y calizas con alto contenido de materia orgánica y foraminíferos planctónicos, los cuales son la expresión, dentro del registro sedimentario en la cuenca de Maracaibo, de los Eventos Oceánicos Anóxicos (EOAs) 1a y 1b. Estos intervalos están conformados por el Miembro Machiques, la parte superior del Miembro Piché y la base de la Formación Lisure, los cuales suprayacen e infrayacen a facies muy someras que desarrollaron y preservaron sistemas de porosidades significativos, las cuales constituyen las rocas reservorio dentro del Grupo Cogollo.

Los EOAs del Cretácico medio (~125-86 Ma; Aptiense-Santoniense) fueron perturbaciones en el ciclo global del carbono que conllevaron a la sedimentación y preservación de grandes volúmenes de materia orgánica durante intervalos de tiempo generalmente menores a 1 Ma, tanto en ambientes marinos profundos como en plataformas y márgenes continentales. Su ocurrencia estuvo ligada a transgresiones marinas que incrementaron el área y volumen de los mares epicontinentales y a condiciones paleo-climáticas y paleo-geográficas que generaron la expansión de la zona de mínimo oxígeno (Schlanger y Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1980).

Las rocas con alto contenido (%) de carbono orgánico total (COT) que se corresponden con los EOAs a escala global son referidas en la literatura como lutitas negras (“black shales”), con una gran variedad en el contenido (%) de carbonato y de sedimentos de arcillas. Éstas se sedimentaron en intervalos de tiempo específicos durante el Aptiense Temprano (EOAs 1a; ~ 120 Ma), el Aptiense Tardío-Albiense Temprano (EOA 1b; ~ 114-109 Ma), el límite Cenomaniense-Turonense (EOA 2; ~ 94 Ma) y el límite Coniaciense-Santoniense (EOA 3; ~ 86 Ma) (Arthur *et al.*, 1990; Jenkyns, 2010; Wagreich, 2012; Coccioni *et al.*, 2015). Los EOAs 1a y 1b han sido estudiados por un gran número de investigadores en afloramientos y núcleos en diversas cuencas en Europa, el mar Mediterráneo, Florida (EE.UU.), el golfo de México y los océanos Pacífico y Atlántico. Los estudios sobre los EOAs han sido enfocados en su ocurrencia durante ciertos intervalos específicos del tiempo geológico y su relación con las perturbaciones del ciclo global del carbono, el clima tipo “Greenhouse” que predominó durante el período Cretácico, las condiciones paleo-geográficas ligadas a la formación de numerosas cuencas sedimentarias durante Mesozoico luego de la apertura de Pangea y a la importancia de estas rocas como generadoras de hidrocarburos.

Para alcanzar los objetivos trazados en este trabajo se realizó el muestreo de los intervalos estratigráficos de interés en 5 núcleos correspondientes a 5 pozos dentro de la cuenca de Maracaibo (Figura 1) y ubicados en el área occidental del lago de Maracaibo y al oeste del mismo (Figura 2). Ésto con el propósito de realizar determinaciones en las áreas de la sedimentología, estratigrafía y geoquímica orgánica y utilizando el apoyo de registros eléctricos de rayos gamma.



Figura 1. Ubicación geográfica de la cuenca de Maracaibo con respecto a Venezuela y América del Sur. Modificado de Méndez-Dot et al., (2015).

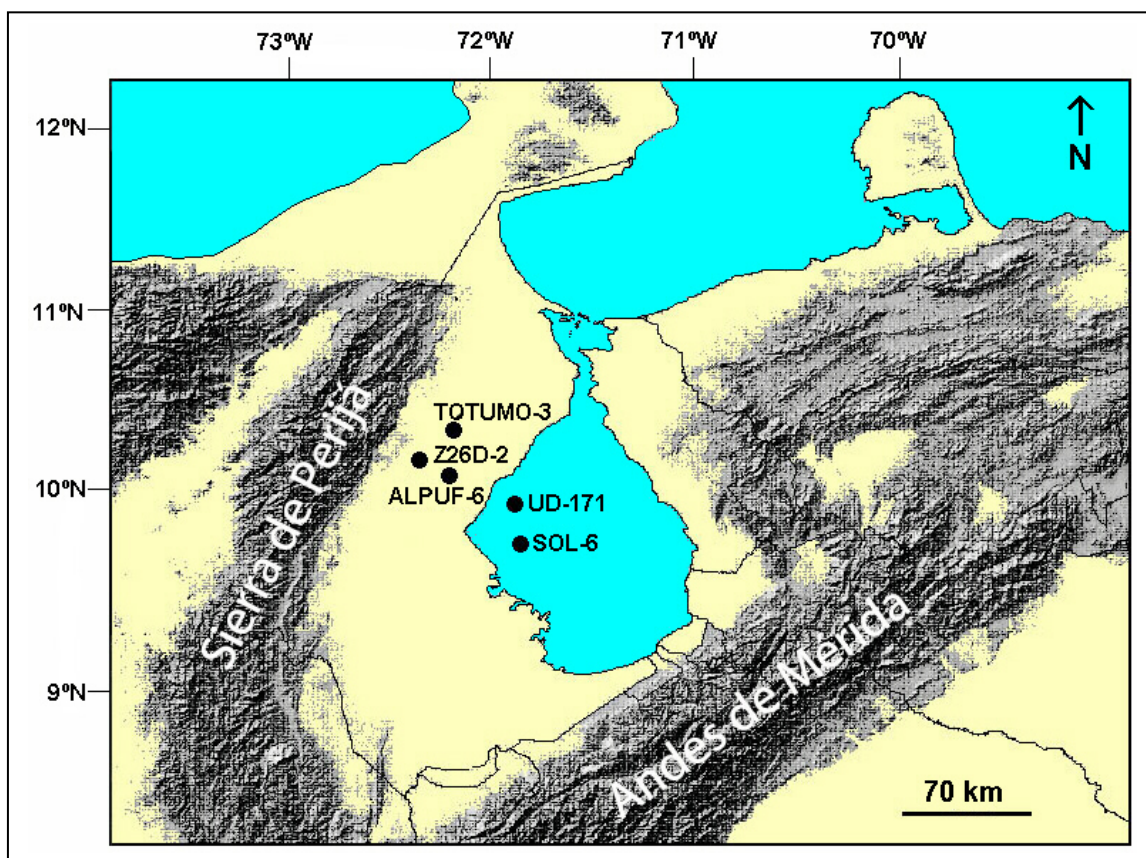


Figura 2. Mapa que muestra la ubicación de los pozos dentro de la cuenca de Maracaibo a partir de cuyos núcleos se realizó el muestreo para el estudio de los Eventos Oceánicos Anóxicos 1a y 1b. Modificado de Méndez-Dot et al., (2015).

Objetivo General

Desarrollar un modelo sedimentológico que permita entender el origen y los factores que controlaron la sedimentación, dentro del Grupo Cogollo en la cuenca de Maracaibo, de los intervalos de calizas y lutitas ricas en materia orgánica que se corresponden con los Eventos Oceánicos Anóxicos 1a del Aptiense Temprano y 1b del Aptiense Tardío-Albiense Temprano.

Objetivos específicos

Determinar el potencial generador de hidrocarburos de los niveles estratigráficos que conforman las facies ricas en materia orgánica del Miembro Machiques, la parte superior del Miembro Piché y la base de la Formación Lisure y evaluar la presencia de litofacies calcáreas porosas dentro del Grupo Cogollo en base a la cercanía estratigráfica con respecto a dichos intervalos bituminosos y a la base de la Formación La Luna

Definir la cronoestratigrafía de los EOAs 1a y 1b dentro del Grupo Cogollo mediante la comparación con la cronoestratigrafía de las cuencas Umbria Marche (norte de Italia) y Vocontian (sureste de Francia), las cuales son usadas como secciones de referencia para el estudio de los Eventos Oceánicos Anóxicos 1a y 1b.

Evaluar la influencia de las fluctuaciones paleo-climáticas, la paleo-latitud y el ambiente sedimentario, en función de las variaciones en los contenidos (%) de COT y carbonato, en la calidad de la materia orgánica, así como en la variedad de los procesos de mineralización autigénica identificados y el espesor anómalo de los intervalos de roca en estudio.

Justificación

Los EOAs han sido estudiados en las áreas comprendidas por el antiguo océano Tetis, actualmente Europa, mar Mediterráneo, norte de África, Oriente Medio y gran parte del oeste de Asia, y los océanos Atlántico Ecuatorial, Atlántico Norte, Pacífico Ecuatorial, Caribe y golfo de México. Los eventos anóxicos de mayor alcance global y con la mayor representación dentro del registro estratigráfico en diversas cuencas alrededor del mundo son el EOA 1a del Aptiense Tardío (nivel Selli: ~ 120 M.a) y el EOA 2, del límite Cenomaniense-Turonense (evento Bonarelli: ~ 94 M.a). Este último fue el de mayor envergadura y el más estudiado hasta la fecha.

En Venezuela, el intervalo de roca que se corresponde con dicho evento se encuentra en la parte media de la Formación La Luna. Previo a la publicación de Méndez-Dot *et al.*, (2015), los EOAs 1a y 1b dentro del Grupo Cogollo no habían sido reportados en la cuenca de Maracaibo en una publicación disponible en la web. Igualmente, la atribución a los EOA 1a y 1b, de la sedimentación de los intervalos de calizas y lutitas ricas en materia orgánica del Miembro Machiques en el caso del evento 1a, y los intervalos bituminosos ubicados en la parte superior del Miembro Piché y en la base y parte inferior de la Formación Lisure en el caso del evento 1b, estaría ampliando el alcance geográfico de estos eventos anóxicos, los cuales no habían sido reportados anteriormente en el área del Caribe. A su vez, en este trabajo se esclarecen con detalle los aspectos sedimentológicos, estratigráficos, geoquímicos y geodinámicos que dieron origen a dichos intervalos bituminosos

Por otra parte, la posible consideración como rocas madre efectivas de los intervalos bituminosos en estudio, representaría la presencia de intervalos de roca generadoras de hidrocarburos dentro del Cretácico de la cuenca de Maracaibo adicionales a la Formación La Luna, lo cual permitiría estimar un mayor volumen de crudo liviano acumulado en las litofacies calcáreas porosas cretácicas dentro del Grupo Cogollo

Trabajos previos más relevantes sobre el Grupo Cogollo y los EOAs en Venezuela

Ford y Houbolt (1963) describen los diversos tipos de sedimentos no metamorfizados de edad cretácica, existentes en el occidente de Venezuela, por medio de secciones delgadas y fotomicrografías. Según estos autores, la Formación Apón (Cretácico Temprano) está compuesta por cuatro miembros: Tibú, Lutita de Guáimaro, Machiques y Piché. Los miembros Machiques y Piché quedan confinados al surco de Machiques y alrededores, mientras que los miembros Tibú y Lutita de Guáimaro pueden reconocerse sobre la mayor parte del occidente de Venezuela. De los miembros de la Formación Apón, el Miembro Machiques es el de extensión más restringida y sólo puede reconocerse en las estribaciones centrales de Perijá y en el surco de Machiques. Éste está compuesto por capas gruesas de calizas nodulares, a menudo muy bituminosas, de grano fino y color oscuro, que en campo se asemejan mucho a las calizas de la Formación La Luna.

Renz (1977 y 1981) realizó estudios sobre el contexto estratigráfico del noroeste de Venezuela, específicamente en la Sierra de Perijá, haciendo énfasis en el Grupo Cogollo y la Formación La Luna y su zonación de amonites, así como la descripción de numerosas facies y su relación con las variaciones en el nivel de energía y los distintos sub-ambientes dentro de la plataforma de Maracaibo.

Bartok *et al.*, (1981), realizaron un estudio de litofacies y su relación con la variabilidad en el nivel de energía de acuerdo a los distintos sub-ambientes dentro de la plataforma del Grupo Cogollo. Los autores también hicieron énfasis tanto en los procesos diagenéticos que crearon y ocluyeron las porosidades, principalmente en litofacies de grainstone, como en la importancia de las fracturas en la capacidad productora de hidrocarburos del Grupo Cogollo.

Méndez-Baamonde (1989a), desarrolló un modelo sedimentológico para el Grupo Cogollo. Para finales del Barremiense y principios del Apatiense, la cuenca del lago de Maracaibo estaba representada por una plataforma peneplaneada y flanqueada por varios surcos que habían sido rellenados por los sedimentos de la Formación La Quinta y posteriormente la Formación Río Negro. La transgresión marina que propició el inicio de la sedimentación carbonática sobre la plataforma estuvo acompañada por una disminución en el aporte de sedimentos terrígenos. Durante el Aptiense y Albiense las relaciones de facies y sus cambios laterales y verticales en lo que actualmente se conoce como Grupo Cogollo, se originaron estrictamente en ambientes sedimentarios ubicados en la plataforma interna, donde las litofacies y biofacies presentan una gran continuidad lateral, ya que dichos ambientes de sedimentación se encontraban protegidos y separados de la cuenca profunda por un sistema arrecifal ubicado en el quiebre de la plataforma.

Méndez-Baamonde (1989b) indica que la Formación La Luna representa una sedimentación en un ambiente anóxico generado como consecuencia de una transgresión marina que produjo la expansión de la zona de mínimo oxígeno desde la cuenca hacia la plataforma, propiciando el desarrollo de la biota planctónica. Esta formación comprende el EOA 2, ocurrido durante el Cenomaniense-Santoniense. La sedimentación de la Formación La Luna fue precedida por la sedimentación de aguas someras y bien oxigenadas de la Formación Maraca, Grupo Cogollo.

Pérez Infante *et al.*, (1996), realizaron un estudio geoquímico, micropaleontológico e isotópico de la Formación La Luna (Cenomaniense-Campaniense; paleo-latitud aproximada de 15 °N) a partir de un grupo de muestras tomadas de un afloramiento ubicado a 20 Km al suroeste de Machiques, en el piedemonte de la Sierra de Perijá, con el objetivo de determinar los factores locales y globales que influyeron en dicha sedimentación. La cronoestratigrafía de esta formación indica que las condiciones anóxicas y la sedimentación de “black shales” en la cuenca de Maracaibo se inició mucho antes que la anoxia global que conllevó a la amplia sedimentación de estas rocas en los océanos Tetis y paleo-Atlántico Norte durante el límite Cenomaniense-Turonense. Las condiciones paleo-ambientales propiciaron la preservación de sedimentos con alto contenido de materia orgánica hasta el Santoniense, con una alta bioproduktividad de carbonato y sílice en ambientes batiales (profundidad de varios cientos de metros) y con muy bajo influjo de sedimentos siliciclásticos. Las excursiones isotópicas de ^{13}C indican que la parte media de la Formación La Luna es el intervalo de roca que enmarca el EOA 2 (Cenomaniense-Turonense), mientras que el EOA 3 se ubica en la parte superior de la misma (Coniaciense-Santoniense).

Alberdi-Genolet y Tocco (1999) realizaron un estudio geoquímico de dos secuencias cretácicas que afloran en la Sierra de Perijá, pertenecientes al Miembro Machiques (Aptiense-Albiense) de la Formación Apón y a la Formación La Luna (Cenomaniense-Campaniense), con el objetivo de determinar las características del ambiente de sedimentación y evaluar y comparar su potencial como rocas madres. A partir de las determinaciones de las concentraciones de elementos traza y de las relaciones entre las concentraciones de sulfuro y de COT, así como la identificación de biomarcadores, los autores concluyeron que la secuencia del Miembro Machiques muestra una alternancia entre episodios óxicos y anóxicos y una mezcla de materia orgánica marina y terrestre. Por su parte, los datos obtenidos para la sección de la Formación La Luna muestran una alternancia entre episodios anóxicos y anóxicos-euxínicos, lo que permitió la preservación de la materia orgánica de origen marino. Los valores de COT, T_{max}, S1, S2 y S3 obtenidos para ambas secciones muestran el mayor potencial de la Formación La Luna, en el área estudiada, como roca madre efectiva.

De Romero *et al.*, (2003), proponen de manera tentativa la presencia de los EOA 2 y 3 dentro de la Formación La Luna, a partir del estudio de ésta en el núcleo TOTUMO-3, de acuerdo a la presencia de fluctuaciones de gran amplitud en la curva isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Rey (2004) y Rey *et al.*, (2004), realizaron un estudio cicloestratigráfico del EOA 3 mediante el estudio de una sección de la Formación La Luna que aflora en la quebrada San Miguel, estado Mérida, Venezuela. A partir del estudio petrográfico con implicaciones bioestratigráficas, datos geoquímicos (contenidos de CO_3^{2-} y COT, concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza) y análisis espectrales, los autores proponen un modelo de ciclicidad y control climático sobre la sedimentación del Santoniense. Se realizaron análisis espectrales para comprobar la influencia de los ciclos de Milankovitch en la presencia de patrones sedimentarios regulares y cíclicos. Los resultados obtenidos indican que las variaciones cíclicas observadas en la fracción carbonática son consistentes con los ciclos de excentricidad y oblicuidad, mientras que las variaciones en el carbono orgánico responden a los ciclos de oblicuidad. La ciclicidad determinada refleja los cambios en las concentraciones de O_2 y CO_2 (ciclos redox) en la columna de agua, las variaciones en la producción de carbonato de origen biogénico (ciclos de productividad) y las variaciones en el aporte de sedimentos siliciclásticos de grano fino (ciclos de dilución).

Truskowski (2006) asocia la presencia del EOA 2 dentro de la zona *Rotalipora cushami* en la Formación Querecual, estudiada en río Querecual, de acuerdo a una disminución en la diversidad de la fauna planctónica y a la ausencia de rotalipóridos.

Espín (2009) realizó un estudio sedimentológico, estratigráfico y geoquímico (determinación de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y de la concentración de ciertos elementos traza) de dos núcleos (A y B; nombres y ubicación geográfica de los pozos censurados por el autor) que se corresponden con el Grupo Cogollo (Cretácico Inferior), formaciones Apón, Lisure y Maraca, basado en la petrografía y en determinaciones geoquímicas. A partir del estudio petrográfico, el Grupo Cogollo es interpretado como una sedimentación en una plataforma carbonática somera, con un complejo historial diagenético que incluye procesos de cementación, neomorfismo, micritización, disolución, silicificación, dolomitización y fracturamiento. Las formas de las curvas construidas a

partir de los valores obtenidos de $\delta^{13}\text{C}$ muestran una excursión isotópica que coincide con un intervalo de roca con alto contenido de COT, el cual se correlaciona con el EOA 1a del Aptiense Temprano.

De acuerdo a Carvajal-Chitty (2015), el EOA 1a también se encuentra en el Cretácico de la cuenca de Oriente en Venezuela, debido a la identificación de especímenes del foraminífero planctónico *Shackoina cabri* en un estrato de roca de 3 m de espesor, el cual pertenece a la Formación García de la Serranía del Interior. Esta especie ha sido asociada al nivel Selli (EOA 1a).

Méndez-Dot *et al.*, (2015), proponen que una serie de eventos transgresivos mayores iniciados en el Aptiense Temprano ocasionaron la expansión episódica de la zona de mínimo oxígeno desde los ambientes del talud y cuenca hasta la plataforma somera del Grupo Cogollo, propiciando la sedimentación de los intervalos ricos en materia orgánica del Miembro Machiques y la parte superior del Miembro Piché, los cuales se corresponden con los EOAs 1a y 1b respectivamente. A su vez, los autores proponen a estos dos intervalos bituminosos como rocas madre efectivas, basados en la madurez térmica, de acuerdo a resultados en el área de la geoquímica orgánica.

Petrash *et al.*, (2016), realizaron un estudio de microfacies a un grupo de muestras de la Formación Apón del Grupo Cogollo, las cuales consisten de lutitas dolomíticas ricas en materia orgánica. Los minerales autigénicos que componen dichas microfacies incluyen dolomita, pirita, yeso y fluorapatito. La determinación de los biomarcadores isorenieratano y clorobactano en las muestras estudiadas indica que la sedimentación ocurrió en un ambiente anóxico dentro de la zona fótica, con variaciones en las condiciones redox, entre anóxicas-euxínicas y anóxicas ferruginosas.

CAPÍTULO 2

GEOLOGÍA REGIONAL. CUENCA DE MARACAIBO

La cuenca de Maracaibo está ubicada al noroeste de Venezuela y forma una depresión que está limitada al norte por el golfo de Venezuela, al oeste por la sierra de Perijá, al este por los estados Falcón y Lara y al sureste por los Andes Venezolanos. Se encuentra dentro de un sistema de tres fallas transcurrentes que forman un bloque triangular. Estas fallas son: al norte la falla de Oca-Ancón, al sureste la falla de Boconó y al oeste la falla de Santa Marta (Audemard, 2002; Audemard y Audemard, 2002; Escalona y Mann, 2011; Figura 3). La cuenca de Maracaibo cubre un área de aproximadamente 70.000 km² (estados Zulia, Táchira, Mérida, Trujillo, noroeste de Falcón, parte de Lara y la mitad del golfo de Venezuela) y forma parte de una gran cuenca pericratónica que va desde Venezuela hasta Perú, a lo largo del margen oeste de los escudos de Brasil y Guayana (Ministerio de Energía y Minas, 1997).

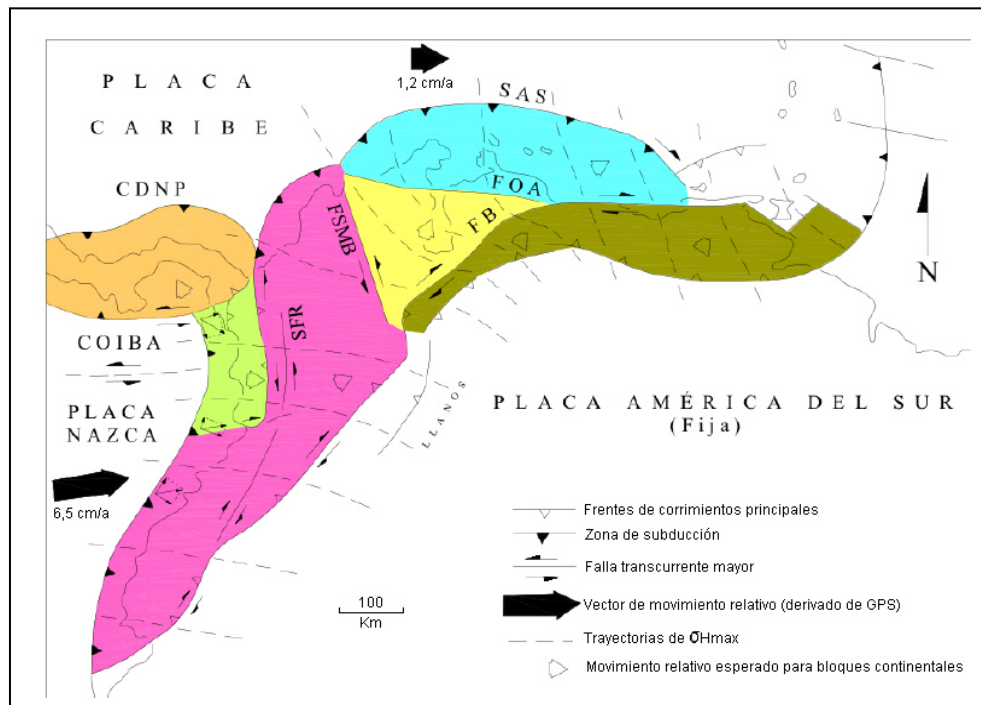


Figura 3. Ambiente geodinámico del Sur del Caribe. Bloques definidos en la zona de frontera de las placas América del Sur-Caribe a partir de datos geológicos y criterios geodinámicos. La cuenca de Maracaibo es el área de color amarillo. Abreviaturas: CDNP = Cinturón de deformación Nor-Panameño; FB = Falla de Boconó; FOA = Falla de Oca-Ancón; SFR = Sistema de Fallas de Romeral; SAS: Subducción de las Antillas de Sotavento; FSMB = Falla Santa Marta-Bucaramanga. Audemard (2002).

La formación de la cuenca de Maracaibo se inició durante el Pérmico-Triásico, momento en el que ocurrieron una serie de cambios paleogeográficos que incluyen el levantamiento hacia el NO-SE del Arco de Mérida (González de Juana *et al.*, 1980). Posteriormente comienza la separación de Pangea durante el Triásico Tardío-Jurásico, originándose el actual océano Atlántico (Bartok, 1993; Meschede y Frisch, 1998; Moulin *et al.*, 2010; Bartok *et al.*, 2015). Esta ruptura produce una corteza oceánica entre Norteamérica y el noroeste de África, formándose el Atlántico Norte. Además, se formarían los sistemas de cuencas extensionales en el noroccidente de Venezuela en dirección NNE-SO, tales como el Graben de Urdaneta y Graben de Machiques (van der Lelij *et al.*, 2011; van der Lelij, 2013; Baquero, 2015; Figura 4). De acuerdo a éstos autores estos sistemas de extensión se pudieron originar previo a la apertura del proto-Caribe y/o al menos comenzaron a originarse procesos de emisión de flujo volcánicos intracontinentales.

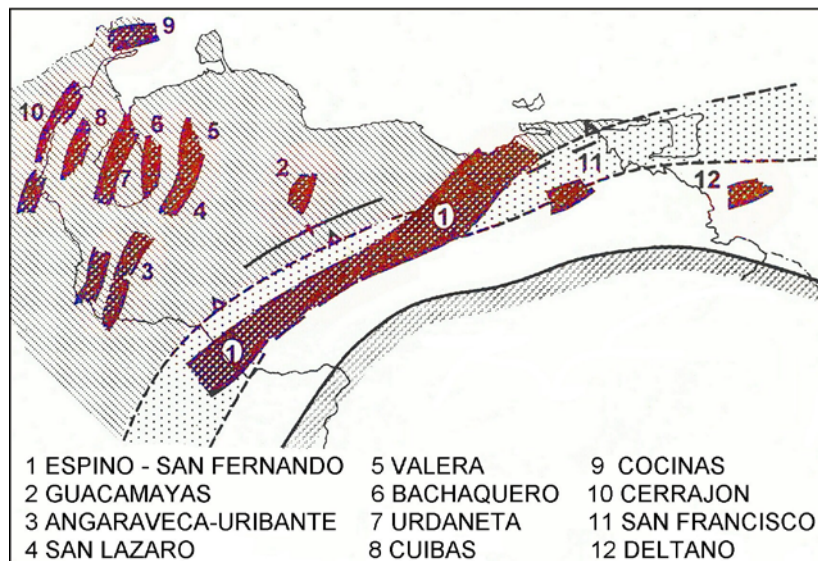


Figura 4. Ubicación de los distintos grabenes formados durante el Jurásico Temprano como parte de los procesos extensionales ligados a la apertura de Pangea. Modificado del Ministerio de Energía y Minas (1997).

Posteriormente entre el Jurásico Medio a Tardío se produjo la apertura del golfo de México como un brazo de esparcimiento de la cresta centro Atlántica con una orientación NE-SO (Bartok, 1993; Pindell, 1994; Meschede y Frisch, 2002; Bird *et al.*, 2007), para luego propagarse hacia el este a través del desarrollo de múltiples centros de esparcimientos en la región Caribe durante el Jurásico Tardío y el Cretácico Temprano, generándose así el proto-Caribe (Bartok, 1993; Giunta *et al.*, 2002 a y b; Dilek, 2003; James, 2009; Orihuela, 2012) entre las dos Américas. Al mismo tiempo ocurriría la separación de Suramérica con el sur de África a ~134

Ma (Figura 5), formándose el Atlántico Sur (Moulin et al., 2010). A partir de este momento se generaría el margen pasivo en el noroccidente de Venezuela en donde se depositarían las secuencias de sedimentos entre el Jurásico Tardío y Cretácico Temprano (Villamil y Pindell, 1998; Escalona y Mann, 2011; Baquero, 2015). Estudios de procedencia a partir de dataciones U-Pb en zircones detríticos reportados por Noguera (2009), Noguera et al., (2011) y Baquero (2015) en algunas de estas secuencias son consistentes con este planteamiento.

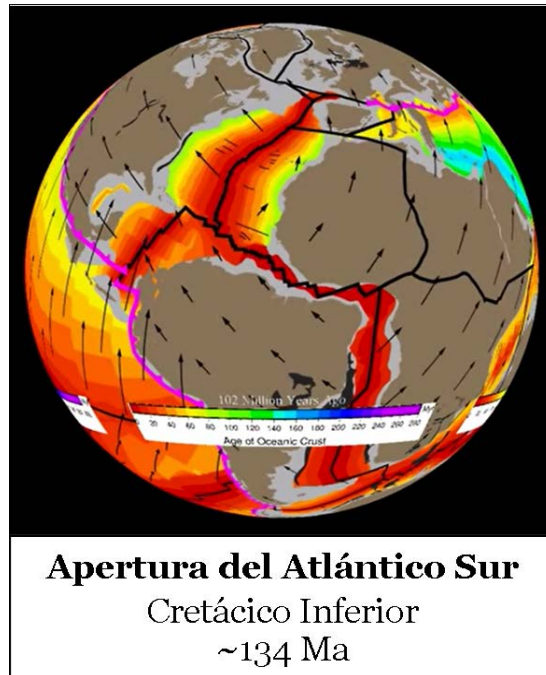


Figura 5. Apertura del Atlántico Sur y formación del margen pasivo Cretácico en el noroeste de la placa de Suramérica. A partir de la ruptura de Pangea, el desarrollo de múltiples centros de esparcimiento propició el desarrollo del océano Atlántico Norte y luego del Golfo de México en el Jurásico medio. Posteriormente la continuación de la actividad extensional creó el proto-Caribe o Piso Océano Atlántico entre las Américas, lo que dio inicio a la apertura del océano Atlántico Sur en el Cretácico temprano (~ 134 Ma). Esta es la edad de inicio de la sedimentación del margen pasivo en la cuenca de Maracaibo, la cual está conformada por la Formación Río Negro, el Grupo Cogollo y la Formación La Luna. Tomado de Baquero (2015).

Antes de la sedimentación tanto de los sedimentos siliciclásticos de la Formación Río Negro durante el Barremiense y los sedimentos calcáreos del Grupo Cogollo durante el Apítense y el Albiense, un sistema de grábenes se desarrolló en dirección suroeste noreste (Parnaud *et al.*, 1995; Ministerio de Energía y Minas, 1997). Estas depresiones representan una parte de la extensión tectónica y rotura parcial durante la separación de Pangea durante el Triásico Tardío a Jurásico Temprano y el inicio de la apertura del Atlántico Norte (Bartok, 1993 y Bartok *et al.*, 2015). Los espesores de los grábenes pueden alcanzar los 5.000 m (Ministerio de Energía y Minas, 1997) y en su mayoría están rellenos por una serie de capas rojas volcánicas de carácter continental, intercaladas con flujos volcánicos máficos a intermedios con afinidad calco-alcalina, conocidas como el Grupo La Gé (formaciones Tinacoa, Macoita y La Quinta; Bartok, 1993; Bartok *et al.*, 2015) y Guacamayas (Parnaud *et al.*, 1995). Edades U-Pb en zircón han sido

reportadas por van der Lelij et al., (2011) y van der Lelij (2013) en rocas volcánicas basales de la Formación La Quinta de edad $202,0 \pm 1,6$ Ma. Posteriormente, el relleno final de los grábenes se originó con la sedimentación continental durante el Neocomiense y Barremiense, dominada por procesos sedimentarios fluviales y aluviales, donde se depositaron facies de conglomerados, areniscas conglomeráticas y areniscas con intercalaciones de limolitas y lutitas de la Formación Río Negro de edad Barremiense (Parnaud *et al.*, 1994; Macellari, 1.988; James, 2000). Las facies de areniscas de la Formación Río Negro marcan el comienzo de un largo período de subsidencia y relajación termal del borde septentrional de la placa Suramericana (Parnaud *et al.*, 1995).

Ambientes y facies de carbonatos del Cretácico Inferior en la cuenca de Maracaibo

Los carbonatos del Grupo Cogollo pertenecen a la misma sedimentación derivada del antiguo mar Tetis, a partir de la cual se depositaron sedimentos calcáreos con características y edades similares en el golfo de México (ambientes calcáreos del Cretácico en México y el sur de EE.UU., Figura 6). La sedimentación calcárea se llevó a cabo en una plataforma de margen pasivo, durante el desarrollo del proto-Caribe, como consecuencia de la separación que experimentaron los cratones de América del Norte y América del Sur por medio de una dorsal oceánica (Macellari, 1.988; Ross y Scotese, 1988; Erlich *et al.*, 1.999; Pindell, 1994; Pindell y Kennan, 2001; Bachmann, 2001; Orihuela, 2012). Este margen pasivo se correspondía a una zona de plataforma marina que debido a la transgresión marina eustática creó un mar epicontinental que penetró en los cratones y desarrolló extensos márgenes arrecifales, los cuales separaron a los ambientes sedimentarios calcáreos que se desarrollaron en la parte interna de la plataforma de los ambientes del arrecife externo y del talud (Méndez-Dot et al., 2015).

Desde el Valanginiense y Hauteriviense, los sistemas de carbonato se desarrollaron en la plataforma continental y las líneas de costa del noroeste de América del Sur, hoy Colombia. En el Grupo Cogollo no se encuentran facies pertenecientes al margen de la plataforma ni al talud distal del margen, ya que el desplazamiento de la placa del Caribe arrastró y acumuló en el prisma de acreción todos los sedimentos de las facies nombradas anteriormente (Méndez-Baamonde, 2007).

Espesores del Grupo Cogollo a escala regional

El Grupo Cogollo posee cerca de 2000' (600 m) de espesor en el área de Perijá y se reduce a unos 600' (180 m) pies hacia los Andes y el sur del lago de Maracaibo. La variación en el espesor está directamente relacionada con la evolución de la rampa inicial a una plataforma de carbonatos. La gran diferencia en el espesor corresponde al Miembro Tibú de la Formación Apón, ya que mientras en Perijá la sedimentación desarrolló más de 600' (180 m) de espesor, hacia los Andes y sur del lago solamente acumuló entre 30 a 40 pies. Dicha diferencia en el espesor se produjo por la evolución inicial como rampa y plataforma de los carbonatos, donde la gran subsidencia ocurrida hacia el área Perijá y, en general, en los sub-ambientes cercanos al margen de la cuenca, originó una mayor sedimentación y relleno para permitir un equilibrio sedimentario (Méndez-Baamonde, 1989a y 2007).

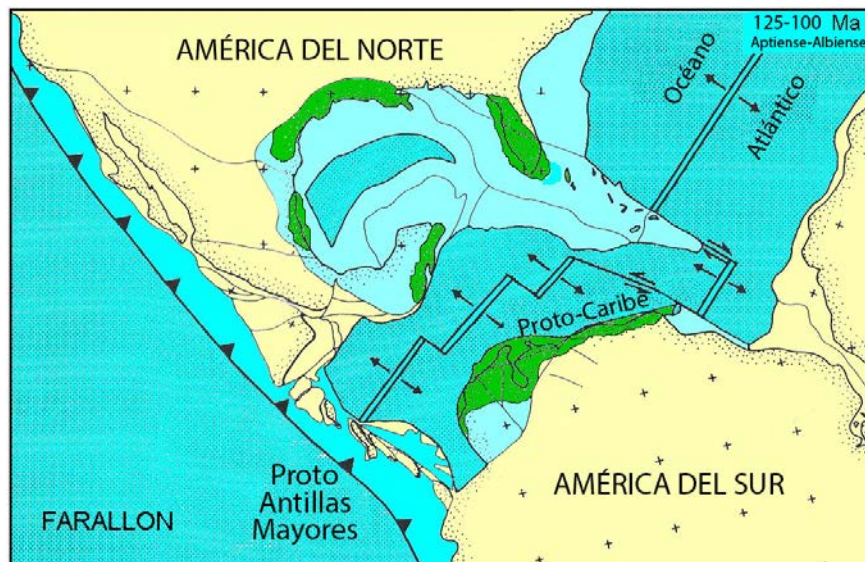


Figura 6. Esquema que representa el contexto geodinámico durante el intervalo comprendido por el Aptiense y Albiense que permitió el desarrollo de plataformas carbonáticas tanto en el proto-Caribe como en el proto-Golfo de México (áreas de color verde). En Venezuela, estos sistemas carbonáticos se desarrollaron en las cuencas de Maracaibo y Oriente, representados por el Grupo Cogollo y la Formación El Cantil, respectivamente. Parte de la sedimentación calcárea también se encuentra en Colombia, tanto en afloramientos como en el subsuelo. Modificado de Méndez-Dot *et al.*, 2015

Estratigrafía del Grupo Cogollo

El Grupo Cogollo es una secuencia sedimentaria de edad Aptiense-Albiense (Renz, 1981) que se encuentra en el subsuelo de toda la cuenca de Maracaibo, desde la península de La Guajira, área de Perijá-Machiques, hasta la plataforma de Maracaibo (Ministerio de Energía y Minas,

1997). Este grupo está conformado por tres formaciones: Apón (Aptiense), Lisure (Albiense) y Maraca (Albiense Tardío). La Formación Apón se divide en tres miembros: Tibú, Machiques y Piché (González de Juana *et al*, 1980; Ministerio de Energía y Minas, 1997; Figura 7). Los sedimentos siliciclásticos presentes en la secuencia de edad Aptiense-Albiense que se corresponde con el Grupo Cogollo, principalmente hacia el este y sur de la cuenca, tuvieron como fuente al escudo de Guayana al sureste y también pequeñas áreas positivas ubicadas al oeste y suroeste de la cuenca de Maracaibo (Goddard y Talukdar, 2002). Por su parte, la Formación La Luna, de edad Cenomaniense- Campaniense, suprayace a la Formación Maraca (tope del Grupo Cogollo) y es una de las rocas generadoras de petróleo más importantes del mundo (Ministerio de Energía y Minas, 1997; James, 2000).

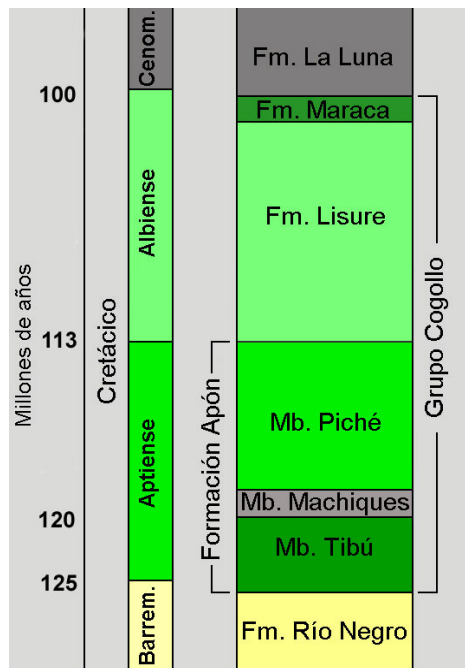


Figura 7. Esquema estratigráfico que muestra las formaciones y miembros que conforman al Grupo Cogollo (Aptiense-Albiense), el cual suprayece a la Formación Río Negro e infrayace a la Formación La Luna. Figura propia del autor

Formación Apón

La Formación Apón representa el inicio de la sedimentación carbonática que suprayace a los sedimentos siliciclásticos de la Formación Río Negro y está conformada de base a tope por los miembros Tibú, Machiques y Piché. Su base es transicional con las primeras calizas que se encuentran suprayaciendo a las areniscas de la Formación Río Negro (Ministerio de Energía y Minas, 1997). A medida que ocurre la transición, ocurre un aumento paulatino del carbonato de calcio de grano fino y una disminución en los granos de cuarzo de tamaño arena. El inicio de un largo intervalo de tiempo caracterizado por transgresiones marinas está representado en la cuenca

de Maracaibo por las areniscas y conglomerados de la Formación Río Negro, formación que se corresponde con la transgresión del Barremiense (Haq, 2014), y que infrayace la secuencia de la transgresión Aptiense-Albiense, pero con pequeños eventos regresivos de ~ 15 m (Haq, 2014). La fauna típica descrita por Renz (1977) de edad Aptiense, consta de varios géneros de bivalvos: *Ostrea scyfax*, *Exogyra boussingaulti* y equinodermos como *Toxaster* sp. La *Choffatella decipiens* es un foraminífero bentónico que se encuentra siempre en la base de la Formación Apón, por lo tanto es característico del Miembro Tibú (Ford & Houbolt 1963).

Miembro Tibú

El Miembro Tibú representa la parte inferior de la Formación Apón e indica la fase inicial de una transgresión marina en la plataforma, formando principalmente una rampa a medida que la sedimentación derivada de la transgresión fue solapando las antiguas líneas de costa. La textura de los sedimentos varía de mudstone a packstone. Las facies de wackestone y mudstone predominan con algas verdes, equinodermos, moluscos, bivalvos y fragmentos de miliólidos. Las facies de packstone están ocasionalmente compuestas por fragmentos de rudistas. El foraminífero bentónico *Choffatella decipiens* es común en la base del Miembro Tibú (Azpirixaga, 1991; Méndez-Dot et al., 2015) en un intervalo de aproximadamente 20' (6,1 m) a lo largo de la cuenca, representando un importante evento bioestratigráfico que se extiende a lo largo de toda la cuenca. Los espesores son muy variables, desde más de 700' (213 m) en el oeste de la cuenca a 30' (9 m) cerca de las antiguas líneas de costa, lo cual es típico de un sistema de rampa. Dicha geometría en la cual se inició la sedimentación del Grupo Cogollo determinó los mayores espesores del Miembro Tibú hacia el oeste y noroeste de la cuenca de Maracaibo, área en la que el espacio de acomodación fue mucho mayor con respecto al sur y sureste de la cuenca donde estaban ubicadas las antiguas líneas de costa (Ford y Houbolt, 1963; Méndez-Dot *et al.*, 2015).

Miembro Machiques

El Miembro Machiques está representado por facies de calizas laminadas con textura depositacional mudstone parcialmente dolomitizadas y lutitas calcáreas, con alto contenido de materia orgánica, pirita y evidencia de procesos de fosfatización localizados y ha sido reportada como posible roca madre en el oeste de la cuenca de Maracaibo por Méndez-Baamonde *et al.*, (1990, 2008 y 2009); Alberdi-Genolet y Tocco (1999), James (2000) y Goddard y Talukdar

(2002). Su extensión abarca todo el oeste de la cuenca de Maracaibo (de norte a sur) y gran parte del área ocupada por el lago de Maracaibo, principalmente el área occidental, donde la litología también está compuesta por calizas y lutitas bituminosas, ambas facies en muchos casos con abundantes cristales de dolomita (Ministerio de Energía y Minas, 1997; James, 2000). Su espesor puede alcanzar los 120' (40 m) en el piedemonte de la Sierra de Perijá (Méndez-Dot *et al.*, 2015).

Las características anóxicas se pierden paulatinamente hacia el sur del lago de Maracaibo y los Andes, donde con un cambio de facies, la sedimentación se hace más terrígena, con el predominio de lutitas de color gris a gris oscuro, con abundantes cristales de dolomita y nódulos de piritita y escasos fragmentos fósiles. Esta sedimentación en una línea de costa muy somera se designa como el Miembro Guáimaro (Ministerio de Energía y Minas, 1997). En este trabajo, las rocas bituminosas que estratigráficamente se encuentran entre los Miembros Tibú y Piché de la Formación Apón, son consideradas bajo el nombre de Miembro Machiques, en concordancia con lo expuesto por James (2000).

Miembro Piché

El Miembro Piché representa facies poco profundas y varios ciclos de facies laguna (sistemas transgresivos; TST) en la base y bancos de packstone y grainstone en la parte superior de la secuencia (sistemas de nivel alto; HST). Dicho miembro es un ejemplo clásico de una alternancia de secuencias estratigráficas transgresivas y regresivas y posee un espesor de aproximadamente 380' (115 m) a lo largo de toda la cuenca (Méndez-Baamonde, 1989a y 2007). Éste suprayace al Miembro Machiques de la Formación Tibú y infrayace a la Formación Lisure (Renz, 1977 y 1981). La sedimentación del Miembro Piché se compone principalmente de alternancias de sistemas transgresivos y sistemas de nivel alto (Bartok *et al.*, 1981) y las facies se componen de fragmentos de bioclastos de algas verdes, pelecípodos, gasterópodos, foraminíferos bentónicos, equinodermos, briozoarios, así como de peloides, ooides, entre otros, las cuales conforman una serie de secuencias de pequeñas oscilaciones marinas que afectaron la sedimentación dentro toda la plataforma y las texturas depositacionales incluyen mudstone, wackestone, packstone y grainstone (Méndez-Baamonde, 2009 y Méndez-Dot *et al.* 2015). En la parte media se encuentra el nivel Orbitolina, debido a la aparición del foraminífero bentónico *Orbitolina concava texana* durante un intervalo de aproximadamente 15' (4,5 m), el cual es considerado como un marcador

bioestratigráfico, ya que su posición estratigráfica es la misma en toda la cuenca (Renz, 1981; Azpirtxaga, 1991; Méndez-Dot *et al.*, 2015).

En la parte superior del Miembro Piché y cerca del tope del mismo, se encuentra un intervalo de roca con alto contenido de Carbono Orgánico Total (COT) de calizas argiláceas y calizas dolomíticas. Este intervalo presenta un espesor aproximado entre 60' (18 m) y 100' (30 m) en el oeste de la cuenca de Maracaibo y a su vez es suprayacido e infrayacido por litofacies calcáreas porosas que representan los reservorios de hidrocarburos dentro de la Formación Apón (Méndez-Dot *et al.*, 2015).

Formación Lisure

La sedimentación de la Formación Lisure se inicia con la transgresión del Albiense y está compuesta en su base por lutitas en el oeste de la cuenca y por areniscas en el sur y este de la misma (Azpirtxaga, 1991; Parnaud *et al.* 1995). La Formación Lisure tiene un espesor promedio de ~ 400' (120 m) y éste es muy similar a través de toda la cuenca de Maracaibo (Méndez-Baamonde, 1989a y 2007; Méndez-Dot *et al.*, 2015). Esta formación está compuesta por una litología de mezcla de carbonatos y siliciclásticos, aunque también son comunes las calizas glauconíticas y las facies de grainstone de oolitas y oncolitos esparitizadas (Renz, 1981; Ministerio de Energía y Minas, 1997). Las lutitas de la base de esta formación han sido propuestas como roca madre potencial por James (2000), en el oeste y suroeste de la cuenca de Maracaibo.

Formación Maraca

La Formación Maraca de edad Albiense Tardío marca el relleno final de la plataforma carbonática del Grupo Cogollo (Ministerio de Energía y Minas, 1997). Su espesor promedio se ubica entre 40' y 60' (12 y 18m; Méndez-Baamonde, 2007; Méndez-Dot *et al.*, 2015). Las extensas facies regionales se encuentran en toda la cuenca, las cuales fueron sedimentadas en aguas poco profundas que probablemente nunca excedieron de 3 o 4 metros de profundidad. Las texturas depositacionales son hacia la base principalmente packstone de bioclastos y wackestone generalmente de ooides e intraclastos y bioclastos, con proporciones variables de fragmentos de cuarzo (Bartok *et al.*, 1981). En la parte media-superior de la Formación Maraca, las facies se

caracterizan por una gran colonia de pelecípodos, ostreas y a menudo montículos de rudistas. Estos niveles altos de sedimentación fueron expuestos a la diagénesis subaérea durante una regresión marina regional, lo que propició el desarrollo de porosidades móldica y de oquedad en facies de packstone de bivalvos y ostreas (Méndez-Dot *et al.*, 2015). A su vez, en la parte superior, la aparición esporádica de foraminíferos planctónicos es indicativo de los primeros eventos transgresivos que posteriormente dieron lugar sedimentación de la Formación La Luna (Méndez-Baamonde *et al.*, 2007). La Figura 8 muestra algunas de las microfacies típicas del grupo Cogollo.

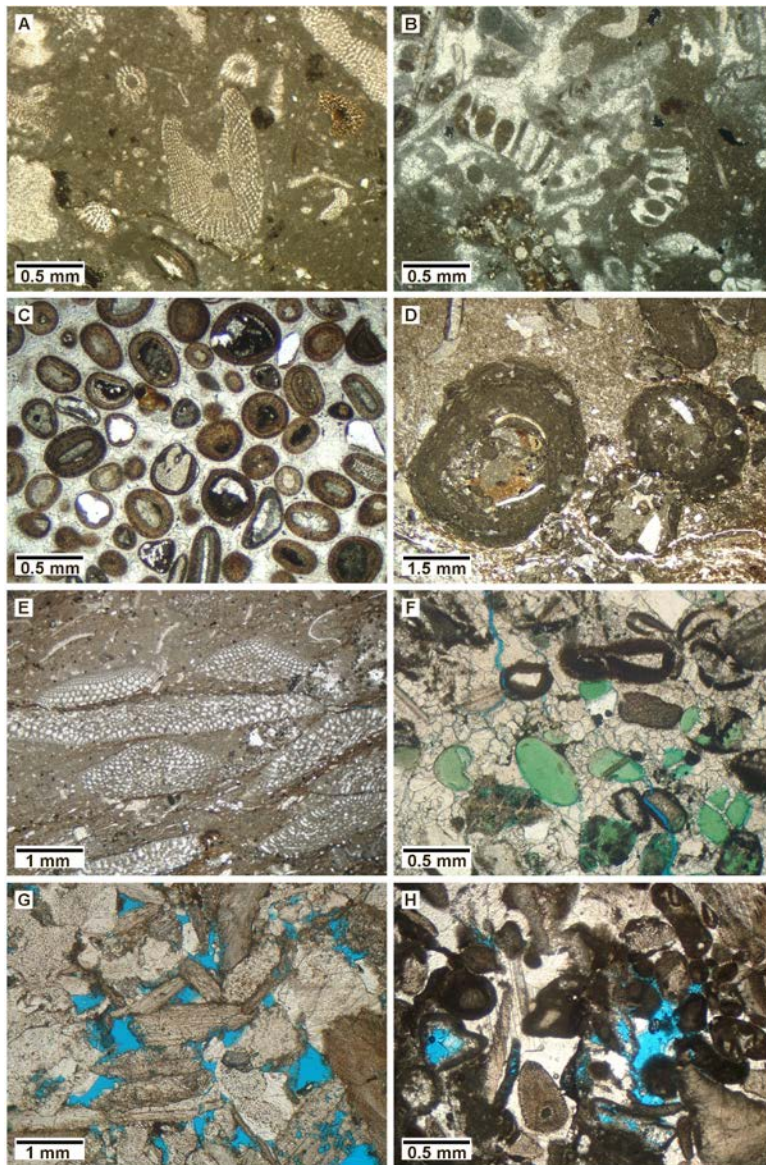


Figura 8. Fotomicrografías de algunas de las microfacies características del Grupo Cogollo:

- (A) Wackestone de equinodermos, Miembro Tibú;
 - (B) Wackestone de algas verdes, Miembro Tibú;
 - (C) Grainstone de oolitas sin porosidad, Formación Lisure;
 - (D) Wackestone de oncolitos, Formación Lisure;
 - (E) Wackestone-Packstone de orbitolinas, Miembro Piché;
 - (F) Grainstone de oolitas y peloides de glauconita; Formación Lisure;
 - (G) Grainstone de fragmentos de bivalvos con porosidad intergranular, Formación Maraca;
 - (H) Grainstone de oolitas y bioclastos con porosidad intergranular, Miembro Piché.
- Tomado de Méndez-Dot *et al.*, (2015).

La figura 9 describe la estratigrafía, características litológicas generales y los ambientes sedimentarios correspondientes para las formaciones geológicas del Mesozoico en la cuenca de Maracaibo.

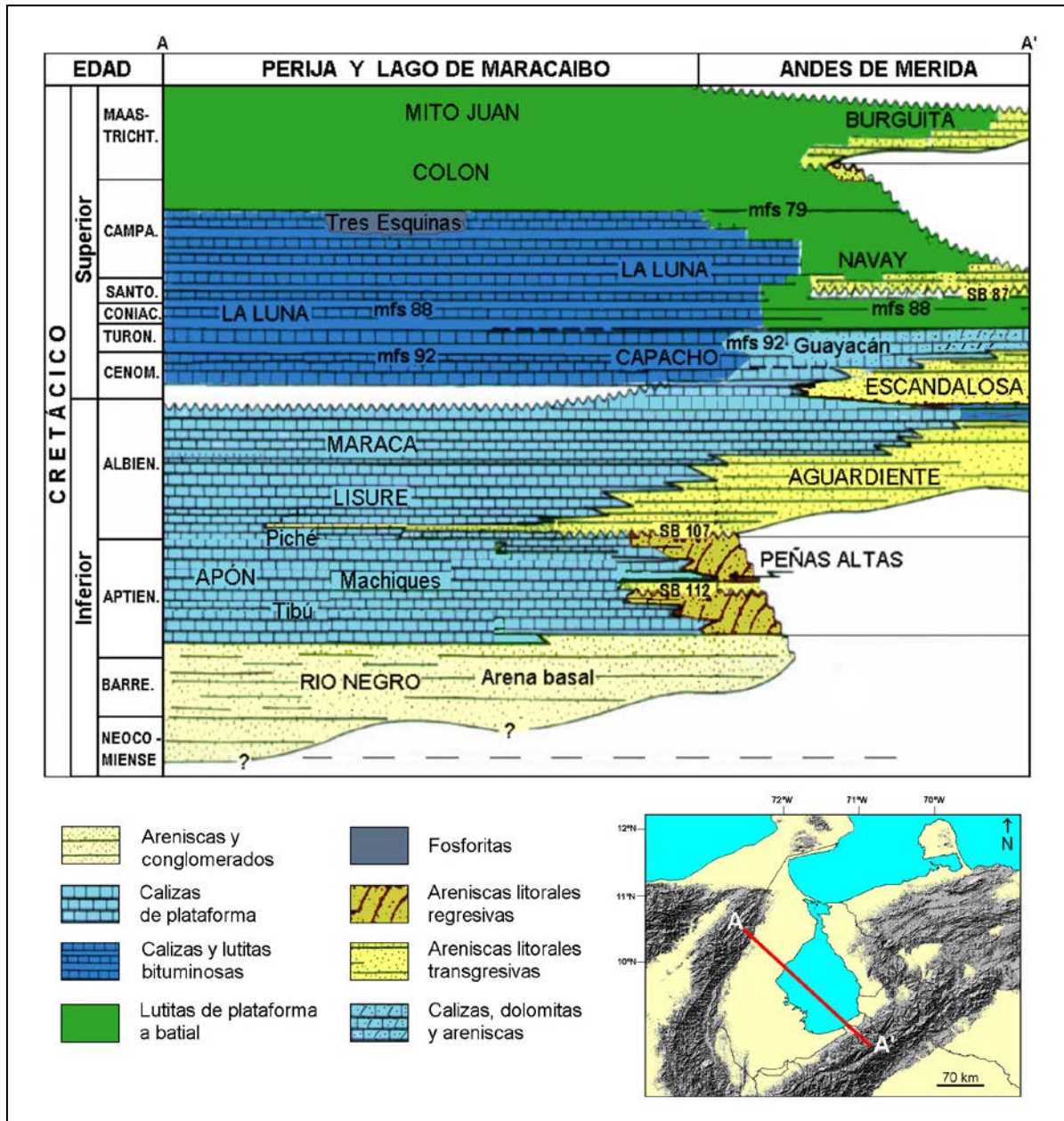


Figura 9. Cuadro de correlación para el Mesozoico en la cuenca de Maracaibo. Modificado de Parnaud *et al.*, 1995.

Formación La Luna

La Formación La Luna del Cretácico Superior, distribuida a lo largo del occidente de Venezuela y noreste de Colombia, es la principal roca madre de la cuenca de Maracaibo y áreas adyacentes (Talukdar y Marcano, 1994; James, 2000). Esta tiene un espesor promedio de 110 m en la cuenca de Maracaibo (James, 2000). Su litología en el área del lago de Maracaibo y el oeste de la cuenca está compuesta principalmente por una alternancia de calizas pelágicas y margas (calizas argiláceas y lutitas calcáreas) muy laminadas, que gradan lateralmente a facies menos carbonáticas hacia Los Andes (sureste), Colombia (noroeste) y hacia el este de la cuenca (Pérez Infante *et al.*, 1996). Su alto contenido de materia orgánica y su variabilidad litológica se presentan como una alternancia de calizas grises bituminosas y lutitas negras calcáreas (De Romero *et al.*, 2003) con un alto contenido de foraminíferos planctónicos y nanoplancton calcáreo y con intercalaciones de capas de chert y radiolarios, lentes fosfáticos y restos de peces (De Romero y Galea-Alvarez, 1995; Mongenot *et al.*, 1996; Ministerio de Energía y Minas, 1997; De Romero *et al.*, 2003; Macsotay *et al.*, 2003; Rey, 2004; Rey *et al.*, 2004).

Las características de sección condensada con una gran laminación y un alto contenido de materia orgánica, obedecen a la rápida transgresión iniciada en el Cenomaniense y que tuvo su máximo en el Turoniense Temprano, momento en que el nivel del mar se situó entre ~ 240 y ~ 250 m sobre el nivel actual (Haq, 2014). Su sedimentación se asocia a un ambiente pelágico en condiciones anóxicas-euxínicas (Galea-Alvarez, 1989; De Romero y Galea-Alvarez, 1995; Mongenot *et al.*, 1996; Pérez Infante *et al.*, 1996) y disaeróbicas hacia el tope (González de Juana *et al.*, 1980; Galea-Alvarez, 1989; Parra *et al.*, 2003), producto de una rápida transgresión marina que generó la expansión de la zona de mínimo oxígeno (Méndez-Baamonde, 1989b) y la influencia de corrientes de surgencia (Pérez Infante *et al.*, 1996). Existen discrepancias sobre la profundidad del ambiente de sedimentación y la edad de la base de la Formación La Luna, ya que ésta suprayace a la sedimentación somera de la Formación Maraca del Grupo Cogollo (Chacartegui, 1985; Méndez-Baamonde, 1989b; Pérez-Infante *et al.*, 1996). En el Ministerio de Energía y Minas (1997), la edad aceptada es Cenomaniense-Turoniense, aunque Pérez-Infante *et al.*, (1996) y De Romero *et al.*, (2003), indican que la edad abarca el intervalo Cenomaniense-Santoniense Temprano.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

CRETÁCICO MEDIO Y EVENTOS OCEÁNICOS ANÓXICOS A ESCALA GLOBAL

El Cretácico medio (~125-86 Ma) fue un intervalo de transición para el sistema clima-océano. Estos cambios ocurrieron debido a un incremento en las tasas de actividad tectónica y a inversiones en la paleogeografía (Larson, 1991; Jones y Jenkyns, 2001; Jahren, 2002). A principios del Aptiense y hasta el límite Cenomaniense-Turonense, un incremento en la producción de corteza oceánica sumado a una serie de eventos de vulcanismo, principalmente submarino, contribuyeron a la evolución episódica del clima “Greenhouse” cálido a un clima “Hothouse” (Kidder y Worsley, 2010 y 2012), con transgresiones marinas sucesivas, las cuales llegaron a su máximo en el Turoniense Temprano (Haq *et al.*, 1988; Larson, 1991; Huber *et al.*, 1995 y 2002; Jones y Jenkyns, 2001; Haq, 2014). Los altos niveles de CO₂ generados por el vulcanismo resultaron en altas temperaturas globales y polos libres de masas de hielo, lo cual supuso un bajo gradiente de temperatura meridional (poca diferencia de temperatura entre las latitudes bajas y altas), un clima húmedo y un incremento en el ciclo hidrológico (Huber *et al.*, 1995, 2002; Kidder y Worsley, 2010; Hay, 2009 y 2011).

Los principales eventos magmáticos ligados al emplazamiento de Grandes Provincias Ígneas (LIPs por sus siglas en inglés) y a la creación de corteza oceánica durante el Cretácico medio fueron (Figura 10): (a) las mesetas de Ontong Java, Manihiki y Hikurangi en el océano paleo-Pacífico durante el Aptiense Temprano (pulso principal entre ~ 125-118 Ma y un pulso secundario entre ~ 96-84 Ma; Larson, 1991; Larson y Erba, 1999; Blättler *et al.*, 2011), evento ligado a la ocurrencia del Evento Oceánico Anóxico (EOA) 1a (Larson y Erba, 1999; Erba *et al.*, 2015; Naafs *et al.*, 2016); (b) la meseta Kerguelen en el océano paleo-Índico Sur durante el Aptiense Tardío-Aptiense Temprano (~ 119-110 Ma; Frey *et al.*, 1999 y 2003; Leckie *et al.*, 2002), evento ligado a la ocurrencia del EOA 1b (Larson y Erba, 1999; Coffin *et al.*, 2002; Duncan, 2002; Leckie *et al.*, 2002; Frey *et al.*, 2003; Robinson *et al.*, 2004; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011); (c) la meseta Caribe en el océano paleo-Caribe y el alto de Madagascar durante el Cenomaniense-Turonense (~ 96-88 Ma) sumado al segundo pulso de la meseta Ontong Java (~ 94-86 Ma); eventos ligados a la ocurrencia del EOA 2 (Sinton y Duncan, 1997; Kerr, 1998; Snow y Duncan, 2001; Kuroda *et al.*, 2007; Turgeon y Creaser, 2008; Kidder y Worsley, 2010 y 2012).

A su vez, Kidder y Worsley (2010) indican que los EOAs del Cretácico medio ocurrieron dentro de episodios de Transgresiones Térmicas Halinas Euxínicas Acídicas (HEATT por sus siglas en inglés), los cuales ocurrieron como mecanismo de “feedback” ante los eventos de emplazamiento de LIPs y al aumento de la temperatura tanto de la atmósfera como del fondo de los océanos, propiciando una evolución del clima “Greenhouse” cálido a un clima “Hothouse” (Kidder y Worsley, 2010 y 2012); el clima “Greenhouse” según estos autores se sub-divide en “frío” (vestigios de capas de hielo en los polos, temperaturas globales entre 21 y 24° C y concentraciones de CO₂ atmosférico entre 600 y 1200 ppm) y “cálido” (ausencia de capas de hielo, temperatura global entre 24 y 30° C y concentraciones de CO₂ atmosférico entre 1200 y 4800 ppm). La transición a un clima “Hothouse” durante un episodio HEATT (intervalo de tiempo de mayor perturbación ligado al evento LIP) conllevó tanto a una disminución casi total de la circulación termohalina (Erbacher *et al.*, 2001; estado denominado modo “halino”; Zhang *et al.*, 2001) como a la expansión de las condiciones anóxicas-euxínicas hacia ambientes marinos someros dentro de la zona fótica como consecuencia de transgresiones marinas con amplitudes de entre 20 y 30 m y ligadas a una expansión térmica de los océanos (Kidder y Worsley, 2010), lo que se tradujo en la sedimentación de las lutitas negras que se corresponden con los EOAs.

Eventos Oceánicos Anóxicos (EOAs)

Conceptualmente, los EOAs fueron anomalías en el ciclo global del carbono generalmente con una duración menor a 1 Ma, ocurridas durante el Mesozoico, durante las cuales se sedimentaron intervalos de roca ricos en materia orgánica, los cuales están definidos por excursiones, tanto positivas como negativas, en el registro isotópico del carbono (Schlanger y Jenkyns, 1976; Arthur *et al.*, 1990; Jenkyns, 2010).

Los intervalos de lutitas negras con mayor extensión a escala global han sido colectivamente interpretados como el producto de Eventos Oceánicos Anóxicos, los cuales se caracterizaron por la generación de condiciones anóxicas en las aguas profundas e intermedias de los ambientes marinos, seguido por un gran soterramiento de carbono orgánico que generó perturbaciones cíclicas e isócronas del ciclo global del carbono (Schlanger y Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1980, 1999 y 2010; Arthur y Premoli-Silva, 1982; Emeis y Weissert, 2009).

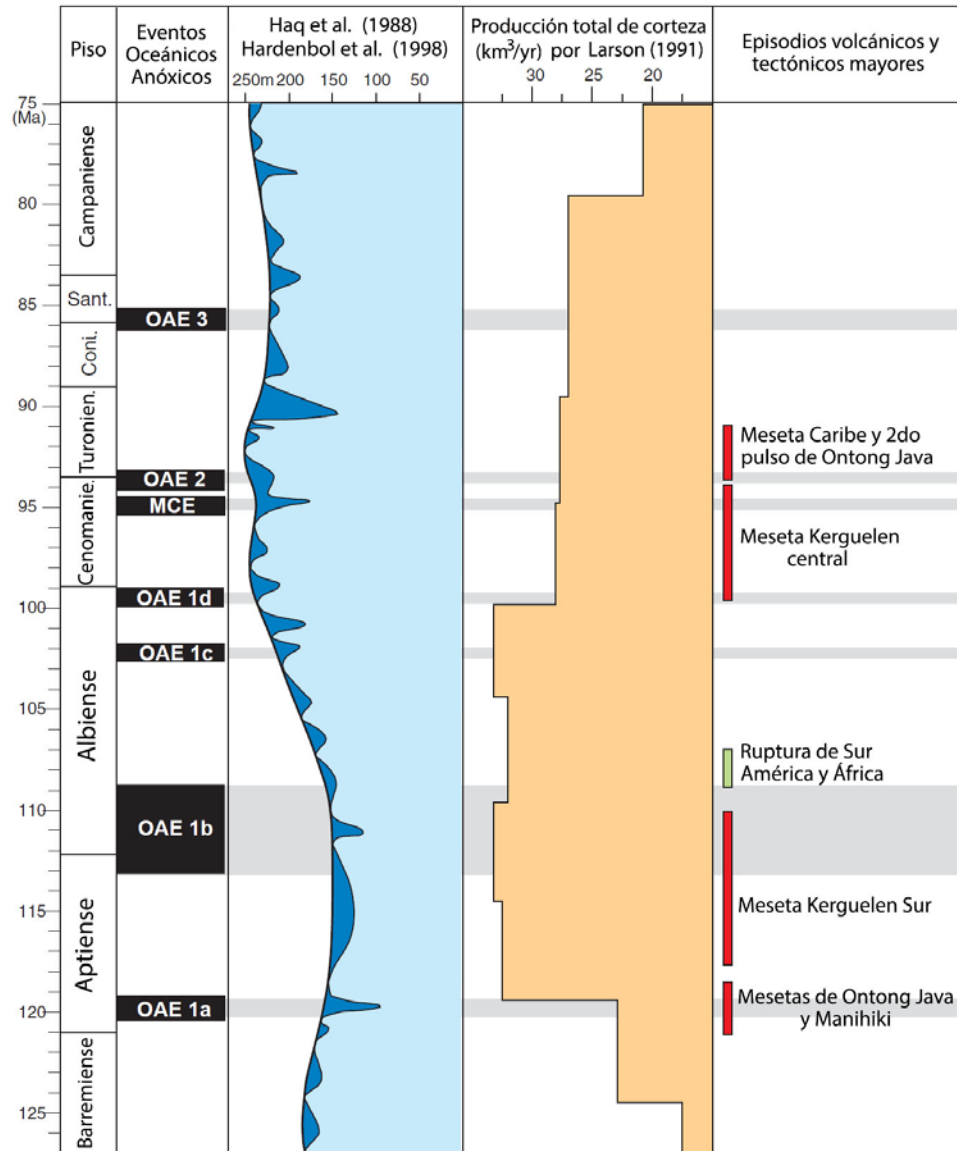


Figura 10. EOAs del Cretácico medio y su relación con respecto a los episodios mayores de emplazamiento de Grandes Provincias Ígneas (LPIs) y la producción de corteza oceánica (Larson, 1991). La calibración cronoestratigráfica fue realizada en base a las variaciones eustáticas del nivel del mar propuestas por Haq *et al.*, (1988), y el estudio de cronoestratigrafía secuencial realizado por Hardenbol *et al.*, (1998). Tomado de Takashima *et al.*, (2006b).

La sedimentación de estas rocas ocurrió durante episodios excepcionales de un clima global acelerado, de manera sincrónica o con un pequeño diacronismo, en ambientes de plataforma interna, margen, plataforma externa y ambientes profundos (Föllmi, 2012; Giorgioni *et al.*, 2015).

Estos eventos fueron episodios cortos (generalmente < 1 Ma) donde el gran volumen de carbono orgánico soterrado propició excursiones isotópicas positivas de carbono, típicamente entre 1,5 - 2 ‰ (Arthur *et al.*, 1990; Weissert y Lini, 1991; Bralower *et al.*, 1997 y 1999; Menegatti *et al.*, 1998; Weissert *et al.*, 1998; Weissert y Erba, 1998; Jones y Jenkyns, 2001; Bellanca *et al.*, 2002). La excursión isotópica positiva en el carbono carbonático es una tendencia clara en gran parte de los intervalos de tiempo comprendidos por los EOAs 1a y 2. A su vez, el primero de éstos es precedido por una excursión isotópica negativa (Menegatti *et al.*, 1998; Larson y Erba, 1999; Bellanca *et al.*, 2002; Jahren, 2002), mientras que la alternancia de excursiones positivas y negativas son una característica resaltante en el EOA 1b, el cual está compuesto por cuatro sub-eventos y que abarca el intervalo de tiempo comprendido entre ~ 114 -109 Ma (Aptiense Tardío-Albiense Temprano; Leckie *et al.*, 2002; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011; Föllmi, 2012; Coccioni *et al.*, 2015).

Los factores que se conjugaron y que son comúnmente citados para explicar la ocurrencia de los EOAs fueron: (a) condiciones climáticas extremas (altas temperaturas) debido a intensos eventos de vulcanismo submarino y sub-aéreo que propiciaron el clima “Hothouse” (magmatismo ligado tanto a la actividad de plumas mantelares, a la expansión de la corteza oceánica y a la actividad hidrotermal en las dorsales oceánicas), procesos que liberaron grandes concentraciones de CO₂ así como de nutrientes y metales biolimitantes, principalmente Fe, Zn, Mn, Ba, V, Cu, Co, Cd y Se; (b) transgresiones marinas que cubrieron amplias zonas plataformales de los continentes, originando mares epicontinentales y generando la expansión de la zona de mínimo oxígeno, el aumento en la tasa de preservación y soterramiento de carbono orgánico y la disminución tanto en la circulación oceánica como en la mezcla vertical de las aguas; (c) aumento en la productividad en las aguas marinas superficiales debido a un incremento en el influjo de nutrientes y de materia orgánica terrestre desde las áreas continentales y transicionales hacia los océanos a través de los sistemas fluviales, como consecuencia de la aceleración del ciclo hidrológico y de los procesos de meteorización continental, lo que propició una estratificación de las aguas en base a las diferencias de densidad de acuerdo a la profundidad de la columna de agua y al influjo de agua dulce; (d) desarrollo de fondos anóxicos en los ambientes marinos de la cuenca y la plataforma, debido al consumo del oxígeno disuelto en la columna de agua como consecuencia de la alta productividad primaria; (e) acción de corrientes marinas de surgencia

(“upwelling”), las cuales localmente transportaron nutrientes y propiciaron la alta productividad de materia orgánica; (f) la disociación de hidratos de metano atrapados en los sedimentos del piso oceánico (profundidades entre 250 y 400 m) debido al calentamiento global y a los eventos de vulcanismo submarino, lo cual representó un aumento en las concentraciones de CH₄ (Schlanger y Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1980; Larson, 1991; Weissert *et al.*, 1998; Jones y Jenkyns, 2001; Jahren, 2002; Leckie *et al.*, 2002; Handoh y Lenton, 2003; Bjerrum *et al.*, 2006; Takashima *et al.*, 2006a y 2006b; Kuroda *et al.*, 2007; Meyer y Kump, 2008; Emeis y Weissert, 2009; Tsandev y Slomp, 2009; Jenkyns, 2010; Kidder y Worsley, 2010 y 2012; Föllmi, 2012; Erba *et al.*, 2015):

Geocronología de los EOAs

Los Eventos Oceánicos Anóxicos de significancia global son (Jenkyns, 2010; Figura 11): Toarciano Temprano (evento Posidonienschiefer, T-EOA, ~183 Ma), Aptiense Temprano (nivel Selli, EOA 1a, ~ 120 Ma), Aptiense Tardío-Albiense Temprano (sub-eventos Jacob, Kilian, Paquier y Leenhardt dentro del EOA 1b, ~ 114-109 Ma), Cenomaniense-Turonienice (nivel Bonarelli, EOA 2, ~93 Ma) y Conaciense-Santoniense (EOA 3; ~ 86 Ma y con una duración entre 2,3-2,7 Ma según Wagner *et al.*, 2004). Han sido reconocidos otros Eventos Oceánicos Anóxicos en el Albiense Tardío, en el área que comprendían los océanos Tetis, paleo-Atlántico Norte, paleo-Atlántico Ecuatorial y en la cuenca Interior del oeste en Norte América. Estos son el EOA 1c (nivel Toolebuc; ~ 104 Ma) y EOA 1d (nivel Breistroffer; ~ 101 Ma) (Ogg *et al.*, 2004; Wagner *et al.*, 2004; Meyers *et al.*, 2006; Luciani *et al.*, 2007). Durante el Cretácico Temprano (~ 145 – 100,5 Ma), la sedimentación de lutitas negras resultaron generalmente, pero no siempre en EOAs, por lo que la presencia de otros horizontes sedimentados en intervalos de tiempo distintos fueron la consecuencia de episodios de anoxia localizada y no global (Föllmi, 2012). Este es el caso de los siguientes eventos: Weissert en el Valangimiense Tardío (~ 134 Ma; Figura 11); Faraoini en el Hauteriviense Tardío (~ 130 Ma; Figura 11); Taxy durante el límite Barremiense-Aptiense y Fallot en el Aptiense Tardío-Temprano (~ 116-115 Ma) (Jenkyns, 2010; Föllmi, 2012).

El EOA más estudiado es el ocurrido durante el límite Cenomaniense-Turonienice (EOA 2 o C/T). Su duración está estimada entre 500 ka (Kolonic *et al.*, 2005), 550 Ka (van Bentum *et al.*, 2009) y 560-885 k.a (Sageman *et al.*, 2006), y su localidad tipo es el nivel Bonarelli (espesor de

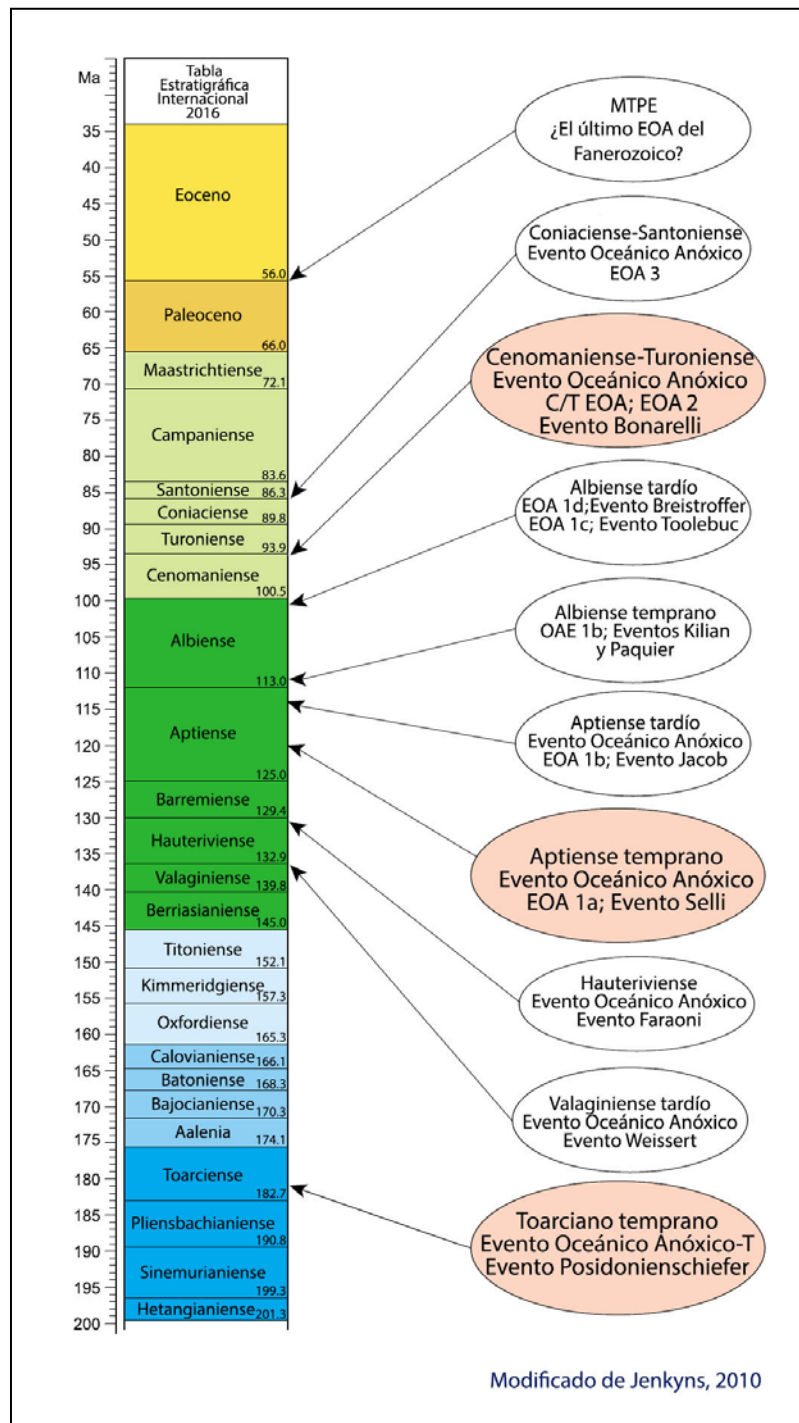


Figura 11. Geocronología y la nomenclatura de los principales Eventos Oceánicos Anóxicos (EOAs). Modificado de Jenkyns (2010).

82 cm y contenido máximo de COT de 23 %) en la sección Botaccione, ubicada en los Apeninos del norte de Italia (cuenca Umbria-Marche). Niveles equivalentes al nivel Bonarelli han sido estudiados tanto en distintas secciones que afloran en el norte y en el sur de Italia, con espesores menores a 2,5 m y con contenidos máximos de COT de 26,5 % (Bellanca *et al.*, 2002; Coccioni *et al.*, 2006), como en el oeste de Grecia (espesor de 35 cm y contenido máximo de COT de 45 %; Karakitsios *et al.*, 2004 y 2007; Kraal *et al.*, 2010), en la cuenca Tarfaya del suroeste de Marruecos (contenido máximo de COT entre 18 y 20 % en varios pozos exploratorios; Kuhnt *et al.*, 2001; Kolonic *et al.*, 2002 y 2005; Lüning *et al.*, 2004; Tsikos *et al.*, 2004a; Kraal *et al.*, 2010) y otras localidades en el norte de Africa (norte de Marruecos, Argelia y Túnez; “black shales” con contenidos máximos de COT de 40 %; Lüning *et al.*, 2004), en el océano Atlántico norte (sitio 1276 del “Ocean Drilling Program”; ODP por sus siglas en inglés; espesor de 3,5 m y contenido máximo de COT de 13,4 %; Kuypers *et al.*, 2002b y 2004b; Sinninghe-Damsté *et al.*, 2010), en el centro y noreste de México (contenido máximo de COT de 24 %; Duque-Botero y Maurrasse, 2004; Núñez-Useche *et al.*, 2016), en el Alto Demerara ubicado océano Atlántico Ecuatorial oeste (varios sitios del ODP en la plataforma continental de Surinam; contenido máximo de COT de 29 %; Erbacher *et al.*, 2005; Meyers *et al.*, 2006 y 2009; van Bentum *et al.*, 2009; Kraal *et al.*, 2010) y en el océano Atlántico Sur, en el ambiente abisal de la cuenca Angola (sitio 530 del “Deep Sea Drilling Project”, DSDP por sus siglas en inglés; con un contenido máximo de COT de 20 %; Kraal *et al.*, 2010; Wagner *et al.*, 2013). En la cuenca de Maracaibo, noroeste de Venezuela, el EOA 2 ha sido estudiado por Pérez-Infante *et al.*, (1996), dentro de la Formación la Luna, en un afloramiento en el piedemonte de la Sierra de Perijá, con un contenido máximo de COT de 11 %.

El EOA 1a del Aptiense Temprano (nivel Selli, ~ 120 Ma), tiene su localidad tipo en la sección Gorgo y Cerbara en la cuenca Umbria-Marche, ubicada en los Apeninos centrales del norte de Italia (Baudin *et al.* 1998; Menegatti *et al.*, 1998; Pancost *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2008) y presenta un espesor de 1,92 m y un valor máximo de COT de 7,3 % (Baudin *et al.*, 1998). Sus secciones equivalentes han sido estudiadas en Italia en la sección Cismon de la cuenca Belluno, ubicada en el sur de los Apeninos italianos, donde el nivel Selli presenta un espesor de 5 m y un valor máximo de COT de ~ 4,7 (Erba *et al.*, 1999 en Coccioni *et al.*, 2006). Otras secciones equivalentes en Italia incluyen los estudios de Bellanca *et al.*, (2002), en el noroeste de Sicilia y

Blättler *et al.*, (2011), en la Península de Gargano. El equivalente del nivel Selli en la cuenca Vocontian del sur de Francia es el nivel Goguel, en la sección Serre Chaittieu, con un espesor de 2,5 m (Herrle y Mutterlose, 2003), con secciones equivalentes en el oeste de Grecia continental (Karakitsios *et al.*, 2004) y en el norte y sur de España (Najarro *et al.*, 2011; Quijano *et al.*, 2012; Gaona-Narváez *et al.*, 2013a; Sánchez-Hernández y Maurrase, 2015; Naafs *et al.*, 2016). En la sección Cau, ubicada cerca del límite sur del paleomargen de Iberia (Andalucía, sur de España), el EOA 1a está representado por un intervalo de roca de ~ 40 m (Naafs *et al.*, 2016).

Además de estar bien representado en el área que ocupaba en antiguo océano Tetis, los equivalentes al nivel Selli han sido identificados en el océano Atlántico Norte (Li *et al.*, 2008), en la Meseta Mazagan ubicada en la plataforma continental de Marruecos (sitio 545 del DSDP; Herrle *et al.*, 2004); en el noroeste de México (Bralower *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2008; Núñez-Useche *et al.*, 2014), en una serie de mesetas oceánicas en el océano Pacífico, ubicadas en latitudes entre 10° S y 40° N, entre ellas “Shatsky Rise” (espesor de ~ 1,2 m y contenido máximo de COT de hasta 40 %; Robinson *et al.*, 2004; Dumitrescu y Brassel, 2006), “Magellan Rise”, la meseta Manihiki, “Resolution Guyot” y las montañas submarinas del Pacífico medio (Jenkyns y Wilson, 1999; Robinson *et al.*, 2004; Dumitrescu y Brassell, 2005 y 2006; Li *et al.*, 2008; Blättler *et al.*, 2011), y en las calizas alóctonas La Calera del Complejo Franciscan en California (Jenkyns, 1980; Sliter, 1989a y 1999; Jenkyns y Wilson, 1999). La base de la Formación Paja del Aptiense Temprano, sedimentada en el flanco oeste de la Cordillera Oriental de Colombia (sección Curití), está compuesta por una alternancia de calizas, lutitas y lutitas argiláceas (Gaona-Narváez *et al.*, 2013b). Este intervalo de ~ 6,3 m de espesor presenta un alto contenido de COT (valores de hasta 8,8 %) y se corresponde con el EOA 1a (Gaona-Narváez *et al.*, 2013b).

El primer sub-evento del EOA 1b está representado por el nivel Jacob (Aptiense Tardío; ~ 114 Ma) en la cuenca vocontian del sur de Francia (espesor de ~ 74 cm y contenido máximo de COT de 2,5%; Bréhéret, 1994 y 1997 en Herrle *et al.*, 2004; Heimhofer *et al.*, 2006) y sus niveles equivalentes en la cuenca Umbria Marche en el norte de Italia (nivel 113; espesor de ~ 80 cm y contenido máximo de COT de 5,9 %; Coccioni *et al.*, 2006 y 2015; Kennedy *et al.*, 2014; Sabatino *et al.*, 2015). Dicho evento también ha sido identificado en la Sierra Madre del noreste de México (Bralower *et al.*, 1999), en la plataforma continental de Marruecos (sitio 545 del

DSDP; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011), en el océano Atlántico Norte (sitio 1276 del ODP; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011), en el golfo de México (costa afuera de Florida, U.S.A; sitio 1049b del ODP; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011).

El segundo sub-evento del EOA 1b ha sido llamado nivel Kilian (Albiense Temprano; EOA 1b; ~ 113 Ma) por Bréhéret, (1994 y 1997 en Herrle *et al.*, 2004), en la sección Pré-Guittard de la cuenca Vocontian (intervalo de ~ 74 cm de espesor y con un contenido máximo de COT de ~ 3,3 %), con estudios posteriores realizados en esa misma sección por Herrle y Mutterlose, (2003); Herrle *et al.*, (2004) y Kennedy *et al.*,(2014). Su equivalente en la sección Poggio le Guaine de la cuenca Umbria-Marche (Apeninos de Italia) tiene un espesor de ~ 40 cm y un valor promedio de COT de ~ 1,1 % (Coccioni *et al.*, 2015). También ha sido identificado en la plataforma continental de Marruecos (sitio 545 del DSDP; espesor de ~ 80 cm y contenido máximo de COT de ~ 5 %; Huber y Leckie, 2011; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011), en el océano Atlántico Norte Oeste (“Blake Nose”, costa afuera de Florida, U.S.A; sitio 1049 del ODP; Huber y Leckie, 2011; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011) y en el Atlántico Norte (cuenca Newfoundland, costa afuera de Canadá; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011).

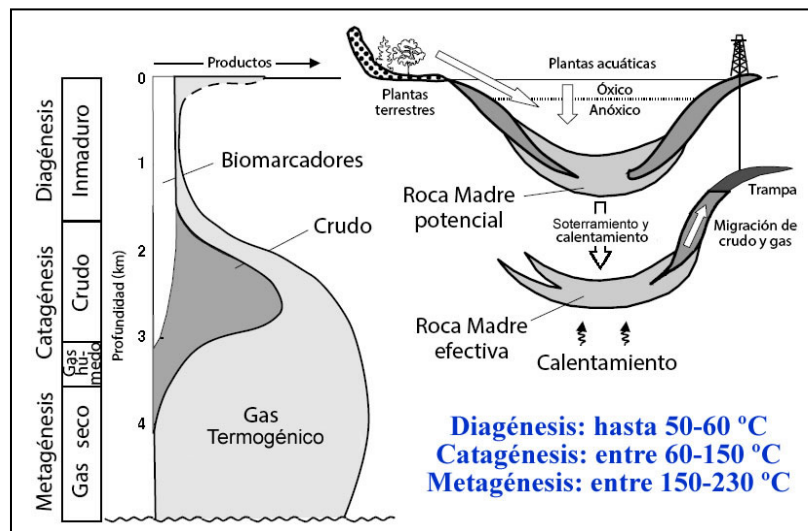
El nivel Paquier es el sub-evento 3 del EOA 1b (Albiense Temprano; ~ 111 Ma) y ha sido identificado en diversas áreas del antiguo océano Tetis (Francia, Grecia, norte de África), en el océano Atlántico Norte y en el noreste de México (Bréhéret, 1994 y 1997 en Herrle *et al.*, 2003a y 2004; Bralower *et al.*, 1999; Erbacher *et al.*, 2001; Kuypers *et al.*, 2001 y 2002a; Herrle *et al.*, 2003 a y b; Tsikos *et al.*, 2004b, Wagner *et al.*, 2008; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011). En la sección L'Arboudeysse de la cuenca Vocontian, dicho nivel presenta un espesor de 1,63 m y un contenido de COT entre 3 y 8 % (Herrle *et al.*, 2004), mientras que en la sección Poggio le Guaine de la cuenca Umbria-Marche, su espesor es de 25 cm y el contenido máximo de COT es de 9,8 % (Coccioni *et al.*, 2006). En la sección Gotzikas de la cuenca Ionian en el oeste de Grecia, Grecia continental, el nivel Paquier tiene un espesor de 15 cm y un contenido máximo de COT de 29 % (Tsikos *et al.*, 2004a), mientras que en el océano Atlántico Norte Oeste (sitio 1049 del ODP; Huber y Leckie, 2011), éste presenta un espesor de ~ 46 cm y un contenido máximo de COT de 12,3 % (Erbacher *et al.*, 2001; Kuypers *et al.*, 2002a; Friedrich *et al.*, 2005; Huber y Leckie, 2011; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011).

LUTITAS NEGRAS Y ROCAS MADRE

El término lutita negra (“black shales”) comúnmente hace referencia a una variedad de rocas de grano fino y color oscuro, con proporciones variables de sedimentos de arcilla, carbonato y sílice biogénico y con un contenido de materia orgánica superior al promedio en una roca de origen marino. Dicho término se ha usado para agrupar a una variedad de rocas comúnmente sin una definición específica y con orígenes y características distintas, de acuerdo al tipo de cuenca y al ambiente de sedimentación (Jenkyns, 1980; Wignall., 1994; Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012).

Rocas madre efectivas

Una roca madre es definida como cualquier roca que tenga suficiente contenido de COT (valor mínimo de 0,5 %) y la capacidad de generar y expulsar suficientes hidrocarburos como para formar una acumulación de crudo o gas. Una roca madre potencial es aquella que es inmadura para generar petróleo en su ambiente natural dentro del subsuelo, pero que puede generar cantidades significativas de petróleo (crudo y/o gas) si se produce un aumento de la temperatura por soterramiento profundo. Una roca madre efectiva es aquella que ya ha generado y expulsado petróleo (Hunt, 1995; Peters *et al.*, 2005a; Figura 12).



Querógeno → Bitumen → Crudo + Gas + residuo

Figura 12. Evolución generalizada de la materia orgánica durante y después de la sedimentación. La escala de profundidad puede variar dependiendo de diferentes factores, entre ellos en gradiente geotérmico y su variación de acuerdo al tipo de ambiente tectónico, y el tipo de materia orgánica. Las rocas madre potenciales pueden convertirse en efectivas durante la catagénesis. Modificado de Peters *et al.*, 2005a. Figura original: División de Tecnología, Exploración y Producción Texaco Chevron, división de Chevron USA Inc.

Las condiciones propicias para la sedimentación de las lutitas negras durante el Cretácico medio se generaron en intervalos de tiempo específicos en los cuales la tasa de ascenso del nivel del mar incrementó, lo cual produjo transgresiones rápidas, un aumento en las paleo-profundidades de los ambientes de sedimentación y la creación de mares epicontinentales (Bjerrum *et al.*, 2006; Figura 13), debido a una alta tasa de producción de corteza oceánica y a los eventos de emplazamiento de LIPs, propiciando altas temperaturas globales y ocasionando el modo climático “Hothouse” (Kidder y Worsley, 2010).

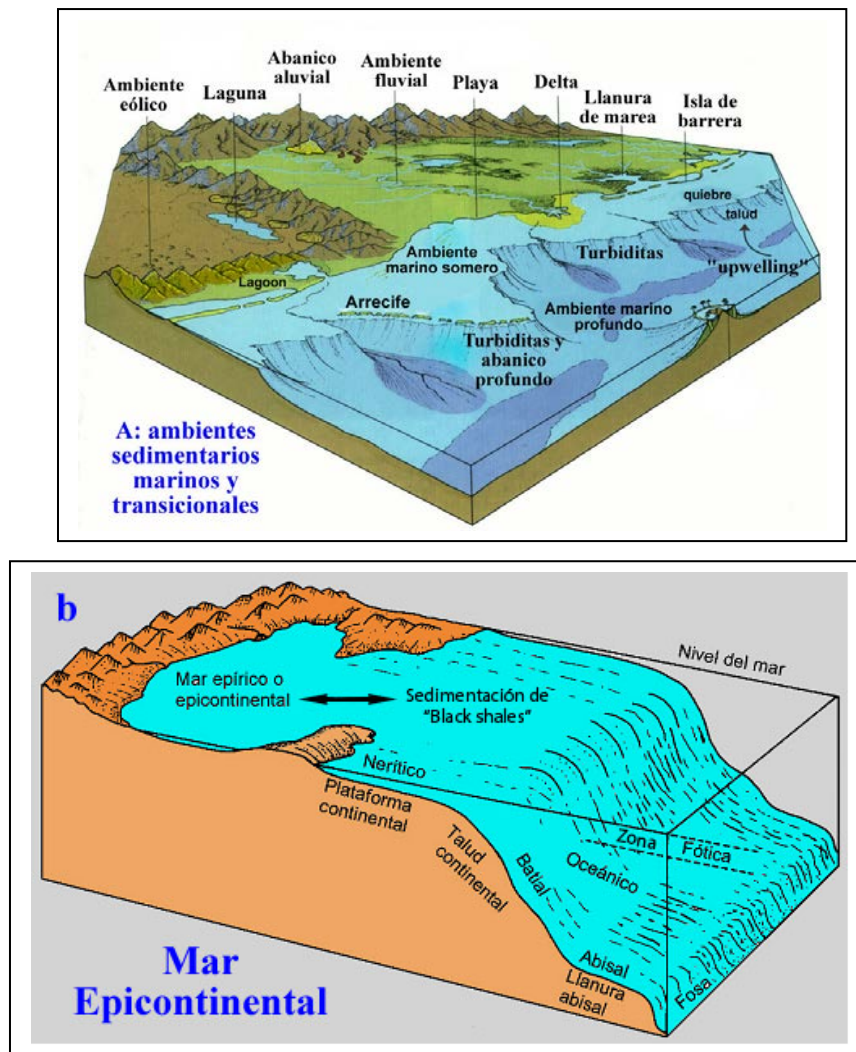


Figura 13. Transgresiones eustáticas como mecanismo para la generación de condiciones anóxicas; (a) las transgresiones marinas inundaron vastas áreas compuestas por diversos ambientes sedimentarios transicionales y continentales; (b) generación de mares epicontinentales, ambientes que actuaron como una gran trampa de nutrientes, lo que aunado a la naturaleza somera de estos océanos juveniles, conllevó al desarrollo de condiciones anóxicas dentro de la zona fótica. Modificado de Méndez-Baamonde, 2009.

De acuerdo con Wignall (1994), las lutitas negras transgresivas pueden ser clasificadas de acuerdo a su ubicación dentro de una secuencia estratigráfica:

- Lutitas Negras de Máxima Inundación: éstas se sedimentan como consecuencia de una rápida transgresión y suprayacen a una sedimentación de características transgresivas (TST; la tasa de ascenso del nivel del mar supera a la tasa de sedimentación), lo cual conlleva a un aumento en el espesor de la columna de agua, representando una superficie de máxima inundación.
- Lutitas Negras Transgresivas Basales: éstas se encuentran suprayaciendo a una sedimentación de nivel alto (HST; el ascenso del nivel del mar es contrarrestado por la tasa de sedimentación), lo cual implica que también son facies sedimentadas en ambientes someros. De igual forma, las lutitas negras transgresivas basales se sedimentan como consecuencia de una transgresión marina y éstas suprayacen a límites de secuencias que, en algunos casos, también representan discordancias.

Incorporación del azufre (S) a la materia orgánica

La incorporación del azufre (S) en las macromoléculas que integran al querógeno puede ser un indicativo de ciertas condiciones en el ambiente de sedimentación. Las condiciones anóxicas favorecen la actividad de las bacterias sulfato-reductoras, lo que resulta en la producción de sulfuro (S^{2-}), el cual es usualmente tomado rápidamente por los iones de Fe^{2+} , especialmente en sedimentos siliciclásticos y argiláceos. Cuando el suministro de iones Fe^{2+} es limitado, se produce sulfuro de hidrógeno libre (H_2S o HS^-) y polisulfuros (HS_4^- , HS_5^- , S_4^{2-} y S_5^{2-}), los cuales pueden reaccionar con la materia orgánica durante la diagénesis. Por lo tanto, la formación de querógenos ricos en azufre es más común en sedimentos carbonáticos, silíceos (sílice biogénico) y evaporitas, donde solamente pequeñas cantidades de Fe^{2+} están disponibles (Killops y Killops, 2005).

Biomarcadores

Los biomarcadores son fósiles moleculares compuestos principalmente por carbono, hidrógeno y otros elementos como el oxígeno, azufre y nitrógeno (Simoneit, 2002), cuya estructura o esqueleto básico sugiere un origen que puede ser relacionado a un organismo vivo (Hunt, 1995).

Durante la diagénesis y catagénesis, las moléculas de estos productos naturales (fitoplancton, algas marinas, zooplancton, bacterias, plantas superiores) pierden grupos funcionales, pero su esqueleto carbonado permanece intacto, por lo que se puede establecer una relación precursor-producto entre el producto natural y su análogo presente en la materia orgánica de rocas madre y en crudos (Philp y Oung, 1988; Gaimes *et al.*, 2009; en López, 2013).

Estos precursores son generalmente lípidos, pigmentos y otros materiales membranosos, ya que poseen una mayor capacidad de preservación que componentes más lábiles como los aminoácidos y azúcares (López, 2013). Los investigadores en el área de la geoquímica orgánica deben enfocarse en la preservación de biomarcadores específicos para los estudios sobre el tipo de materia orgánica presente en rocas madre, las características del ambiente de sedimentación, la litología y madurez térmica alcanzada por la materia orgánica presente en rocas madre, el nivel de biodegradación en crudos, así como las correlaciones crudo-roca madre y crudo-crudo (Hunt, 2005; Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005a; Konhauser, 2007).

Los procesos químicos que generan los biomarcadores a partir de sus precursores (oxigenación, reducción, hidrólisis, decarboxilación) son desencadenados en los ambientes de sedimentación como consecuencia de la cantidad de oxígeno: condiciones óxicas, disóxicas, subóxicas, anóxicas y anóxicas-euxínicas (López, 2013). Dependiendo de la estructura química, los biomarcadores pueden ser clasificados en dos grupos: saturados o alifáticos y aromáticos. Adicionalmente, existe un tercer grupo para cuyas estructuras no hay suficiente evidencia de su origen, a partir de un producto natural precursor. Este grupo es conocido como marcadores aromáticos (Peters *et al.*, 2005 a y b; López, 2013).

Estereoquímica de biomarcadores

Los isómeros son moléculas con el mismo número y tipo de átomos pero con diferentes arreglos atómicos en el espacio. Los átomos de los esteroisómeros están enlazados de manera idéntica, pero sus arreglos tridimensionales son diferentes. Los esteroisómeros α y β son idénticos, con excepción de la posición de los sustituyentes y la diferencia radica en la disposición en el espacio del átomo de hidrógeno (u otro grupo funcional) enlazado a un átomo de C específico (éste a su vez enlazado a otros tres átomos de C) dentro de un compuesto, por

debajo o por encima del plano de la molécula, respectivamente. Estas diferencias se observan en picos separados en los fragmentogramas debido a la diferencia en el tiempo de retención. También existen diferencias en la forma en que las cadenas se enlazan al sistema de anillos, de manera que dos moléculas pueden ser idénticas en cuanto al número y tipo de átomos y también en el tipo de enlaces entre ellos, pero las diferencias en la orientación espacial de los grupos genera dos moléculas, las cuales entre sí, son imágenes especulares o isómeros R y S. La isomerización ocurre en átomos de C asimétricos, también denominados carbonos quirales, los cuales están enlazados a cuatro sustituyentes distintos. Los isómeros R son de origen biológico y a medida que avanza la madurez de querógeno, se va formando el isómero geológico S (Hunt, 1995; Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005a).

Transformación de los biomarcadores durante la maduración del querógeno

Para estimar la madurez térmica alcanzada por una roca madre, se usan las relaciones entre ciertos biomarcadores saturados y aromáticos, los cuales son el resultado de dos tipos de reacciones (Peters *et al.*, 2005b):

- A. Craqueo térmico (incluyendo aromatización).
- B. Isomerización configuracional en determinado carbono asimétrico (la más común).

Las relaciones de biomarcadores más utilizadas para determinar la madurez en bitúmenes y crudos se presentan en la Figura 14.

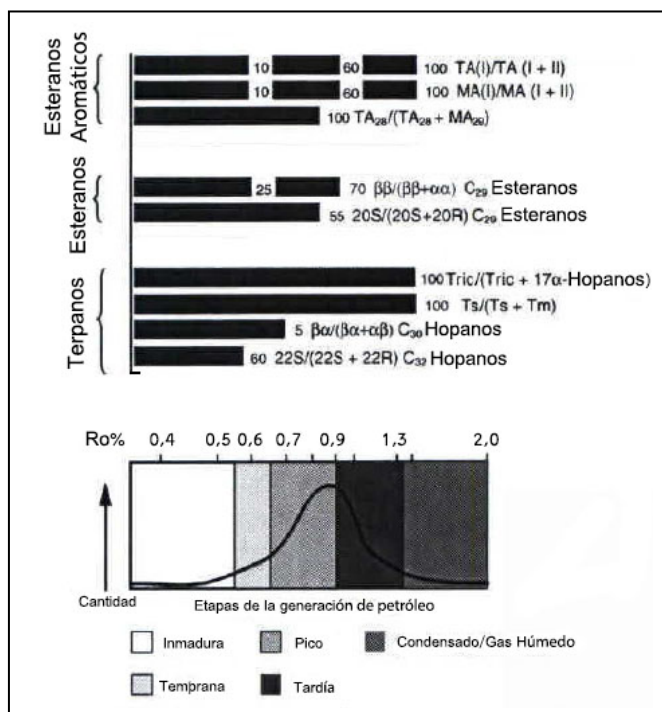


Figura 14. Relaciones de biomarcadores comúnmente usadas como parámetros de madurez térmica y su relación con la curva de generación de crudo y la reflectancia de vitrinita (% Ro). Las relaciones se diferencian entre sí en base a las clases de biomarcadores involucrados (terpanos, esteranos, monoaromáticos o tri-aromáticos), el alcance de la reacción (porcentaje de culminación al alcanzar el equilibrio, indicado con las barras sólidas) y su relación con respecto a las etapas de generación de petróleo. Modificado de Peters *et al.*, 2005b.

ANOXIA DENTRO DE LA ZONA FÓTICA

La sedimentación de facies de lutitas negras en ambientes someros durante los EOAs del Cretácico medio, se caracterizó por la expansión de la zona de mínimo oxígeno hasta la plataforma como consecuencia de transgresiones marinas, lo que conllevó al desarrollo de condiciones anóxicas dentro de la zona fótica (Jenkyns, 1980; Pancost *et al.*, 2004; van Breugel *et al.*, 2005 y 2006; Meyer y Kump, 2008; Kidder y Worsley, 2010). A su vez, la estratificación de las aguas superficiales, principalmente en mares epicontinentales, debido al aumento en el influjo de agua dulce desde los continentes, desarrolló las condiciones idóneas para el predominio de la productividad primaria bacterial sobre la fitoplanctónica (Kuypers *et al.*, 2001 y 2002a; Killops y Killops, 2005; Meyers, 2006 y Meyers *et al.*, 2009).

Durante los intervalos de tiempo de mayor expansión de la zona de mínimo oxígeno (interfase óxica-anóxica somera), los ambientes anóxicos fueron a su vez euxínicos ($\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ libre; Meyer y Kump, 2008; Kidder y Worsley, 2010). A su vez, la anoxia también pudo desarrollarse sin producción de H_2S durante pequeños intervalos de tiempo. La anóxia-ferruginosa, o anoxia no-sulfídica, es un estado que puede ser considerado esencialmente como intermedio entre condiciones anóxicas-euxínicas y óxicas, y se caracteriza por un aumento en la concentración de Fe^{2+} en la columna de agua (Poulton y Canfield, 2011).

La generación de un ambiente anóxico-euxínico dentro de la zona fótica en un ambiente de plataforma somera implica la somerización del quimiocline (Meyer y Kump, 2008; Kidder y Worsley, 2010), término que representa la profundidad de la columna de agua en la cual aparece el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y desaparece el oxígeno (Sinninghe Damsté, 1993). A su vez, el término redoxclino (Taylor *et al.*, 2006) indica el intervalo de profundidad dentro de la columna de agua en la cual se inician las reacciones redox que generan la transición entre condiciones óxicas y anóxicas (ejemplo; la reducción de $\text{Fe}[\text{III}]$ a Fe^{2+}). Por lo tanto, el término redoxclino también hace referencia a una interfase óxica-anóxica, sin embargo en la parte superior de éste puede haber oxígeno en bajas concentraciones, por lo que el redoxclino se inicia con la transición de un ambiente disódico a subódico (ejemplo; la reducción de $\text{Mn}[\text{IV}]$ a Mn^{2+}) y luego a un ambiente anóxico. En este trabajo, el uso del término quimiocline indica condiciones anóxicas-euxínicas (presencia de $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$; Figura 15).

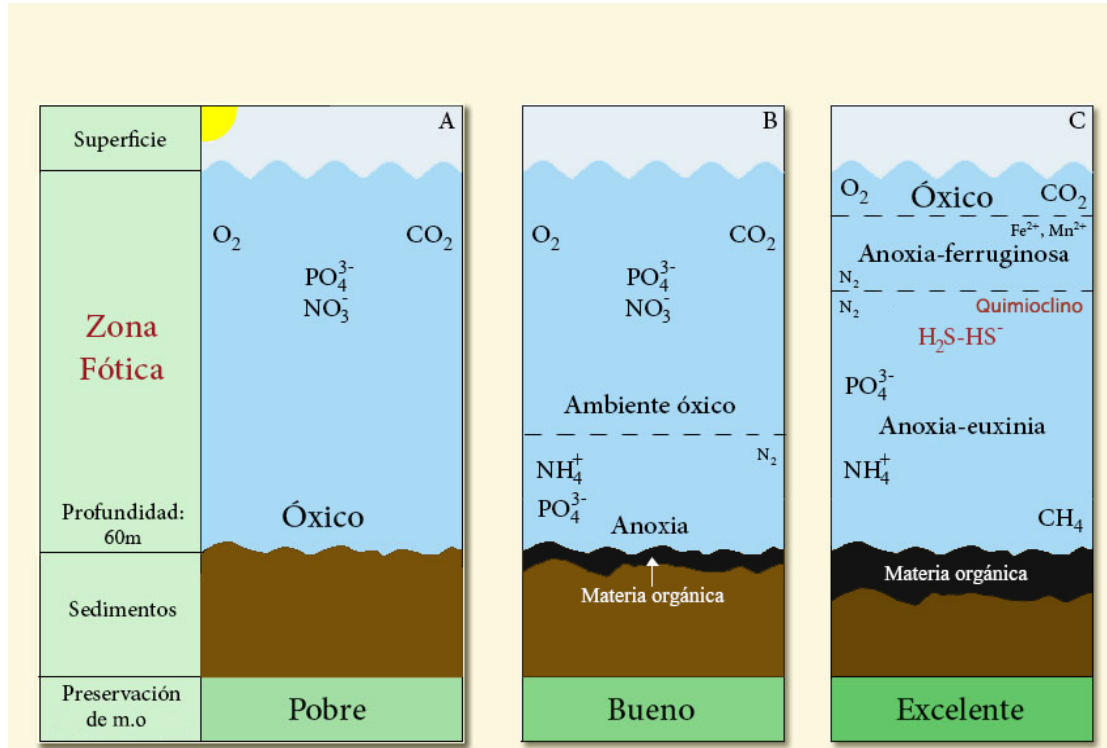


Figura 15. Esquema que representa las variaciones en la profundidad de las condiciones anóxicas y en el desarrollo del quimiocliño (interfase O_2 - H_2S) dentro de la zona fótica. A medida que ocurre la expansión de la zona de mínimo oxígeno, el quimiocliño se someriza, con lo cual se incrementa la tasa de preservación de la materia orgánica. Es en estos intervalos de tiempo cuando la productividad primaria en las aguas superficiales aumenta debido a la eutrofización, lo que aunado al aumento en la tasa de preservación, conlleva a un incremento en los valores del Índice de Hidrógeno en la materia orgánica. También hay que recalcar que durante la somerización del quimiocliño, la presencia tanto del zooplancton como de los organismos bentónicos disminuye drásticamente, por lo que la alta calidad de la materia orgánica no es afectada por los procesos de degradación o consumo de la misma por estos organismos. Especies en solución: PO_4^{3-} , NO_3^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} ; gases disueltos: O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 . Abreviación: m.o-materia orgánica. Modificado de Didyk *et al.*, (1978).

Los ambientes anóxicos dentro la zona fótica son idóneos para el desarrollo de la actividad bacterial tanto por encima como por debajo del quimiocliño (van Gemerden, 1993; Kuypers *et al.*, 2004a; Konhauser, 2007), de acuerdo a una serie de reacciones redox que ocurren a través de la columna de agua y que dependen de la zona que ocupan los distintos tipos de microorganismos con respecto a las condiciones óxicas, subóxicas, anóxicas y anóxicas-euxínicas del ambiente de sedimentación (Tabla 1), división establecida de acuerdo a las concentraciones de O_2 y HS^- disuelto (Konhauser, 2007). El incremento en la estratificación de las aguas superficiales intensifica los procesos de remineralización y el reciclaje del C agotado en ^{13}C en la zona fótica, tanto en el ambiente óxico como en el ambiente anóxico, generando un enriquecimiento paulatino

en lípidos en detrimento de las proteínas y los carbohidratos (hipótesis Küspert; Küspert, 1982 en Meyers, 2014), propiciando el desarrollo de condiciones anóxicas-euxínicas muy someras y generando una relación proporcional entre el aumento en la cantidad de materia orgánica preservada y el aumento en la calidad de la misma, representada por el valor del Índice de Hidrógeno (Kuypers *et al.*, 2004b).

Concentración de oxígeno (mL O ₂ /L H ₂ O)	Ambiente
8 a 2,0	Óxico
2 a 0,2	Disóxico
0,2 a 0,0	Subóxico
0,0	Anóxico
0,0 y H ₂ S libre	Anóxico euxínico

Tabla 1. Clasificación de los ambientes sedimentarios de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto en el ambiente acuoso (Hunt, 1995).

Las reacciones presentadas en la Tabla 2 ejemplifican los procesos de mayor relevancia dentro de la columna de agua de un ambiente marino somero, los cuales son mediados por las bacterias de acuerdo a la zonación establecida como consecuencia de las variaciones en las condiciones redox dentro de la columna de agua. Dichas reacciones y sus balances netos son resumidos a continuación (van Gemerden, 1993; Kuypers *et al.*, 2003; Dupraz y Visscher, 2005; Konhauser, 2007; Dupraz *et al.*, 2008; Jenkyns, 2010; Tabla 2): 1) fotosíntesis por parte de cianobacterias fijadoras de C, producción de materia orgánica y precipitación de CaCO₃ (ambiente óxico); 2) respiración por parte de heterótrofos aeróbicos mediante el consumo del O₂, oxidación del carbono orgánico y disolución de CaCO₃ (ambiente óxico); 3) nitrificación por parte de bacterias amonio-oxidantes, reacción que disminuye el pH (ambiente óxico); 4) amonificación por parte de nitrato-reductores, con precipitación de CaCO₃ (ambiente sub-óxico); 5) oxidación del sulfuro que escapa del ambiente anóxico por advección por parte de bacterias sulfuro-oxidantes, con disolución de CaCO₃ (ambiente sub-óxico, suprayaciendo al redoxclino); 6) solubilización de los óxidos e hidróxidos de Mn (reducción disimilatoria del Mn[IV]), degradación de materia orgánica por parte de respiradores anaeróbicos y aumento en la alcalinidad y el pH (ambiente sub-óxico; inicio del redoxclino); 7) solubilización de hidróxidos de Fe(III) y otras fases

minerales como hematita y goetita (reducción disimilatoria del Fe[III]) y degradación de la materia orgánica por parte de respiradores anaeróbicos, con aumento en la alcalinidad, el pH, así como la generación de las condiciones para la precipitación de pirita (ambiente sub-óxico y anóxico); 8) desnitrificación y degradación de materia orgánica por parte de bacterias anoxigénicas heterótrofas (ambiente sub-óxico y anóxico; inicio del quimioclijo); 9) oxidación anaeróbica del amonio por parte de bacterias anammox (ambiente anóxico); 10) producción de materia orgánica y precipitación de carbonato biogénico por parte de bacterias anoxigénicas fotoautótrofas (bacterias sulfurosas verdes y púrpura; ambiente anóxico); 11) fotosíntesis anoxigénica por parte de cianobacterias anaeróbicas mediante el consumo de H₂S para generar biomasa; 12) reducción del sulfato por parte de bacterias sulfato-reductoras anoxigénicas heterótrofas, degradación de materia orgánica y precipitación de carbonato (ambiente anóxico); 13) metanogénesis como etapa terminal en la degradación de la materia orgánica y generación de metano (CH₄) por parte de bacterias metanogénicas heterótrofas, con aumento en la alcalinidad (ambiente anóxico).

<p>1) $2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{O}_2$ Cianobacterias fotosintéticas oxigénicas autótrofas</p> <p>2) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ Bacterias heterótrofas aeróbicas</p> <p>3) $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ Bacterias amonio-oxidantes (nitrificación)</p> <p>4) $2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{NO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{NH}_4^+$ Bacterias nitrato-reductoras (amonificación)</p> <p>5) $\text{HS}^- + 2\text{O}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ Bacterias sulfuro-oxidantes</p>	Ambiente óxico
<p>6) $\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{MnO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 7\text{OH}^-$ Reducción disimilatoria de Mn(IV)</p> <p>7) $\text{CH}_3\text{COOH} + 8\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 8\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 15\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$ Reducción disimilatoria de Fe(III)</p> <p>8) $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$ Denitrificación por bacterias anoxigénicas</p>	Radoclijo
Quimioclijo	
<p>9) $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Oxidación anaeróbica del amonio por bacterias anammox</p> <p>10) $3\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow 2\text{CH}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ Bacterias anoxigénicas fotoautótrofas</p> <p>11) $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Cianobacterias fotosintéticas anoxigénicas</p> <p>12) $2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{HS}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Bacterias sulfato-reductoras</p> <p>13) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$ Bacterias metanogénicas</p>	Ambiente anóxico

Tabla 2. Zonación bacterial en ambientes marinos acuáticos de pH alcalino y en la interfase agua-sedimento, de acuerdo a la oxidación en la columna de agua. Reacciones tomadas de: Demaison y Moore, 1980; van Germerden, 1993; Kuypers *et al.*, 2003; Dupraz y Visscher, 2005; Konhauser, 2007; Dupraz *et al.*, 2008.

Ciclo del fósforo de acuerdo a su solubilidad reductiva

A medida que la concentración de O₂ disuelto en la columna de agua disminuye, mayor cantidad de fósforo puede alcanzar la interfase agua-sedimento debido a la acumulación de material orgánico. En ese caso, las diversas formas del fósforo reactivo (P_{react}) presente en los sedimentos, las cuales son el fósforo ligado a los oxihidróxidos de hierro (III), el fosfato autigénico y el fósforo presente en la materia orgánica (material particulado y restos zooplancton) que logran traspasar la interfase óxica-anóxica, van perdiendo la eficiencia para ser soterrados a medida que la anoxia se hace sostenida, por lo que este elemento paulatinamente va quedando en solución y disponible como nutriente, proceso de reciclaje que actúa principalmente en los ambientes de plataforma (no así en los ambientes profundos o de mar abierto), en conjunción con eventos transgresivos y de manera sincrónica al aporte de fósforo proveniente de los continentes y a la desaceleración de la circulación oceánica, conjunción que sostiene las condiciones anóxicas durante todo un evento anóxico (van Cappellen e Ingall, 1994; Handoh y Lenton, 2003; Bjerrum *et al.*, 2006; Slomp y van Cappellen, 2007; Meyer y Kump, 2008; Tsandev y Slomp, 2009; Kraal *et al.*, 2010; Figura 16). También hay un aumento del fósforo soluble reactivo debido a su liberación preferencial durante la degradación de la materia orgánica mediante el proceso de sulfato-reducción (van Cappellen e Ingall, 1994; Poulton *et al.*, 2015).

En dichas condiciones de altas concentraciones de fósforo soluble reactivo en ambientes de plataformas continentales con baja circulación oceánica, se incrementa la precipitación y soterramiento de fluorapatito autigénico en detrimento del soterramiento del P asociado a la materia orgánica y a los oxi-hidróxidos de Fe (van Cappellen e Ingall, 1994; Handoh y Lenton, 2003; Bjerrum *et al.*, 2006; Tribovillard *et al.*, 2006; Slomp y van Cappellen, 2007; Tsandev y Slomp, 2009; Figura 16). La principal fase mineral autigénica de fósforo precipitada es el carbonato-fluorapatito llamado francolita, cuya formación está condicionada por la alta productividad de materia orgánica, la concentración de fósforo, la alcalinidad, el pH y Eh y la actividad bacterial (van Cappellen e Ingall, 1994; Tribovillard *et al.*, 2006).

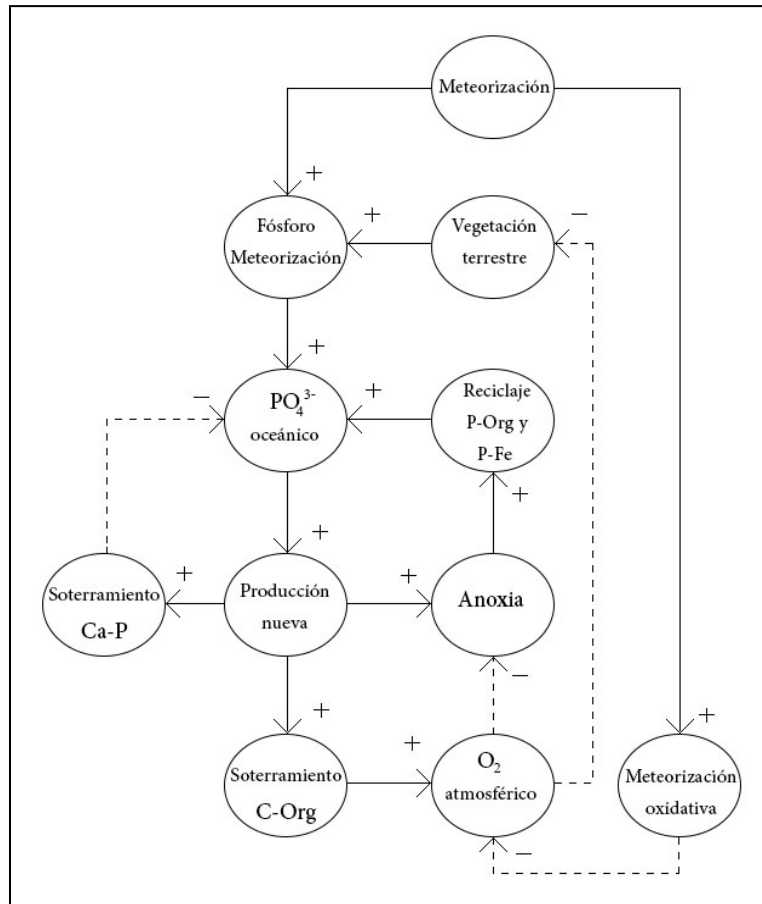


Figura 16. Ciclo del fósforo. “Feedback” positivos y negativos que involucran al P reactivo y su repercusión en la anoxia en los océanos. Las líneas punteadas con signo negativo indican relaciones inversas. La meteorización (M) es el mecanismo que controla el influjo de fósforo a los océanos y la remoción de O₂ de la atmósfera. Un “feedback” positivo envuelve un aumento en las concentraciones de fosfato en los océanos y una productividad primaria que amplifica la anoxia en una escala de tiempo de 10⁴ a 10⁵ años. La anoxia genera un incremento en la tasa de reciclaje del P ligado a la materia orgánica y a los oxihidróxidos (P_{org} y P-Fe) en los sedimentos, lo cual incrementa la concentración de PO₄³⁻ y por ende la productividad primaria, lo que a su vez incrementa la demanda de oxígeno y promueve la anoxia. Bajo estas condiciones se propicia la precipitación de fluorapatito autigénico (francolita; Ca-P). Modificado de Handoh y Lenton (2003).

Ciclo del Nitrógeno en ambientes marinos someros

La disponibilidad de Fe inyectado a los océanos durante los eventos de vulcanismo submarino aumentó la fijación de nitrógeno (N₂) por parte de las cianobacterias diazotróficas productoras de plancton bacterial, incrementó la eficiencia del metabolismo del carbono por parte de bacterias heterotróficas y también estimuló, pero en menor proporción, la producción de fitoplancton eucariótico durante los EOAs 1a y 2 (Leckie *et al.*, 2002). Ésta fue la causa de un aumento en la producción de biomasa bacterial durante estos dos EOAs (Jenkyns, 2001, 2007, 2010; Kuypers *et al.*, 2004a; Dumitrescu y Brassell, 2005; Kashiyama *et al.*, 2008).

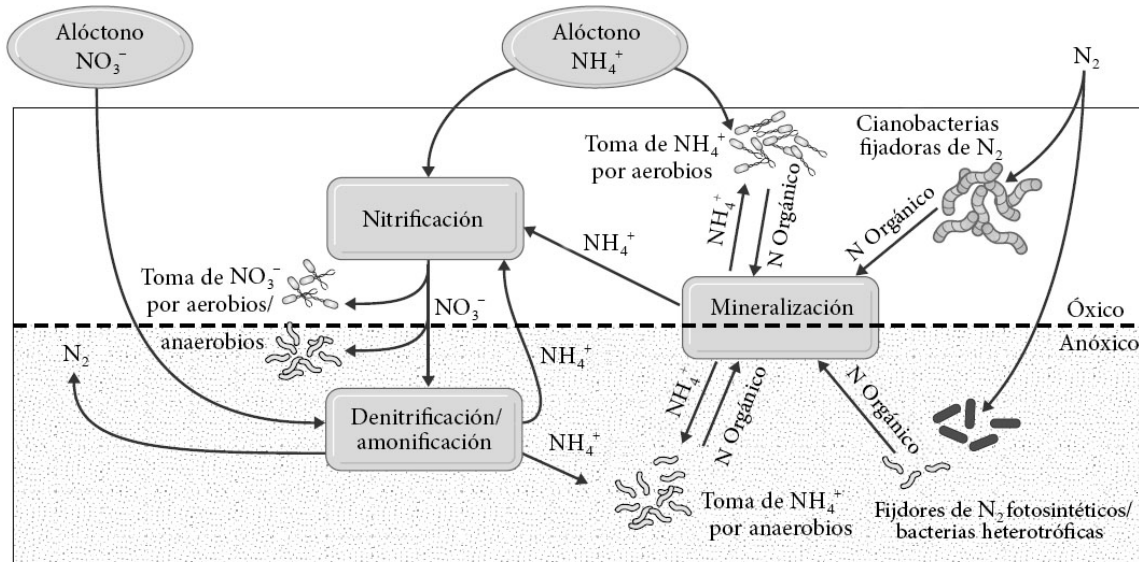


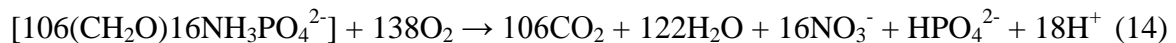
Figura 17. Ciclo del nitrógeno en ambientes marinos someros. Las diferentes reacciones que involucran al N en los ambientes marinos con una interfase óxica-anóxica involucran procesos de reciclaje de este nutriente biolimitante, ciclo que puede sostener la productividad primaria de bacterias fijadoras de nitrógeno (N_2). La especie que predomina en el ambiente óxico es el nitrato (NO_3^-), mientras que en el ambiente anódico estos últimos son reducidos a amonio (NH_4^+) por la amonificación y luego el amoníaco (NH_3) como producto final en la biomasa. El NO_3^- también puede ser reducido a N_2 en el quimiocline (ligeramente por debajo de la interfase $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$) mediante el proceso de denitrificación, mientras que el NH_4^+ también puede ser reducido a N_2 en el ambiente anódico y anódico-euxínico mediante el proceso anammox. Ambas reacciones facilitan la fijación de N_2 por parte de cianobacterias oxigénicas y anoxigénicas. La remineralización de la materia orgánica (degradación parcial o total por organismos heterótrofos aeróbicos y anaeróbicos, respectivamente) es la etapa clave en el reciclaje del N como nutriente, ya que reinserta al N previamente usado como nutriente en forma de amonio (NH_4^+), el cual también puede ser tomado directamente por el fitoplancton tanto en el ambiente aeróbico como en el ambiente anaeróbico. Las flechas indican la dirección del flujo. Modificado de Konhauser (2007).

La fijación de nitrógeno por las cianobacterias oxigénicas y anoxigénicas (van Germerden, 1993; Konhauser, 2007) fue un proceso ligado a la denitrificación por parte de bacterias anoxigénicas heterótrofas (reducción de nitrato en varias etapas: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) y a la oxidación anaeróbica de amonio mediante el proceso anammox ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; bacterias anammox que oxidan el NH_4^+ a directamente a N_2 , con la especie NO_2^- como aceptor de electrones; Kuypers *et al.*, 2003), reacciones que facilitaron la toma de N_2 por las cianobacterias productoras de biomasa, representando una ventaja con respecto al fitoplancton marino, e impidiendo que los nutrientes retornaran desde el ambiente anódico hacia profundidades más someras (Kuypers *et al.*, 2004a; Killops y Killops, 2005; Meyer y Kump, 2008; Jenkyns, 2010; Figura 17). La denitrificación (reducción de NO_3^- a N_2), el proceso

anammox (oxidación de NH_4^+ a N_2), la fijación de N_2 (producción de biomasa) y la degradación anaeróbica de la materia orgánica (formación de NH_4^+ como producto) son procesos que forman parte del ciclo del N (Falkowski, 2003) y que son claves para el sostenimiento de la anoxia y la preservación del material orgánico (Meyer y Kump, 2008; Meyers *et al.*, 2009; Figura 17).

Relación entre los ciclos del fósforo y nitrógeno en el aumento de la productividad primaria

Los procesos de denitrificación y anammox así como la fijación de N_2 para producir materia orgánica por parte de las cianobacterias, además de ser mediados por la disponibilidad de Fe, son estimulados por el aumento en la disponibilidad del fósforo; (Falkowski, 2003; De La Rocha, 2011; Ruvalcaba-Baroni *et al.*, 2014). Los ciclos del N y P y la reutilización cíclica de estos elementos biolimitantes, mediante la producción de materia orgánica (fijación de N_2 y biocaptación P) y la remineralización de la misma, permiten sostener las condiciones anóxicas durante extensos intervalos de tiempo (Morel y Price, 2003; Mort *et al.*, 2007; Meyers *et al.*, 2009; Ruvalcaba-Baroni *et al.*, 2014). La reacción 14 ejemplifica la remineralización de la materia orgánica, proceso acoplado al agotamiento del oxígeno (Falkowski, 2003; De La Rocha, 2011):



La transición de la anoxia hacia la anoxia-euxinia está caracterizada por un aumento en la producción de biomasa derivada de los procesos de remineralización de la materia orgánica en los ambientes anóxicos dentro de la zona fótica, lo cual está ligado a la disminución de la toma del NH_4^+ por el fitoplancton, al aumento de fijación de N_2 por las bacterias anammox, a un aumento en la tasa de denitrificación en las aguas intermedias (quimioclino), y a un aumento en la concentración de P soluble reactivo por debajo del quimioclino (Meyer y Kump, 2008; Kidder y Worsley, 2010).

PALEO-CLIMATOLOGÍA Y SU INFLUENCIA EN LA SEDIMENTACIÓN DE LOS EOAs

Las secuencias de rocas que se corresponden con los EOAs del Cretácico medio, aunque son descritas en afloramientos y núcleos como rocas oscuras y con un alto grado de laminación, fueron el resultado de variaciones en las condiciones paleo-ambientales del ambiente de sedimentación, debido a la conjugación y alternancia de una serie de variables orbitales, paleo-climáticas, paleo-geográficas y de las características intrínsecas de cada tipo de cuenca (profundidad, influjo o no de sedimentos siliciclásticos), las cuales se tradujeron en el registro sedimentario alrededor del mundo en la sedimentación de alternancias de calizas, margas y lutitas con variaciones significativas en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT (Arthur y Premoli Silva, 1982). Entre estas paleo-variables se destacan: (a) los ciclos orbitales de excentricidad, oblicuidad y precesión (ciclos de Milankovitch), los cuales controlaron, dentro de intervalos de tiempo no mayores a 400 Ka, las variaciones en la insolación recibida por la superficie de la Tierra, las variaciones en el nivel del mar (transgresiones y regresiones) generalmente con una amplitud no mayor a 20 m, la productividad primaria de materia orgánica y la precipitación de carbonato (Arthur y Sageman, 1994; de Boer y Smith, 1994; Li *et al.*, 2008; de Boer y Trabucho Alexandre, 2012; Giorgioni *et al.*, 2015); (b) las perturbaciones globales ligadas al clima “Hothouse”, de acuerdo a la alternancia de climas cálidos-húmedos y cálidos secos (Kidder y Worsley, 2010 y 2012; Hay y Floegel, 2012; Wagner *et al.*, 2013; Erba *et al.*, 2015; Giorgioni *et al.*, 2015), y; (c) los ciclos redox y los ciclos de dilución. Los primeros están ligados a la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua y los segundos se definen como la inhibición o disminución en la tasa de precipitación de carbonato debido al aumento en el influjo de sedimentos siliciclásticos (de Boer y Smith, 1994; Wignall, 1994; Meyers, 2006).

Ciclos de Milankovitch y su relación con los EOAs

Los parámetros astronómicos causan variaciones en la distribución espacial de la energía solar que alcanza la superficie de la Tierra. El ecuador calórico es la latitud en la cual la energía solar recibida es máxima durante el período de un año y éste se desplaza dentro de un límite aproximado entre 10° N y 10° S (latitudes tropicales), de acuerdo a la amplitud y frecuencia del ciclo de precesión, a su vez modulado por el ciclo de excentricidad, influencia que se extiende hasta las latitudes medias (entre 20-40°). Hacia mayores latitudes (> 40°), el efecto del ciclo de oblicuidad es más prominente (de Boer y Smith, 1994).

Los patrones cíclicos determinados en muchas de las rocas que se corresponden con los EOAs del Cretácico medio están ligados a la periodicidad de los ciclos de Milankovitch (Bellanca *et al.*, 2002; Kuypers *et al.*, 2004b; Rey, 2004; Rey *et al.*, 2004; Friedrich *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2008; Mittchel *et al.*, 2008; Malinverno *et al.*, 2010; Giogioni *et al.*, 2015). Las variaciones en el número de láminas de sedimento ligadas a los ciclos de precesión son en parte controladas por la modulación que ejercen los ciclos de excentricidad de 100 ka y 400 ka sobre los ciclos de precesión de 21 ka. En momentos de excentricidad mínima de 400 ka, el efecto de los ciclos de excentricidad de 100 ka sobre los ciclos de precesión es menor que durante un ciclo de excentricidad máxima de 400 ka, lo cual se traduce, en este último caso, en una mayor alternancia de capas ricas en carbonato y pobres en COT y viceversa, de acuerdo a la influencia de la precesión máxima (insolación máxima) y precesión mínima (insolación mínima) (Kuypers *et al.*, 2004b).

Sedimentación de lutitas negras de acuerdo al tipo de cuenca durante el Cretácico medio

En el Aptiense y Albiense la sedimentación de las lutitas negras correspondientes a los EOAs 1a y 1b en el dominio del Tetis ocurrió tanto en cuencas profundas, muchas de ellas de tipo “pull apart” (Jenkyns, 1980; Arthur y Premoli Silva, 1982; Sánchez-Hernández y Maurrasse, 2016), algunas aisladas del influjo de siliciclásticos como la cuenca Umbria-Marche (Coccioni *et al.*, 2006), u otras como la cuenca Vocontian, con una gran variabilidad en la paleo-profundidad de los ambientes e influjo de sedimentos siliciclásticos (Herrle *et al.*, 2003b). Dicha sedimentación también ocurrió en plataformas carbonáticas tanto someras como distales, ubicadas principalmente hacia el margen sur (Jenkyns, 1980; Bellanca *et al.*, 2002; de Gea *et al.*, 2003; Najarro *et al.*, 2011; Gaona-Narváez *et al.*, 2013a; Naafs *et al.*, 2016). La apertura del océano paleo-Atlántico iniciada con la creación del océano paleo-Atlántico Norte propició la sedimentación de lutitas negras en ambientes pelágicos y hemipelágicos (Li *et al.*, 2008; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011). A su vez, la apertura progresiva tanto del paleo-Atlántico Ecuatorial como entre los cratones de América del Norte y América del sur y del cratón de África con esta última, generó márgenes pasivos y mares epicontinentales (Figura 18), con la sedimentación de lutitas negras en ambientes de plataformas carbonáticas (facies de laguna interna, arrecifes, talud y cuenca) en latitudes tropicales y sub-tropicales en los océanos paleo-Caribe, paleo-Atlántico Ecuatorial y paleo-golfo de México (Jenkyns, 1980; Bralower *et al.*,

1999). En el océano paleo-Pacífico la sedimentación del EOA 1a estuvo concentrada en ambientes mid-oceánicos denominados “Guyots”, los cuales consistieron en ambientes de montañas marinas con un tope plano y ubicadas a profundidades desde muy someras hasta ~ 2000 m (Jenkyns y Wilson, 1999; Robinson *et al.*, 2004).

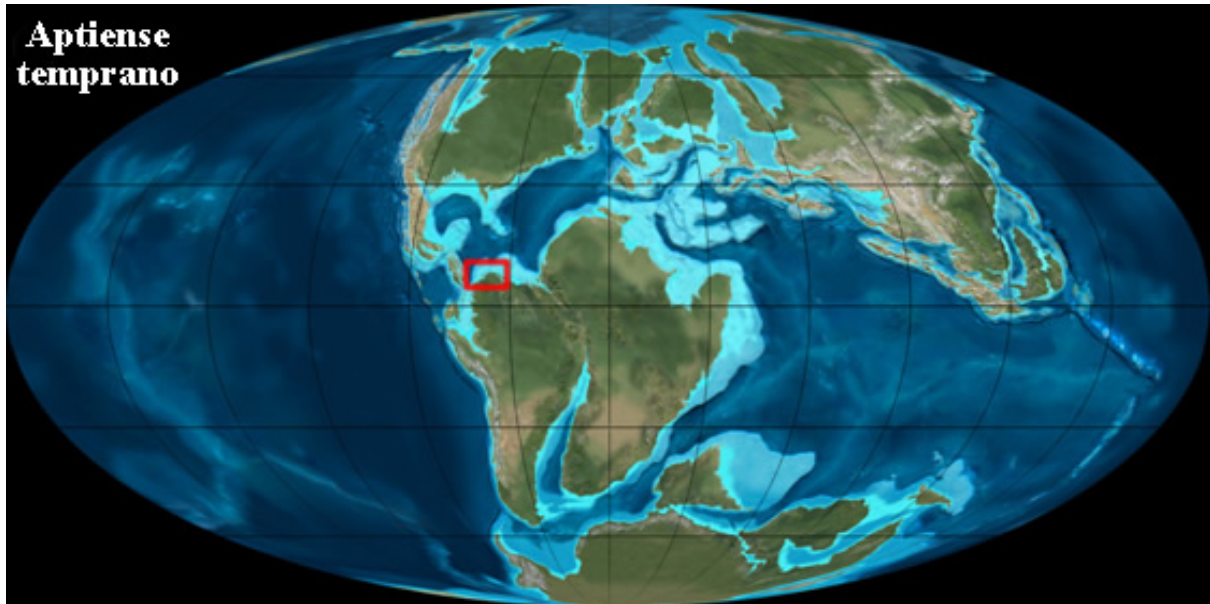


Figura 18. Paleogeografía del Aptiense Temprano (~ 120 Ma). La apertura iniciada en el paleo-Atlántico Norte y el pulso transgresivo al inicio del Aptiense ocasionó la formación de mares epicontinentales (áreas de color azul claro) en los márgenes continentales que circundaban a los océanos paleo-Caribe y paleo-golfo de México. Se resalta en el rectángulo rojo el margen pasivo del noroeste de la placa de América del Sur. Mapa paleogeográfico modificado de: www.nau.edu “Mollewide Plate Tectonic Maps”.

Crisis de biocalcificación en ambientes marinos durante los EOAs

El emplazamiento de Grandes Provincias Ígneas (LIPs) y la formación de las mesetas oceánicas Ontong-Java (paleo-Pacífico), Kerguelen (paleo-Índico Sur) y Caribe (paleo-Caribe), así como los eventos de vulcanismo sub-aéreo durante el Cretácico medio tuvieron una gran repercusión en el clima y los ecosistemas marinos a escala global, debido a las perturbaciones ligadas al exceso de CO₂ (Sinton y Duncan, 1997; Snow y Duncan, 2001; Bottini *et al.*, 2015; Erba *et al.*, 2015; Naafs *et al.*, 2016). Las altas concentraciones de dióxido de carbono en los océanos disminuyeron los valores de pH, redujeron el estado de saturación del CaCO₃ y consecuentemente aceleraron la disolución del carbonato en los ambientes marinos profundos, debido a la somerización del lisocline de la calcita hasta, por ejemplo, paleo-profundidades de ~ 1.200 m en el océano Tetis durante la sedimentación del EOA 1a en el Aptiense Temprano (Erba *et al.*, 2010). Este exceso

de CO₂ en el sistema océano-atmósfera generó una disminución en la producción tanto de carbonato biogénico por parte de organismos como los nanocónidos y foraminíferos planctónicos y bentónicos, como de carbonato inorgánico en ambientes tanto pelágicos como neríticos (Erba, 2004; Weissert y Erba, 2004), ya que las concentraciones de CO₂ pudieron ser tan altas como 2000 a 3000 ppm (Erba *et al.*, 2010).

En el caso de las secciones tipo de los EOAs 1 y 2 en la cuenca Umbria-Marche (paleo-latitud entre 20 y 25 °N), los niveles Selli (sección Gorgo y Cerbara; espesor de 1,92 m y valor máximo de COT de 7,3 %; Baudin *et al.*, 1998) y Bonarelli (sección Bottaccione; espesor de 0,82 m y valor máximo de COT de ~ 25 %; Arthur y Premoli Silva, 1982; Baudin *et al.*, 1998; Tsikos *et al.*, 2004a), respectivamente, están caracterizadas por un pobre contenido de carbonato de calcio y abundante chert y radiolarios (Arthur y Premoli Silva, 1982; Baudin *et al.*, 1998; Erba, 2004; Tsikos *et al.*, 2004a; Turgeon y Brumsack, 2006). Las paleo-profundidades estimadas son entre 1500-2500 m para la cuenca Umbria-Marche (Arthur y Premoli Silva, 1982), la cual estuvo aislada del influjo de sedimentos siliciclásticos durante la sedimentación de los EOAs del Cretácico medio (Coccioni *et al.*, 2006). Otro buen ejemplo es la sección del Aptiense Temprano que se corresponde con el EOA 1a en “Shatsky Rise” (paleo-latitud de ~ 5° S), océano Pacífico noroeste, cuya sedimentación rica en radiolarios, chert, cemento de sílice y un contenido de COT de hasta 40 %, se produjo en un ambiente pelágico de ~ 1300 m de profundidad, sin influencia del aporte de sedimentos siliciclásticos y materia orgánica proveniente de los procesos de meteorización continental (Robinson *et al.*, 2004; Dumitrescu y Brassel, 2006).

Estas características contrastan con los contenidos (%) de carbonato y COT en los intervalos de roca estudiados en las secciones de rocas que abarcan a los EOAs 2 y 3 en “Demerara Rise” en las costas de Surinam (paleo-latitud aproximada para el Cenomaniense-Turonense entre 2° y 5° N), con un contenido de carbonato entre 6 y 90 % y un contenido de COT de hasta 25 % (Erbacher *et al.*, 2005; Meyers *et al.*, 2006 y 2009; Friedrich *et al.*, 2008; Hofmann y Wagner, 2011) y cuyas paleo-profundidades en el océano paleo-Atlántico Ecuatorial se estiman entre someras (anoxia dentro de la zona fótica; van Bentum *et al.*, 2009) y batiales (entre 500 y 1000 m; Friedrich *et al.*, 2008), similares a las correspondientes a la parte media y superior de la Formación La Luna (Lorente y Boesi, 1988; Galea-Álvarez, 1989; Pérez-Infante *et al.*, 1996;

Bralower y Lorente, 2003; De Romero *et al.*, 2003; Rey, 2004 y Rey *et al.*, 2004). Las rocas correspondientes a el EOA 3 en la cuenca de Maracaibo (Formación La Luna; paleo-latitud de ~ 12° N), presentan un contenido de carbonato entre 35 y 80 % y un contenido de COT entre 2,5 y 10,8 % (Rey, 2004 y Rey *et al.*, 2004). Claramente existe una relación entre los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, los cuales a su vez dependen de la paleo-latitud, paleo-profundidad, características del ambiente de sedimentación y el tipo de cuenca, ya sean plataformas someras o distales dentro de márgenes pasivos, ambientes pelágicos y hemipelágicos, montañas marinas mid-oceánicas o cuencas “pull apart”.

Zonación climática y latitudinal y su influencia sobre la sedimentación de los EOAs

Durante el Cretácico medio, la zona de convergencia intertropical (ZCIT) se ubicaba a una paleo-latitud entre 5-7° S (Hofmann y Wagner, 2011; Wagner *et al.*, 2013; Figura 19), mientras que hoy en día ésta se sitúa ligeramente al norte del Ecuador (Philander *et al.*, 1996). Los márgenes continentales y mares epicontinentales en el hemisferio norte y ubicados aproximadamente entre los 3° (Ecuador calórico; latitudes tropicales) y los 20° (límite norte de las latitudes medias) se encontraban en el Cretácico medio bajo marcadas condiciones de contraste paleo-climáticas (zona de alto contraste), debido a la alternancia tanto de: (a) climas-húmedos, con ciclos hidrológicos intensificados que favorecieron el influjo de sedimentos siliciclásticos y nutrientes, lo que aumentó la productividad primaria y propició tanto la estratificación de las aguas superficiales como la desaceleración de la circulación termohalina; y climas cálidos-secos, con una mayor acción de los vientos y de las corrientes de surgencia (Oglesby y Park, 1989; Wagner *et al.*, 2013), conjunción que generó la oxigenación parcial de la columna de agua y el aumento en la tasa de precipitación de CaCO_3 (de Boer y Smith, 1994; Giorgioni *et al.*, 2015) y; (b) los ciclos de precesión y excentricidad, los cuales gobernaron la productividad primaria y la precipitación de carbonato (Hilgen y Krigjsman, 1999; Herrle *et al.*, 2003b; Giorgioni *et al.*, 2015). Estos contrastes ligados tanto a la paleo-latitud como a la profundidad de los ambientes, generaron la sedimentación de lutitas negras con una alta variabilidad tanto en los contenidos (%) de COT y CO_3^{2-} como en la calidad de la materia orgánica y con una tendencia muy marcada al aumento en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; materia orgánica de alta calidad) conforme aumentaba el contenido de COT (Kolonis *et al.*, 2002; Kuypers *et al.*, 2004b; Wagner *et al.*, 2013).

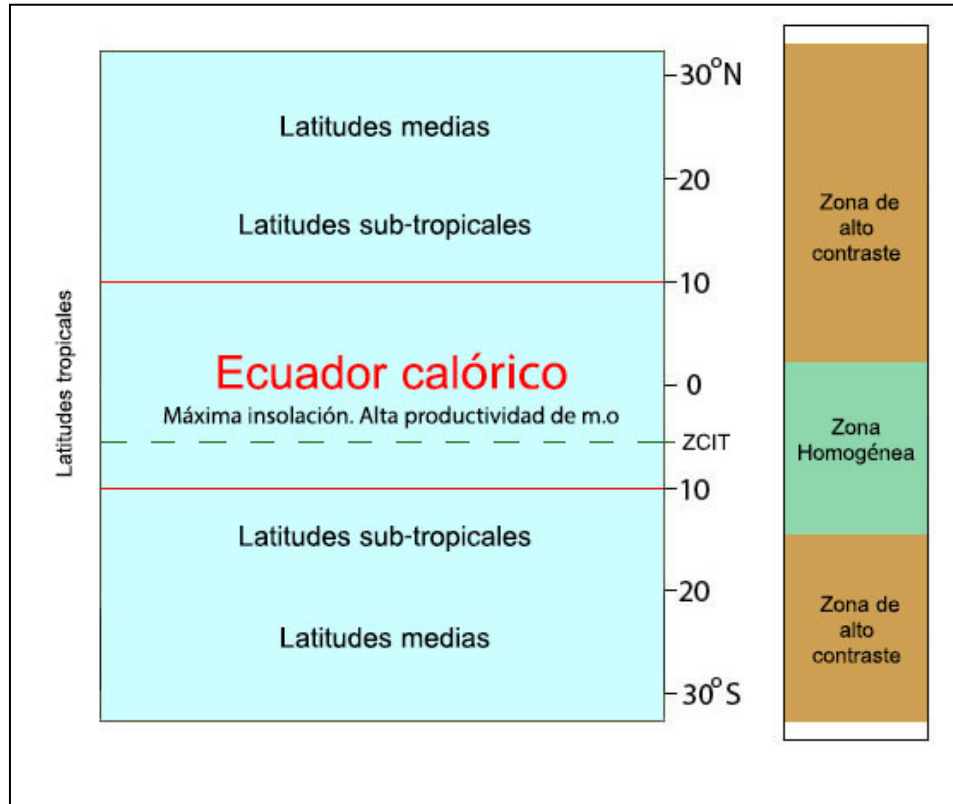


Figura 19. Zonación latitudinal paleo-climática que gobernó la sedimentación de lutitas negras en latitudes tropicales y sub-tropicales. Distribución zonal determinada a partir de: (a) la ubicación durante el Cretácico medio de la Zona de Convergencia Inter-Tropical (ZCIT), ligeramente al sur del Ecuador geográfico; (b) la alternancia de climas cálidos-húmedos y cálidos-secos dentro del modo climático “Hothouse” y la repercusión de estas alternancias paleo-climáticas de acuerdo a la paleo-latitud y profundidad del ambiente de sedimentación. La zona de alto contraste estuvo caracterizada por alternancias tanto en la cantidad como en la calidad de la materia orgánica, predominando los altos valores de Índice de Hidrógeno y el alto contenido (%) de COT hacia menores latitudes y cercanas al Ecuador geográfico. La zona homogénea estuvo caracterizada por una menor variabilidad de estos parámetros, predominando los altos valores de Índice de Hidrógeno y el alto contenido (%) de COT. Esquema de zonación latitudinal modificado de Wagner *et al.*, (2013).

A su vez, en la zona homogénea (Figura 19), la alternancia entre ciclos húmedos y secos disminuye y las condiciones eran más continuas, resultando en condiciones de sedimentación con una menor variabilidad y caracterizadas por rocas con alto contenido (%) de materia orgánica y de alta calidad (querógeno Tipo II; valores de Índice de Hidrógeno entre 300-600; Wagner *et al.*, 2013).

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

Los intervalos de roca con alto contenido (%) de COT dentro del Grupo Cogollo fueron identificados tanto por el uso combinado de registros eléctricos de rayos gamma, espectral (U, K y Th), densidad y resistividad, como por la identificación de los intervalos bituminosos en los núcleos estudiados y el estudio petrográfico de los mismos. La toma de muestras correspondientes a los núcleos de los pozos TOTUMO-3, ALPUF-6, Z26D-2, SOL-6 y UD-171 se realizó en la nucleoteca de PDVSA ubicada en La Concepción, estado Zulia. Por su parte, la identificación de los intervalos porosos que actúan como rocas reservorio dentro del Grupo Cogollo se realizó en base al estudio petrográfico en secciones delgadas correspondientes a los núcleos SOL-6 y UD-171 y con el apoyo de la interpretación de registros eléctricos de resistividad, densidad-neutrón y sónico correspondientes a los 5 pozos estudiados, estudio realizado por el equipo de petrofísica de las empresas Petroregional y Rosneft. En este trabajo sólo se presentan registros eléctricos de rayos gamma.

Muestreo de las lutitas negras

Los criterios usados para la realización del muestreo de los intervalos de roca de interés dentro de los 5 núcleos fueron los siguientes: (a) ubicación de los intervalos de roca sedimentados durante los EOAs 1a y 1b por medio de estimaciones visuales (color, grado de laminación, tamaño de grano) y mediante el apoyo de los registros eléctricos. Esto a su vez implicó corroborar la profundidad de los intervalos de roca en estudio tanto en los registros eléctricos como en los núcleos, lo que permitió realizar las correcciones pertinentes (generalmente hay un desfase de entre 10' y 20' entre ambas profundidades) y; (b) toma de muestras en los intervalos de roca de interés, desde la base hasta el tope de los mismos. El total de muestras recolectadas fue de 201 muestras, de las cuales 55 corresponden al núcleo TOTUMO-3; 36 al núcleo ALPUF-6, 93 al núcleo Z26D-2; 11 muestras al núcleo UD-171 y 24 muestras al núcleo SOL-6.

Perfil de rayos gamma

El perfil de rayos gamma mide la radiactividad natural de las formaciones geológicas, por lo tanto es útil para la detección y evaluación de elementos radiactivos como el potasio (K), uranio (U) y torio (Th). Al interpretar el perfil, la radiactividad se traduce en las litologías presentes en la secuencia sedimentaria. Éste generalmente refleja el contenido de lutita en las formaciones, ya que los elementos radiactivos tienden a concentrarse en los minerales de arcillas presentes en lutitas y margas. También es útil para la identificación de rocas madre, ya que el uranio (U) se concentra en la materia orgánica presente en facies sedimentarias generadoras de hidrocarburos, característica que les adjudica una mayor radiactividad en comparación a rocas infrayacentes y suprayacentes con menor contenido de material orgánico (Pearson, 1963).

Petrografía

A través del estudio de secciones delgadas se realizó una descripción de las características texturales y diagenéticas más relevantes en las muestras de roca estudiadas, lo que a su vez permitió determinar de manera cualitativa, los parámetros imperantes en el ambiente de sedimentación y los procesos diagenéticos. Esta técnica fue aplicada mediante el uso de un microscopio de luz polarizada marca LEITZ, modelo GMBH WETZLAR. Para los intervalos bituminosos se estudiaron un total de 44 secciones delgadas, 12 de ellas correspondientes al núcleo TOTUMO-3, 7 al núcleo ALPUF6, 8 al núcleo Z26D-2, 9 al núcleo UD-171 y 8 al núcleo SOL-6. Con respecto a los intervalos de roca porosa, se estudiaron un total de 25 secciones delgadas, 12 correspondientes al núcleo UD-171 y 13 correspondientes al núcleo SOL-6. Las secciones delgadas fueron impregnadas con el tinte rojo de alizarina y con resina epoxi-azul, para diferenciar la dolomita de la calcita y resaltar la porosidad, respectivamente

Difracción de Rayos X

Esta técnica permite determinar las fases minerales presentes en las rocas estudiadas y sirve como complemento del estudio petrográfico, ya que la identificación de ciertas fases minerales con el microscopio de luz polarizada se dificulta, debido a que éstas son enmascaradas por otras fases cristalinas o están presentes en cantidades muy modestas. Se utilizó un Difractómetro de Rayos X marca Philips, modelo PW 3710. Dicha técnica se aplicó a 30 muestras

correspondientes a los núcleos de los pozos TOTUMO-3 y ALPUF-6 con un contenido (%) variable de CO_3^{2-} .

Clasificación de rocas carbonáticas de Dunham (1962)

Esta clasificación indica tanto la textura como la génesis de la roca y se basa en el porcentaje de granos, micrita, esparita, espacios porosos y tipo de empaquetamiento, lo que a su vez indica la energía y tipo de ambiente de sedimentación y determina la formación de la roca de acuerdo a si se produjo *in situ* o no (Figura 20).





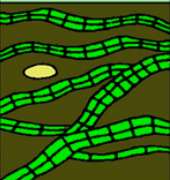
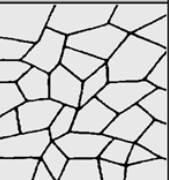
Textura del depósito reconocible					textura del depósito no reconocible
Componentes originales no enlazados en el depósito			Sin lodo y soportada por granos	Componentes originales unidos en el depósito. Organismos incrustantes, aglutinantes y constructores	
Contienen lodo calcáreo		Soportada por granos			Grainstone
Soportadas por lodo	Soportada por granos		Carbonato cristalino		
Granos: <10%	Granos: >10%				
Mudstone	Wackestone	Packstone			
					

Figura 20. Clasificación textural de rocas carbonáticas con implicaciones genéticas. Dunham (1962).

Clasificación de rocas compuestas por mezcla de sedimentos carbonáticos y siliciclásticos

En este trabajo, la clasificación litológica de las muestras estudiadas a través de la determinación del porcentaje de carbonato y del estudio petrográfico se realizará en base a las definiciones propuestas por Bates y Jackson, (1980) y Flügel, (2010). Las diversidades litológicas incluyen: caliza ($\% \text{CO}_3^{2-} > 80$), dolomía ($\% \text{dolomita} > 80$), caliza argilácea ($\% \text{CO}_3^{2-}$ entre 50-80), lutita ($\% \text{CO}_3^{2-} < 20$), lutita calcárea ($\% \text{CO}_3^{2-}$ entre 20-50), lutita dolomítica, caliza dolomítica y calcipackstone (caliza con abundantes foraminíferos planctónicos y/o carbonato biogénico de origen bacterial).

Pirólisis Rock-Eval 6

Esta técnica fue aplicada para 201 muestras. Las correspondientes a los núcleos TOTUMO-3, ALPUF-6 y Z26D-2 fueron analizadas en Laboratorios Weatherford, mientras que las correspondientes a los núcleos UD-171 y SOL-6 fueron analizadas en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP. Dicha técnica es usada para evaluar la cantidad, calidad y la madurez del querógeno contenido en las rocas (Behar *et al.*, 2001). El método Pirólisis Rock-Eval 6 (Lafargue *et al.*, 1998) consiste en calentar 70 mg de muestra pulverizada en un horno con atmósfera inerte de nitrógeno (N_2) hasta alcanzar temperaturas de 650 °C para el proceso de pirólisis (pico S2) y 850 °C para el proceso de combustión, lo que permite vaporizar el bitumen presente y determinar los parámetros Rock-Eval (carbono total, carbono orgánico total, carbono mineral, S1, S2, S3 y Tmax). El $CO_{(g)}$ y $CO_{2(g)}$ generados durante el proceso de pirólisis (calentamiento de la muestra en un sistema de pirólisis abierto bajo condiciones no isotérmicas) son analizados con un detector de ionización de llama (“FID” por sus siglas en inglés: “Flame Ionization Detector”), formando los picos S1 (vaporización térmica de los hidrocarburos libres), S2 (productos de la pirólisis a partir del craqueo térmico de la materia orgánica) y S3 (liberación del CO_2 ligado a la materia orgánica). El método es completado por la combustión (oxidación) del material residual recuperado luego del proceso de pirólisis, bajo condiciones de aire artificial (N_2 - O_2 en una proporción 80/20) hasta una temperatura de 850 °C. Durante la pirólisis y combustión, la liberación de CO y CO_2 es monitoreada por medio de una celda infra-rojo, lo que permite la determinación del Carbono Orgánico Total (COT) y el carbono mineral, respectivamente (Behar *et al.*, 2001). En este trabajo sólo se presentan valores de contenido (%) de COT, ya que los valores de carbono mineral no fueron suministrados por los laboratorios.

El pico P1 (S1) representa cualquier hidrocarburo libre en la roca y es alcanzado a los 300 °C. El craqueo térmico del querógeno ocurre cuando los hidrocarburos se generan a temperaturas entre 350 y 650 °C, hasta que sólo quedan remanentes de carbono residual. La temperatura máxima a la cual se genera la mayor tasa de generación de hidrocarburos durante la medición del parámetro S2, es conocida como la temperatura máxima o parámetro Tmax. Los grupos carboxilos se liberan del querógeno a temperaturas entre 300 y 400 °C, generándose CO_2 (P3 y S3). Las áreas bajo los picos P1, P2 y P3, son etiquetadas como S1, S2 y S3 respectivamente (Figura 21). Las unidades de S1 y S2 son en mg de hidrocarburos por gramo de roca (mg HC/g

de roca), mientras que el pico S3 representa los mg de CO₂ por gramo de roca (mg CO₂/g de roca).

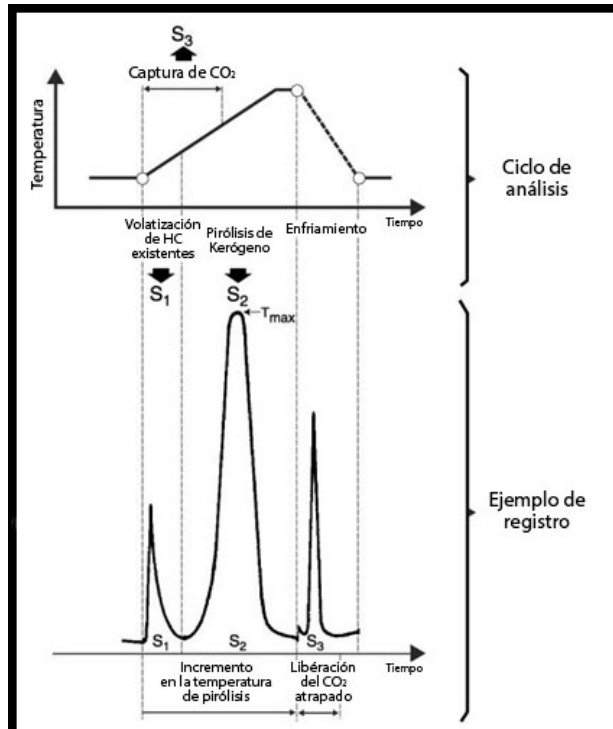


Figura 21. Pirograma que ejemplifica el proceso de pirólisis del querógeno con la formación de los picos P1 (S1; hidrocarburos libres), P2 (S2, craqueo térmico del querógeno) y P3 (S3; generación de CO₂). Figura proporcionada por Laboratorios Weatherford.

Los parámetros determinados por la técnica Rock-Eval 6 y presentados en este trabajo son: COT (carbono asociado a la materia orgánica), S1 (mg de HC/g de roca), S2 (mg de HC/g de roca), S3 (mg de CO₂/g de roca), Temperatura Máxima (T_{max} en °C), Índice de Hidrógeno (IH = $[100 \times S_2]/COT$; mg de HC/g de COT), Índice de Oxígeno (IO = $[100 \times S_3]/COT$; mg de CO₂/g de COT) e Índice de Producción (PI = $S1/[S1 + S2]$). Sus definiciones ampliadas pueden ser consultadas en: Vlierboom (1991) y Peters *et al.*, (2005a).

Determinación del contenido (%) de CO₃²⁻

La cuantificación del contenido de carbonato (% CO₃²⁻) se realizó únicamente para las muestras correspondientes a los núcleos TOTUMO-3 y ALPUF-6, luego del tratamiento de las muestras con HCl al 50 % (V/V) por 24 horas, con la posterior recuperación y cuantificación de la fracción mineral no carbonática y la materia orgánica (Laboratorios Weatherford).

Petrografía Orgánica

Esta técnica fue aplicada en 37 muestras (Laboratorios Weatherford) con un contenido (%) de COT mayor a 1 % y correspondientes a los núcleos TOTUMO-3, ALPUF-6 y Z26D-2 e incluye la Reflectancia de Vitritina, la Composición de los Macerates, la Fluorescencia de Liptinita y el Índice de Alteración Térmico (TAI por sus siglas en inglés). La reflectancia de la vitritina (% Ro) aumenta con respecto al aumento en la profundidad de soterramiento y es un indicativo de la temperatura máxima a la cual estas partículas han sido expuestas. La reflectancia de vitritina mide la cantidad de luz reflejada con respecto a la luz incidente y expresa esta relación en porcentaje. El incremento en la madurez térmica hace que la vitritina se vuelva más aromática y más reflectiva (Peters et al., 2005a). La reflectancia de vitritina es usada como indicador del grado de madurez térmica de la materia orgánica en rocas madre (Tabla 3).

Etapa	Rango de Reflectancia
Inmaduro	< 0,6 %
Ventana temprana	0,6 % a 0,65 %
Pico de la ventana	0,65 % a 0,9 %
Ventana tardía	0,9 % a 1,35 %
sobremadura	> 1,35 %

Tabla 3. Valores de reflectancia de vitritina de acuerdo a las etapas de madurez térmica (Peters et al., 2005a).

La composición de los macerales es una valoración de los porcentajes de diversas partículas orgánicas encontradas en muestras de querógeno y son clasificadas como liptinitas, vitritinas, inertinitas, partículas amorfas y bitumen sólido. Los primeros dos macerales son principalmente abundantes en la materia orgánica que genera hidrocarburos líquidos, mientras que las partículas de vitritina son indicativas de materia orgánica generadora de gas. Las inertinitas presentan baja concentración de hidrógeno, por lo cual no representan potencial para la generación de cantidades comerciales de hidrocarburos. Éstas son posiblemente derivadas de tejidos leñosos muy alterados, aunque su origen permanece incierto (Vandenbroucke y Largeau, 2007).

Gran parte de la materia orgánica dispersa observada con el microscopio es descrita como amorfa, la cual es en su mayor parte generadora de crudo. La materia orgánica amorfa fluoresce bajo luz ultravioleta cuando ésta es tanto inmadura como madura, mientras que otros tipos de materia orgánica no. La presencia de bitumen sólido es indicativo de generación *in situ* de

hidrocarburos (Vandenbroucke y Largeau, 2007). Las preparaciones y técnicas más comunes aplicadas en el análisis visual del querógeno para carbones y rocas madre de crudo y gas son las siguientes:

- Montaje de diapositivas de querógeno aislado para microscopía de luz transmitida.
- Diapositivas de querógeno pulido para microscopía de luz reflejada y/o fluorescencia.
- Superficies pulidas en roca total para microscopía de luz reflejada y/o fluorescencia.

En las dos primeras técnicas el querógeno es aislado por medio de una digestión ácida de la matriz mineral de la roca con HCl 6N para eliminar los minerales de carbonato, sulfuro, sulfato e hidróxidos, mientras que los minerales de arcilla, cuarzo y silicato son eliminados usando una mezcla de HF al 40 % y HCl 6N (1/2 V/V). Este método es aplicado a una temperatura de entre 60 y 70 °C y bajo una atmósfera inerte, para evitar la oxidación de la materia orgánica (Vandenbroucke y Largeau, 2007). Una revisión más completa de este método puede ser consultada en Durand y Nicaise (1980; en Vandenbroucke y Largeau, 2007). La tercera técnica es aplicada sólo para muestras de rocas madre y carbones con un alto contenido de materia orgánica (Peters *et al.*, 2005a). En este trabajo se presentarán resultados del estudio de Petrografía Orgánica tanto en roca total como en querógeno aislado.

Los macerales de liptinita fluorescen bajo la excitación de luz azul ultravioleta y la fluorescencia se comporta según su intensidad y longitud de la fluorescencia. Ésta es intensa en muestras inmaduras, pero decrece durante la diagénesis y catagénesis y para el final de la ventana de petróleo, generalmente desaparece. La intensidad de la fluorescencia puede, por lo tanto, ser usada como indicador de madurez. Los tres grupos de macerales exhiben propiedades ópticas distintas bajo luz transmitida, luz reflejada y fluorescencia de luz ultravioleta (Tabla 4), lo cual provee las bases para su identificación y para su uso como indicadores de madurez térmica. El reconocimiento de los macerales se dificulta con el incremento de la madurez, ya que se van perdiendo las características estructurales que los distinguen y la fluorescencia disminuye (Killops y Killops, 2005; Vandenbroucke y Largeau, 2007).

Grupo maceral	Transmitancia	Reflectancia	Fluorescencia
Liptinita	Alta	Baja	Intensa (a baja madurez)
Vitrinita	Moderada	Intermedia	Usualmente ausente
Inertinita	Baja (opaca)	Alta	Ausente

Tabla 4. Propiedades ópticas generales de los grupos macerales. Killops y Killops, 2005.

El Índice de Alteración Térmico (TAI) fue determinado en 19 muestras con un contenido (%) de COT mayor a 1,50 %. Dichas muestras se corresponden a los núcleos TOTUMO-3, ALPUF-6 y Z26D-2. Esta técnica consiste es una escala numérica basada en la madurez de la materia orgánica según el color del polen y las esporas, cuando éstos son vistos a través de un microscopio bajo luz transmitida. La escala de colores TAI va de 0 (amarillo muy pálido; materia orgánica muy inmadura) a 4 (negro; materia orgánica sobremadura; Tabla 5) y se correlaciona con los valores de reflectancia de vitrinitas (Vlierboom, 1991; Peters *et al.*, 2005a). La propiedad óptica más simple de monitorear es el cambio en el color de las esporas y el polen bajo luz transmitida a medida que aumenta la temperatura (Laboratorios Weatherford).

Índice de Alteración Térmico (TAI)										
1,5	2,3	2,5	2,8	3,0	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0
Color de la materia orgánica										
Amarillo pálido		Amarillo-naranja	Naranja-marrón	Marrón rojizo		Marrón oscuro		Marrón oscuro-negro		Negro
R _o (%)										
0,2	0,4	0,5	0,8	1,0	1,5	1,7	2,0	2,7	3,4	4,0

Tabla 5. Relación aproximada entre el Índice de Alteración Térmico (TAI), el color de las esporas y el valor de reflectancia de vitrinita (Jones y Edison, 1978 en Peters *et al.*, 2005a).

Extracción Soxhlet

Esta técnica fue aplicada para un grupo selecto de 10 muestras con un contenido (%) de COT mayor a 3,50 % y correspondientes a los núcleos TOTUMO-3, ALPUF-6 y Z26D-2, con el propósito de cuantificar la materia orgánica extraíble presente en las muestras de roca y proveer una muestra del material orgánico soluble, también llamado bitumen. Dicha técnica se aplicó en muestras de roca pulverizada (~ 50 g), a través de un aparato Soxhlet y el reflujó de

diclorometano. Al inicio del proceso de extracción, la adición de cobre metálico recién activado al solvente permitió remover el sulfuro elemental, lo cual es necesario para que la cuantificación del bitumen fuera precisa. Luego de culminado el proceso de extracción, el extracto fue filtrado con un papel de filtro Whatman #40. El solvente fue cuidadosamente evaporado del material filtrado y la cantidad de materia orgánica extraíble fue cuantificada transfiriéndola a un envase previamente pesado (Laboratorios Weatherford).

Correlación entre los distintos parámetros de madurez y generación

Las diversas determinaciones realizadas tanto en el querógeno como en el bitumen deben presentar una alta concordancia. De esta manera, se tendrá la certeza de que el grupo de determinaciones son consistentes (Peters et al., 2005a; Tabla 6).

A. Potencial (cantidad)	COT (% en peso)	S1 mgHC/gRoca	S2 mgHC/gRoca	Bitumen (ppm)	Hidrocarburos (ppm)
Pobre	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 500	< 300
Moderado	0,5 - 1	0,5 - 1	2,5 - 5	500 - 1000	300 - 600
Bueno	1 y 2	1 - 2	5 - 10	1000 - 2000	600 - 1200
Muy Bueno	2 y 4	2 - 4	10 - 20	2000 - 4000	1200 - 2400
Excelente	> 4	> 4	> 20	> 4000	> 2400

B. Querógeno (calidad)	Indice de Hidrógeno mgHC/gCOT	S2/S3	Relación H/C	principal producto en el pico de madurez
I	> 600	> 15	> 1,5	crudo
II	300 - 600	10 - 15	1,5 - 2	crudo
II - III	200 - 300	5 - 10	1,0 - 1,2	crudo/gas
III	50 - 200	1 - 5	0,7 - 1,0	gas
IV	< 50	< 1	< 0,7	ninguno

Madurez

Generación

C. Madurez	Ro (%)	T max (°C)	TAI	Bitumen / COT (mg/g)	Indice de Producción (S1 / (S1 + S2))
Inmadura	0,2 - 0,6	< 435	1,5 - 2,6	< 0,05	< 0,10
Madura					
Temprana	0,6 - 0,65	435 - 445	2,6 - 2,7	0,05 - 0,10	0,10 - 0,15
Pico	0,65 - 0,90	445 - 450	2,6 - 2,7	0,15 - 0,25	0,25 - 0,40
Tardía	0,90 - 1,35	450 - 470	2,9 - 3,3	-	> 0,40
Sobremadura	> 1,35	> 470	> 3,3	-	-

Tabla 6. (A) Potencial de Generación (cantidad); (B) Tipos de Querógeno y productos expelidos; y (C) Madurez Térmica y generación (tomado de Peters et al., 2005a).

Análisis de biomarcadores mediante Cromatografía de Gas por Espectrometría de Masa (GCMS por sus siglas en inglés)

La cromatografía de gas mediante el uso de un espectómetro de masa fue aplicada a las mismas 10 muestras a las cuales se les realizó la Extracción Soxhlet. Los componentes aromáticos y saturados se separaron por cromatografía líquida de presión media (CLPM), previo a los análisis, para que cada fracción fuera estudiada por separado. Las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos fueron examinadas usando un cromatógrafo de gas HP 6890, equipado con un “auto-sampler” HP 7683 y un detector selectivo de masa HP 5973. Los saturados fueron separados usando una columna de DB-5 de 60 metros a temperaturas entre 100 y 320 °C, con un tiempo de ejecución total de 118,5 minutos. Por su parte, los aromáticos fueron separados usando una columna DB-1 de 60 metros a temperaturas entre 70 y 315 °C, con un tiempo de ejecución total de 131,33 minutos. El He fue usado como gas de arrastre (Laboratorios Weatherford).

Gráficos de dispersión y coeficiente de correlación de Pearson

Con el fin de determinar la relación entre el contenido (%) de COT, contenido (%) de CO_3^{2-} y los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT) se construyeron gráficos de dispersión con su respectiva tendencia lineal. Se dice que dos variables son correlacionables si al graficarlas se observa una tenencia significativamente rectilínea. Para ello se calculó el Coeficiente de Correlación de Pearson, el cual es una medida que determina el grado de correlación lineal y se basa el cálculo de la covarianza entre dos variables, en donde X_i y Y_i son las variables que se están comparando con sus respectivas medias y n representa el tamaño de la muestra. Se emplea $n - 1$ con el fin de evitar un sobreestimado en el valor de la población. Al dividir la covarianza entre el producto de la desviación estándar ($S_x S_y$) se obtiene el Coeficiente de Correlación de Pearson (Swan y Sandlilands, 1995; en Rey, 2004):

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n - 1)s_x s_y}$$

Los coeficientes varían desde -1 a +1, donde estos extremos indican una fuerte relación entre ambas variables, mientras que los valores cercanos a cero indican ausencia de tendencia rectilínea.

CAPÍTULO 5

MICROFACIES Y PROCESOS DE MINERALIZACIÓN AUTIGÉNICA

Microfacies

A continuación se muestran fotomicrografías de las microfacies más características identificadas a través del estudio petrográfico realizado en secciones finas correspondientes a los núcleos TOTUMO-3, ALPUF-6, Z26D-2, UD-171 y SOL-6. El criterio usado para la diferenciación de dichas microfacies fue la identificación tanto de los rasgos texturales más relevantes de las rocas mediante estimaciones visuales realizadas a través del uso del microscopio del luz polarizada y el uso de la clasificación de Dunham (1962) y las definiciones litológicas propuestas por Bates Jackson (1980) y Flügel (2010), así como la identificación de los procesos de mineralización autigénica predominantes.

La Figura 22 muestra fotomicrografías de microfacies lutíticas del Miembro Machiques.

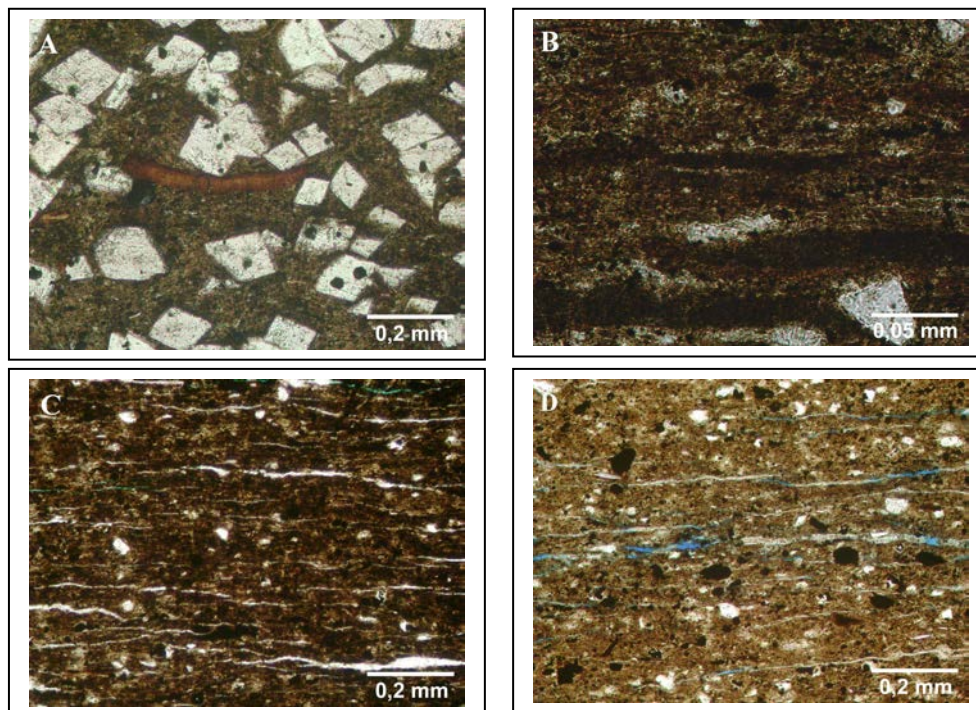


Figura 22. Fotomicrografías de microfacies de lutitas, Miembro Machiques.

A) Lutita dolomítica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 33,29$ y $\% \text{COT} = 3,06$) con abundantes framboides de pirita y bioclastos fosfatizados; base del Miembro Machiques en el núcleo TOTUMO-3 (14.304'); **B)** Lutita muy laminada, con fragmentos de cuarzo de tamaño arena fina y precipitados aislados de sílice; base del Miembro Machiques en el núcleo SOL 6 (18.076'); **C)** Lutita laminada ($\% \text{CO}_3^{2-} = 4,69$ y $\% \text{COT} = 2,59$) con abundantes framboides de pirita, microfracturas rellenas de sílice, cristales aislados de dolomita así como granos de cuarzo de tamaño arena fina; parte media del Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6 (16.555'); **D)** Lutita laminada, muy similar a la fotomicrografía anterior pero con menor contenido de materia orgánica; tope del Miembro Machiques en el núcleo TOTUMO-3 (14.239').

La Figura 23 muestra fotomicrografías de microfácies de lutitas calcáreas y calizas del Miembro Machiques.

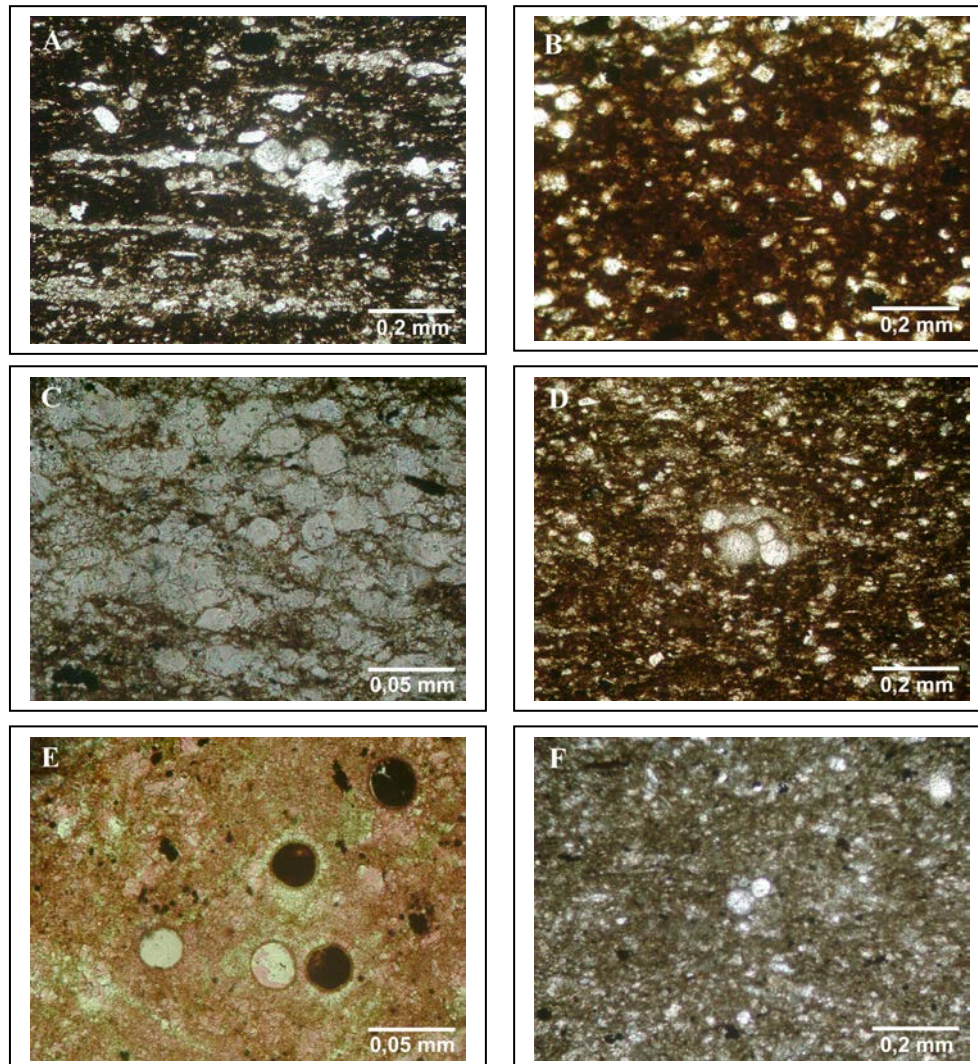


Figura 23. Fotomicrografías de microfácies de lutitas calcáreas y calizas, Miembro Machiques.

A) Lutita calcárea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 22,73$ y $\% \text{COT} = 4,2$) laminada, alterada por procesos de precipitación de esparita y sílice, con foraminíferos planctónicos aislados, framboides de pirita y granos de cuarzo de tamaño arena fina; base del Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6 (16.565'); **B)** Lutita calcárea parcialmente fosfatizada, con abundantes framboides de pirita, cristales aislados de dolomita, granos de cuarzo de tamaño arena fina; parte media del Miembro Machiques, núcleo UD-171 (16.300'); **C)** Calcipackstone de foraminíferos planctónicos ($\% \text{CO}_3^{2-} = 88,04$ y $\% \text{COT} = 2,61$) muy alterados por la diagénesis meteórica y deformados por la compactación; parte inferior del Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3 (14.273'); **D)** Wackestone de foraminíferos planctónicos ($\% \text{CO}_3^{2-} = 77,23$ y $\% \text{COT} = 3,72$) con bioclastos calcáreos muy pequeños y granos de cuarzo de tamaño arena fina; parte inferior del Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3 (14.270'); **E)** Caliza argilácea de cianobacterias cocoides, algunas de ellas piritizadas, con abundantes framboides de pirita muy pequeños; parte media del Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3 (14.253') **F)** Mudstone ($\% \text{COT} = 1,06$) de bioclastos calcáreos muy pequeños, con foraminíferos planctónicos aislados y framboides de pirita de diversos tamaños; parte media inferior del Miembro Machiques, núcleo Z26D-2.

La Figura 24 muestra fotomicrográficas de microfácies de calizas dolomíticas y dolomías del Miembro Machiques.

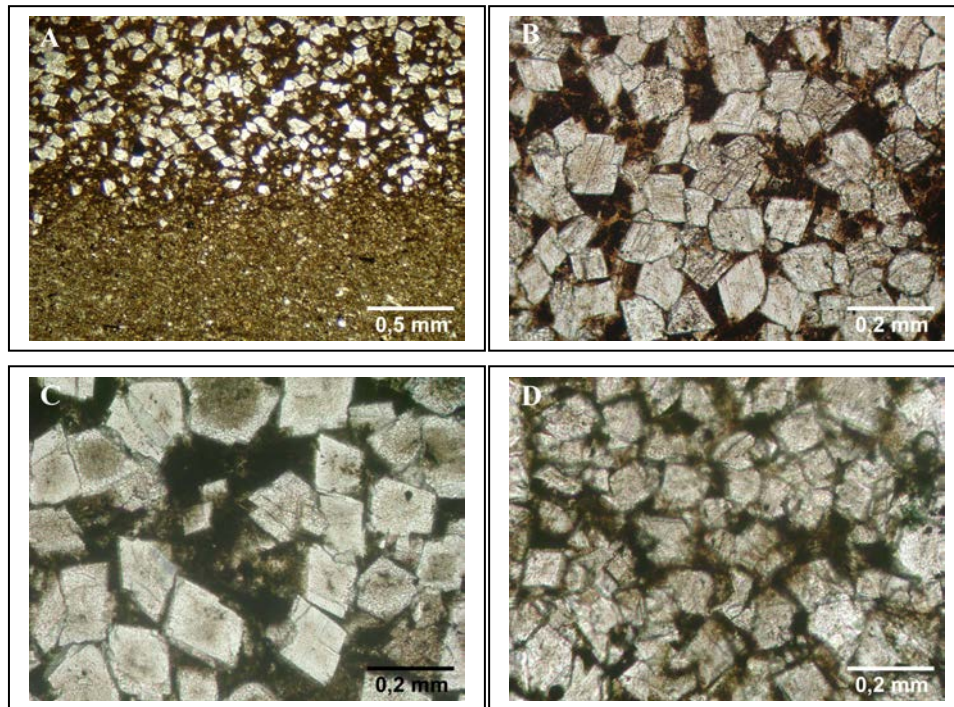


Figura 24. Fotomicrográficas de microfácies de calizas dolomíticas y dolomías, Miembro Machiques.

A) Caliza dolomítica que gradúa a dolomía, tope del Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3 (14.210'); **B)** Dolomía con matriz rica en materia orgánica, tope del Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3 (14.210'); **C)** Dolomía con matriz rica en materia orgánica, tope del Miembro Machiques, núcleo UD-171(16.840'); **D)** Dolomía con matriz rica en materia orgánica, tope del Miembro Machiques, núcleo SOL-6 (18.013').

El estudio de 23 secciones delgadas correspondientes al Miembro Machiques en los 5 núcleos estudiados indica un ligero predominio de microfácies de lutitas laminadas en la base y parte inferior, aunque es común la intercalación con microfácies de calizas y calizas argiláceas, mientras que a partir de la parte media superior y hasta el tope, el predominio es de microfácies de calizas y calizas argiláceas, con el tope caracterizado por la microfácies de dolomía, la cual presenta una extensión regional. Las lutitas son muy laminadas y en ellas abundan los procesos de precipitación de pirita, fosfato y sílicesílice, mientras que en las microfácies en donde predomina el CO_3^{2-} , estos procesos de mineralización autigénica están presentes pero en menor proporción, pero con la abundancia de foraminíferos planctónicos y cianobacterias cocoides. En el Apéndice 1 se muestran las microfácies del Miembro Machiques clasificadas por núcleo.

La Figura 25 muestra fotomicrografías de microfácies de calizas argiláceas correspondientes a la parte superior del Miembro Piché.

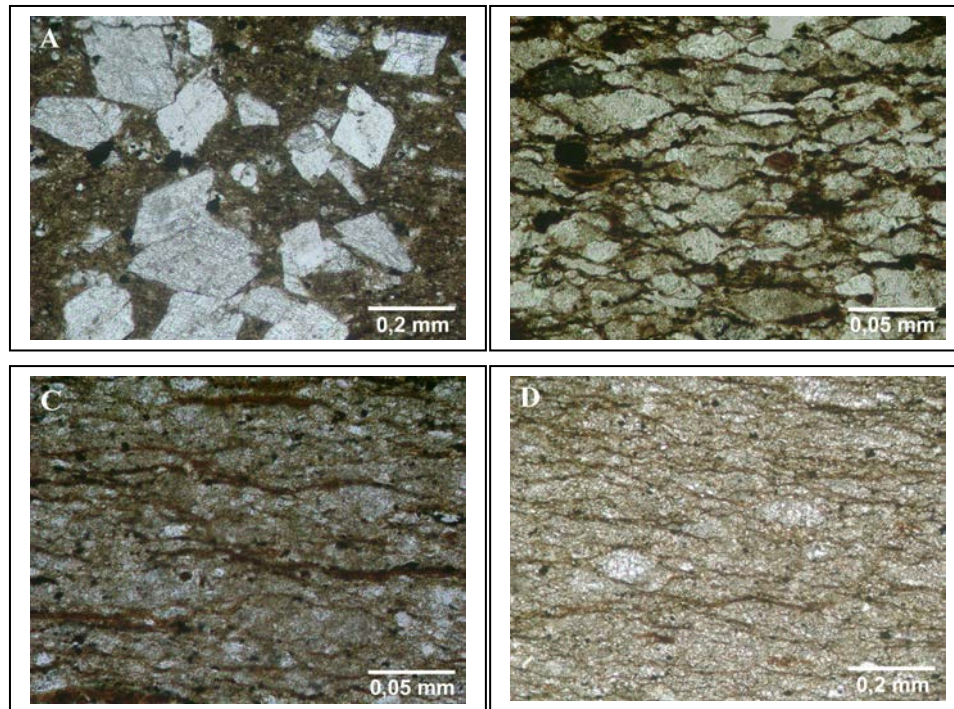


Figura 25. Fotomicrografías de microfácies de calizas argiláceas, parte superior del Miembro Piché.

A) Caliza argilácea dolomítica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 59,41$; $\% \text{COT} = 2,29$), con framboides de pirita y foraminíferos planctónicos aislados. Esta microfácies está compuesta por una matriz arcillosa, pero es clasificada como un acaliza argilácea, ya que sus desarrollados cristales de dolomita ubican al contenido de CaCO_3 por encima del 50 %; base del intervalo bituminoso, núcleo TOTUMO-3 (13.856'); **B)** caliza argilácea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 65,86$) con alto contenido de materia orgánica ($\% \text{COT} = 2,82$), la cual está dispuesta como filamentos acorde a la laminación y entre los fragmentos de carbonato biogénico (la mayoría son foraminíferos planctónicos) muy deformados por procesos de compactación. Son comunes los procesos de fosfatización, los cuales en muchos casos fosilizaron a los filamentos de materia orgánica; tope del intervalo bituminoso (16.212'); **C)** caliza argilácea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 78,36$; $\% \text{COT} = 3,52$) con abundantes microláminas de materia orgánica de morfología filamentosa (“microbial mat”), muchas de ellas fosilizadas debido a la precipitación de fluorapatito (biomineralización); base del intervalo bituminoso, núcleo TOTUMO-3 (13.858'); **D)** Caliza argilácea ($\% \text{COT} = 3,69$); microfácies idéntica a la anterior pero con procesos de precipitación de esparita; base del intervalo bituminoso, núcleo ALPUF-6 (11.288').

La Figura 26 muestra fotomicrografías de microfácies de calizas argiláceas y lutitas calcáreas correspondientes a la parte superior del Miembro Piché.

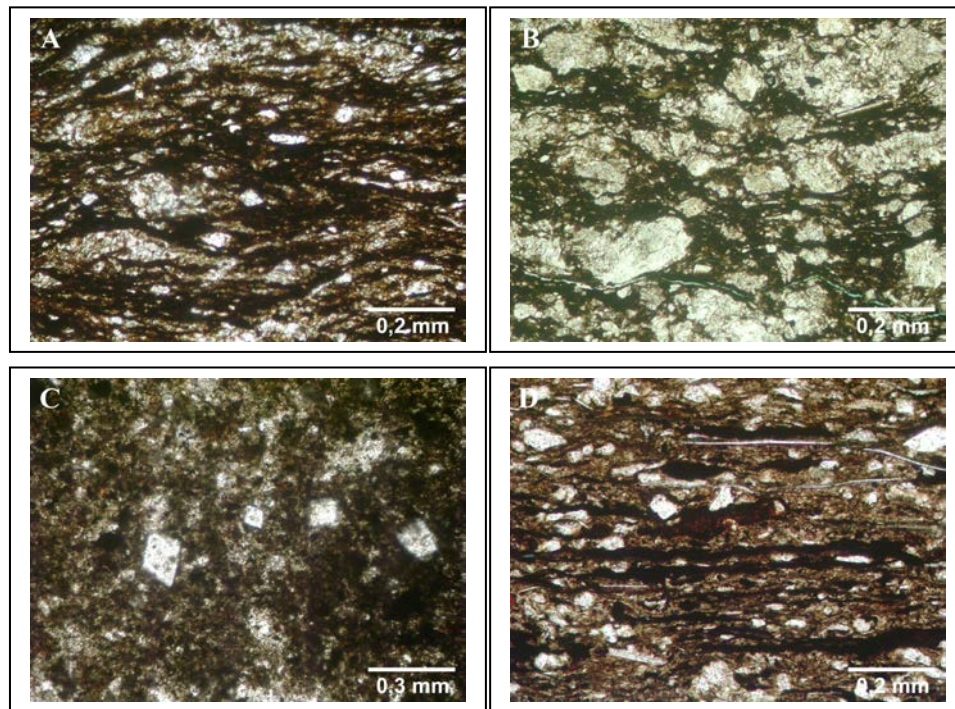


Figura 26. Fotomicrografías de microfácies de calizas argiláceas y lutitas calcáreas, parte superior del Miembro Piché.

A) lutita dolomítica biolaminada con 13,12 % de COT. Importantes procesos de fosfatización que afectaron tanto a las microláminas de materia orgánica como a los sedimentos. Cristales de dolomita de diversos tamaños y morfologías (euhedrales, subhedrales y anhedrales), así como cemento dolomítico; parte inferior del intervalo bituminoso, núcleo Z26D-2 (11.278'); **B)** Caliza argilácea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 51,91$) rica en materia orgánica ($\% \text{COT} = 7,23$). Alto contenido de carbonato biogénico y cristales de dolomitas alterados por procesos de silicificación. Abundantes fragmentos de zooplancton, pecelípodos y bivalvos fosfatizados; parte inferior del intervalo bituminoso (16.232'); **C)** Lutita calcárea con cristales aislados de dolomita. Es común el precipitado de sílice diseminado en los intersticios de la matriz. Abundantes framboides de pirita de diversos tamaños, así como peloides, muchos de ellos piritizados; parte superior del intervalo bituminoso, núcleo UD-171 (15.859'); **D)** Caliza argilácea con filamentos de materia orgánica dispuestos acorde a la laminación. Abundantes fragmentos de cuarzo de tamaño arena fina. Cristales aislados de dolomita; parte superior del intervalo bituminoso, núcleo SOL-6 (17.696').

La Figura 27 muestra fotomicrografías de microfácies de lutitas dolomíticas y lutitas calcáreas correspondientes a la parte superior del Miembro Piché.

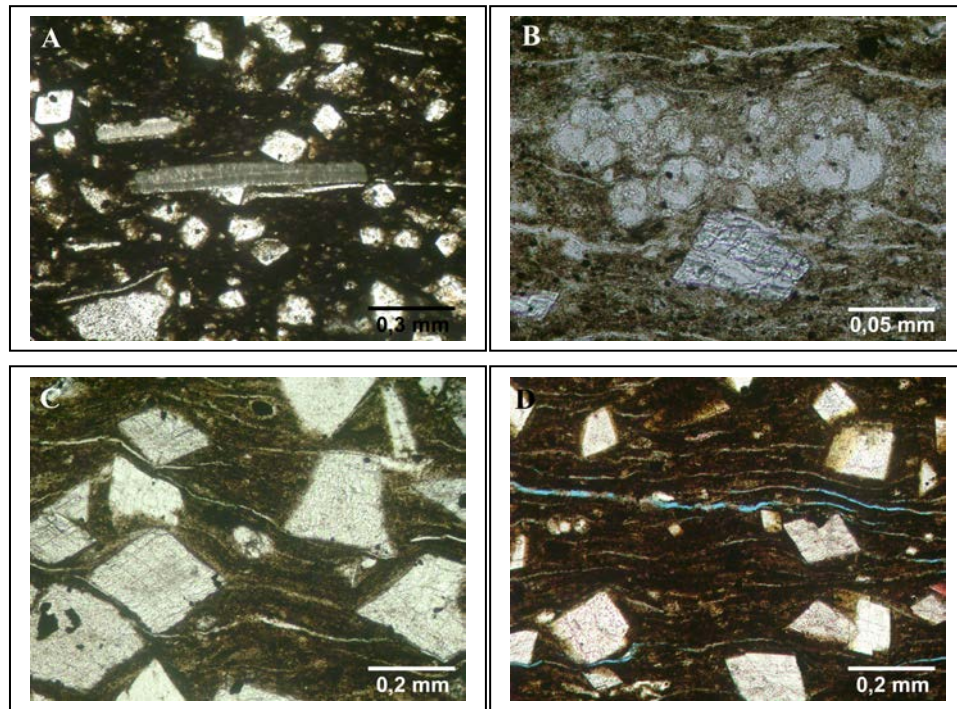


Figura 27. Fotomicrografías de microfácies de lutitas, parte superior del Miembro Piché.

A) Lutita dolomítica con fragmentos de ostreas y equinodermos; parte inferior del intervalo bituminoso, núcleo UD-171 (15.887'); **B)** lutita calcárea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 36,14$; $\% \text{COT} = 2,1$) biolaminada. Abundantes microfracturas dispuestas acorde a la laminación y rellenas por precipitado de sílice. Abundantes foraminíferos planctónicos y framboides de pirita; base del intervalo bituminoso, núcleo TOTUMO-3 (13.858'); **C)** Lutita dolomítica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 42,56$; $\% \text{COT} = 1,28$) biolaminada, con abundantes cristales de dolomita euhedrales bien desarrollados. Predominio de la illita en la matriz. Abundantes microfracturas que se desarrollaron de acuerdo al patrón de laminación, muchas de ellas rellenas por precipitado de sílice. Foraminíferos planctónicos aislados. Framboides de pirita muy abundantes; tope del intervalo bituminoso, núcleo ALPUF-6 (16.120'); **D)** Lutita dolomítica. Microfácies idéntica a la anterior; tope del intervalo bituminoso, núcleo SOL-6 (17.655').

El estudio de 17 secciones delgadas correspondientes al intervalo bituminoso ubicado en la parte superior del Miembro Piché en los 5 núcleos estudiados indica un predominio de calizas argiláceas en la base y parte inferior, mientras que las lutitas y lutitas dolomíticas predominan en la parte superior, litologías en donde son más abundantes los foraminíferos planctónicos y los

framboides de pirita. En el Apéndice 1 se muestran las microfácies del intervalo bituminoso ubicado en la parte superior del Miembro Piché clasificadas por núcleo.

La Figura 28 muestra fotomicrografías de microfácies de lutitas y lutitas calcáreas correspondientes a la base de la Formación Lisure.

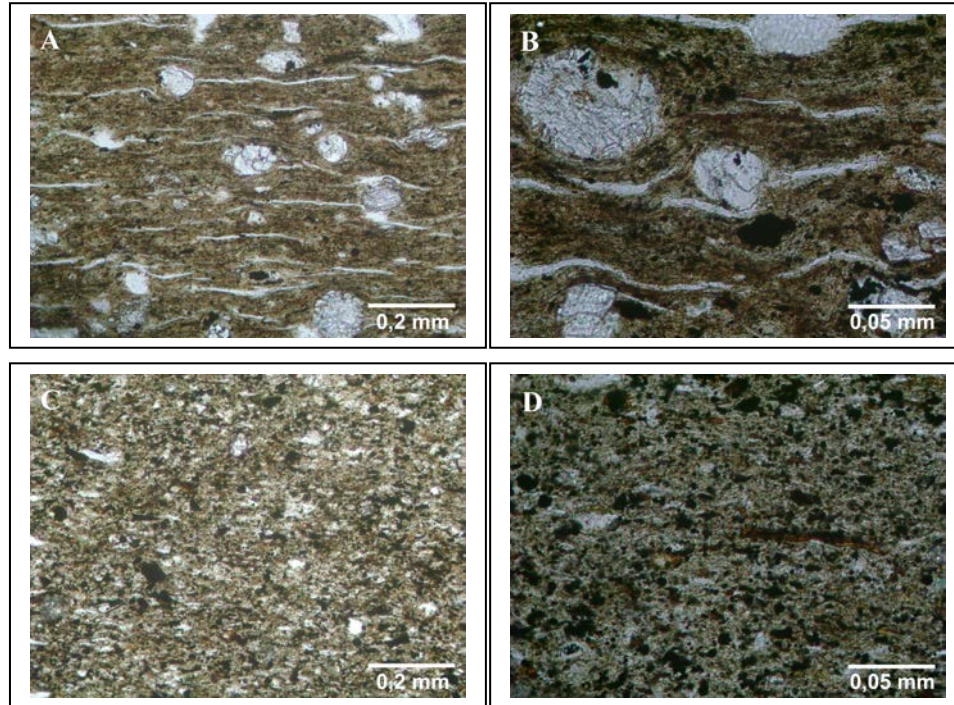


Figura 28. Fotomicrografías de microfácies de lutitas y lutitas calcáreas, base de la Formación Lisure. **A)** y **B)** Lutita calcárea biolaminada y con abundantes microfracturas dispuestas acorde a la laminación, las cuales están rellenas por precipitado sílice. Se observan importantes procesos de piritización, fosfatización y silicificación. Abundantes foraminíferos planctónicos (varios géneros) y cristales euédricos de dolomita; base de la Fm. Lisure, núcleo Z26D-2 (11.131'); **C)** Lutita laminada (% COT = 2,05). El mineral más abundante es la illita y el cuarzo está presente como granos de arena fina. Abundantes framboides de pirita. Fosfatización incipiente en algunos sectores de la sección.; base de la Fm Lisure, núcleo Z26D-2 (11.118'); **D)** lutita laminada (% COT = 1,79). Muestra muy similar a la anterior pero con mayor contenido de pirita; base de la Fm. Lisure, núcleo Z26D-2 (11.110').

El estudio de 4 secciones delgadas correspondientes al intervalo bituminoso ubicado en la base de la Formación Lisure, núcleo Z26D-2, indica un predominio de microfácies de lutitas y lutitas calcáreas. Las secciones delgadas correspondientes a las microfácies de lutitas presentan el mayor contenido de pirita identificada en todos los intervalos bituminosos estudiados en este trabajo.

Procesos de Mineralización Autigénica

A continuación se mostrarán los principales procesos de mineralización autigénica identificados a través del estudio petrográfico realizado en secciones finas correspondientes a los núcleos TOTUMO-3, ALPUF-6, Z26D-2, UD-171 y SOL-6.

Precipitación de pirita: la pirita (FeS_2) presente en rocas sedimentarias es un mineral de origen autigénico e indicador de condiciones anóxicas-euxínicas (Jenkyns, *et al.*, 2007; Konhauser, 2007; Flügel, 2010).

La Figura 29 muestra los procesos más representativos de precipitación de pirita identificados en las lutitas negras del Grupo Cogollo.

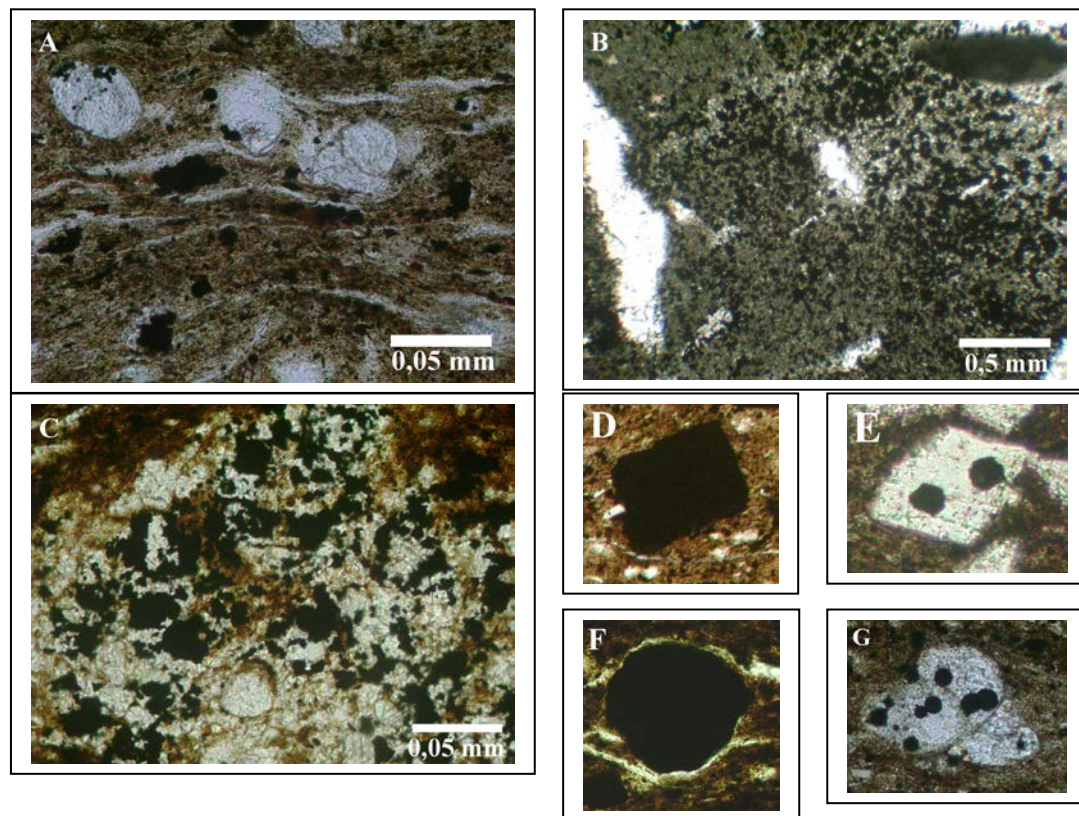


Figura 29. Procesos de piritización. **A:** framboides de pirita de diversos tamaños en una matriz arcillosa (illita principalmente); **B:** alta densidad de framboides de pirita embebidos en una matriz de micrita. En general el contenido de pirita es superior en las muestras de predominio lutítico. **C:** alto contenido de pirita coexistiendo con cristales de dolomita organogénica y en una matriz parcialmente fosfatizada; **D, E, F y G** (escala horizontal = 0,010 mm): precipitación de pirita sobre sustratos carbonáticos.

Precipitación de carbonato: la precipitación de carbonato autigénico en la interfase agua-sedimento o en los primeros centímetros de sedimentación se puede dar por procesos inorgánicos de diagénesis temprana, debido a la acción de aguas meteóricas para precipitar carbonato inorgánico (Larsen y Schillingar, 1979; Flügel, 2010), o por la acción bacteriana para precipitar carbonato biogénico en la interfase agua-sedimento (van Germerden, 1993; Konhauser, 2007; Dupraz *et al.*, 2008; Decho, 2009).

En la Figura 30 se muestran los procesos de mineralización de carbonato inorgánico más comunes identificados en las muestras estudiadas.

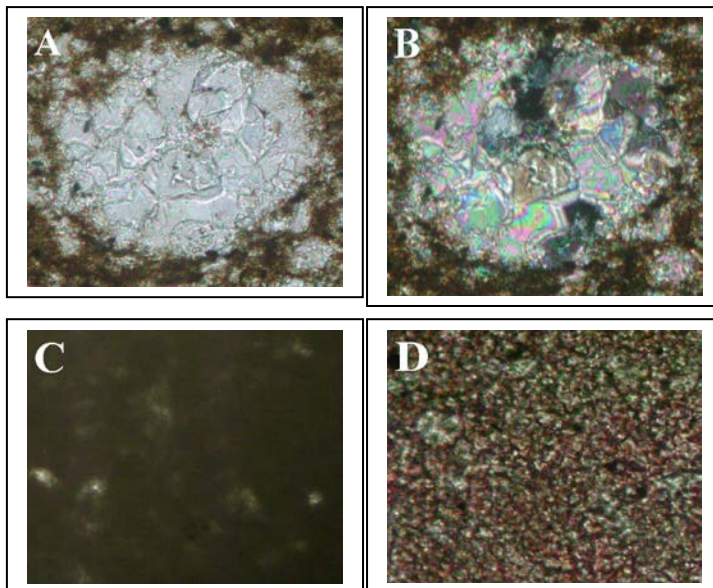


Figura 30. Formación microesparita y esparita.

A y B: carbonato biogénico recrystalizado a esparita (fotomicrografía B: polarizadores cruzados) por procesos de disolución y posterior precipitación de calcita baja en magnesio debido a la acción de aguas meteóricas ligeramente ácidas; **C:** matriz de micrita con un tamaño de grano imperceptible (minimicrita); **D:** microespartita derivada del neomorfismo de micrita. Escalas horizontales: A y B = 0,07 mm; C y D = 0,05 mm.

En la Figura 31 se muestran los procesos de biomineralización carbonática más representativos identificados en las muestras estudiadas.

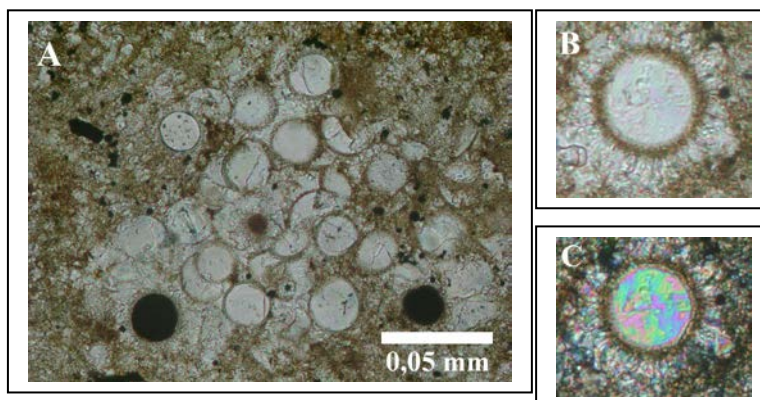


Figura 31. Precipitación de carbonato bacteriana.

A: cianobacterias cocoides de calcita, precipitadas *in situ* en la interfase agua-sedimento o en los primeros centímetros del sustrato sedimentario; **B y C:** cianobacteria coccoide rodeada por un anillo delgado de calcita y un precipitado fibroso, este último inicialmente de aragonito (fotomicrografía C: polarizadores cruzados). Escalas horizontales: B y C = 0,03 mm.

Dolomitización: Friedman (1980), señala que la dolomita se puede formar bajo una gran variedad de condiciones, pero a su vez afirma que la mayoría de las dolomitas (mineral y roca) presentes en el registro estratigráfico se formaron bajo condiciones hipersalinas (alta relación catiónica Mg^{2+}/Ca^{2+}). También es común la formación de dolomita en la zona de mezcla de agua marina y agua meteórica (Badiozamani, 1973 en Warren, 2000). Cuando la formación de dolomita es asociada a sedimentos ricos en carbono orgánico (dolomita organogénica), su ocurrencia está ligada a los procesos sulfato-reducción, metanogénesis y la oxidación anaeróbica de metano (Vasconcelos y Mackenzie, 1997; Warren, 2000; Konhauser, 2007)

Los procesos de dolomitización más comunes identificados en las lutitas negras del Grupo Cogollo son presentados en la Figura 32.

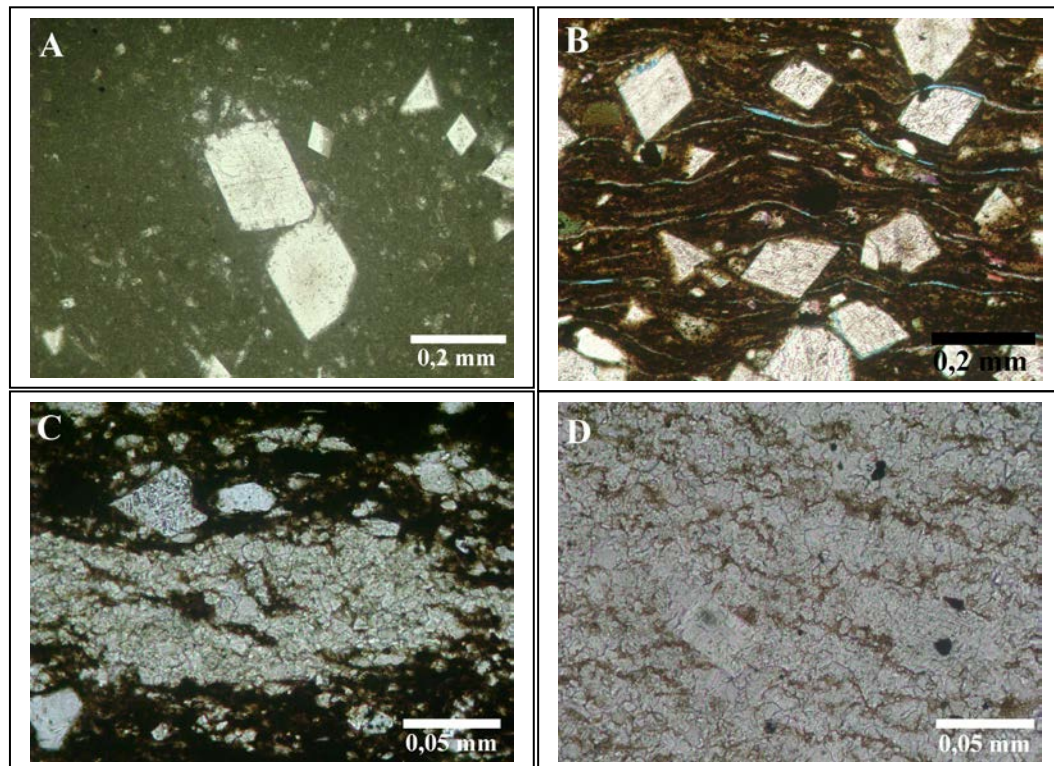


Figura 32. Procesos de dolomitización.

A: cristales de dolomita euhedrales en una matriz carbonática. La diversidad en el tamaño de los cristales indica diversas etapas de dolomitización, en las que el mecanismo “Maduración de Ostwald” es el responsable del crecimiento paulatino de los cristales a partir de cristales muy pequeños; **B:** cristales de dolomita euhedrales en una matriz arcillosa; **C:** cristales de dolomita organogénica con texturas subhedrales y anhedrales. Éstos son asociados a procesos de sulfato-reducción, metanogénesis y oxidación aneróbica del metano; **D:** combinación de cristales de dolomita euhedrales y anhedrales (límites curvados), producto de la precipitación como cemento dolomítico en la microporosidad de la matriz arcillosa y también como producto del sobrecrecimiento de cristales pre-existentes.

Precipitación de fluorapatito: los sedimentos de fosfato son el resultado de procesos biológicos y autigénicos (fosfatos primarios) en la interface agua-sedimento que generan la precipitación del carbonato fluorapatito $[Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_xF_{2+x}]$, así como del reemplazo de partículas y sedimentos de carbonato (fosfatos secundarios; Flügel, 2010). Los procesos de fosfatización en las rocas en estudio se caracterizan por la precipitación de fluorapatito criptocristalino asociado a la materia orgánica, a la matriz y granos fosfatizados como reemplazo de fragmentos esqueléticos y no esqueléticos, peloides, productos microbiales, así como restos esqueléticos y partes blandas de zooplancton (van Cappellen e Ingall, 1994; Slomp y Van Cappellen, 2007; Meyer y Kump, 2008; Tsandev y Slomp, 2009).

La Figura 33 muestra los procesos de fosfatización más resaltantes en las muestras estudiadas en este trabajo.

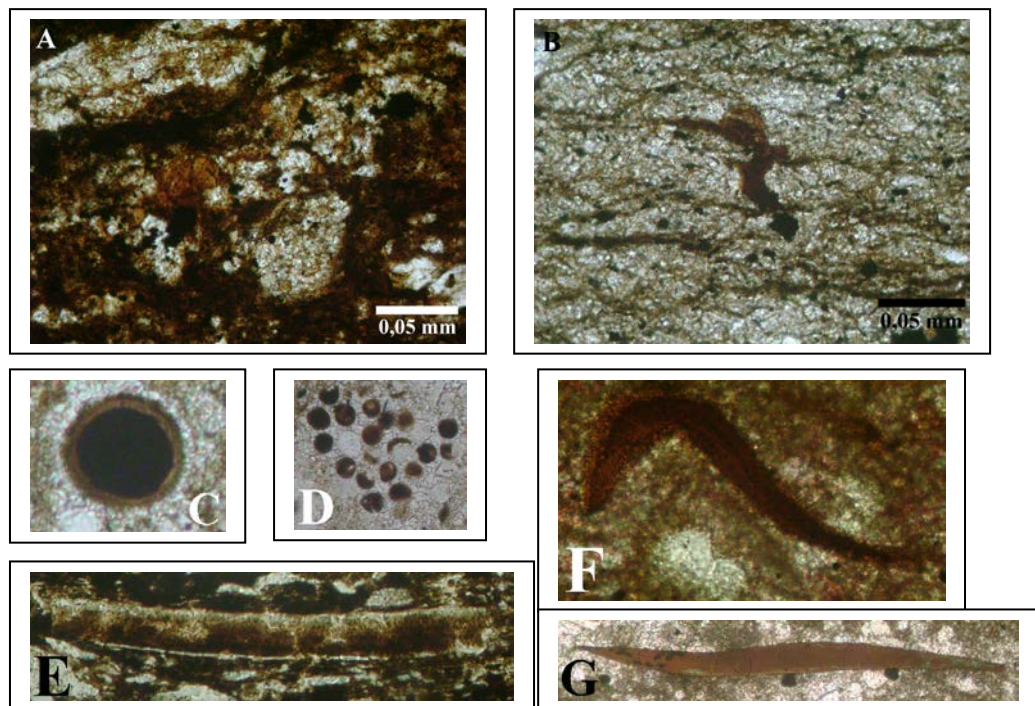


Figura 33. Procesos de fosfatización.

A: precipitación de fluorapatito microcristalino sobre una matriz compuesta por una mezcla de micrita e illita; **B:** fosfatización de filamentos de materia orgánica (estructuras onduladas) y también precipitación localizada de fluorapatito sobre la matriz de micrita (en el centro de la fotomicrografía); **C y D:** cianobacterias cocoides fosfatizadas debido a la actividad bacteriana focalizada sobre el organomineral, indicativo de una intensa actividad bacteriana en el ambiente anóxico; **E:** fosfatización de un fragmento de pelecípodo; **F y G:** fosfatización de restos de zooplancton. Escalas horizontales: C = 0,03 mm; D = 0,02 mm; E, F y G = 0,15 mm.

Silicificación: la silicificación es un proceso común en los sedimentos someros en estudio. La sílice (SiO_2) suele presentarse como una fase mineral de origen diagenético y generalmente ocurre como cemento, rellenando microfracturas o espacios porosos, como reemplazo de fósiles o granos de carbonato biogénicos e inorgánicos, o como sobrecrecimiento en la matriz de grano fino. El principal aporte de sílice a los ambientes marinos someros es el proveniente de la meteorización en ambientes continentales por medio de los sistemas fluviales (Flügel, 2010). La biomineralización de sílice amorfo también puede ser un proceso mediado por comunidades microbiales en los ambientes marinos pero en sitios asociados a la materia orgánica y a la toma de sílice coloidal en lugar de la sílice en solución (Amores y Warren, 2007).

La Figura 34 muestra los procesos de silicificación más resaltantes en las muestras estudiadas.

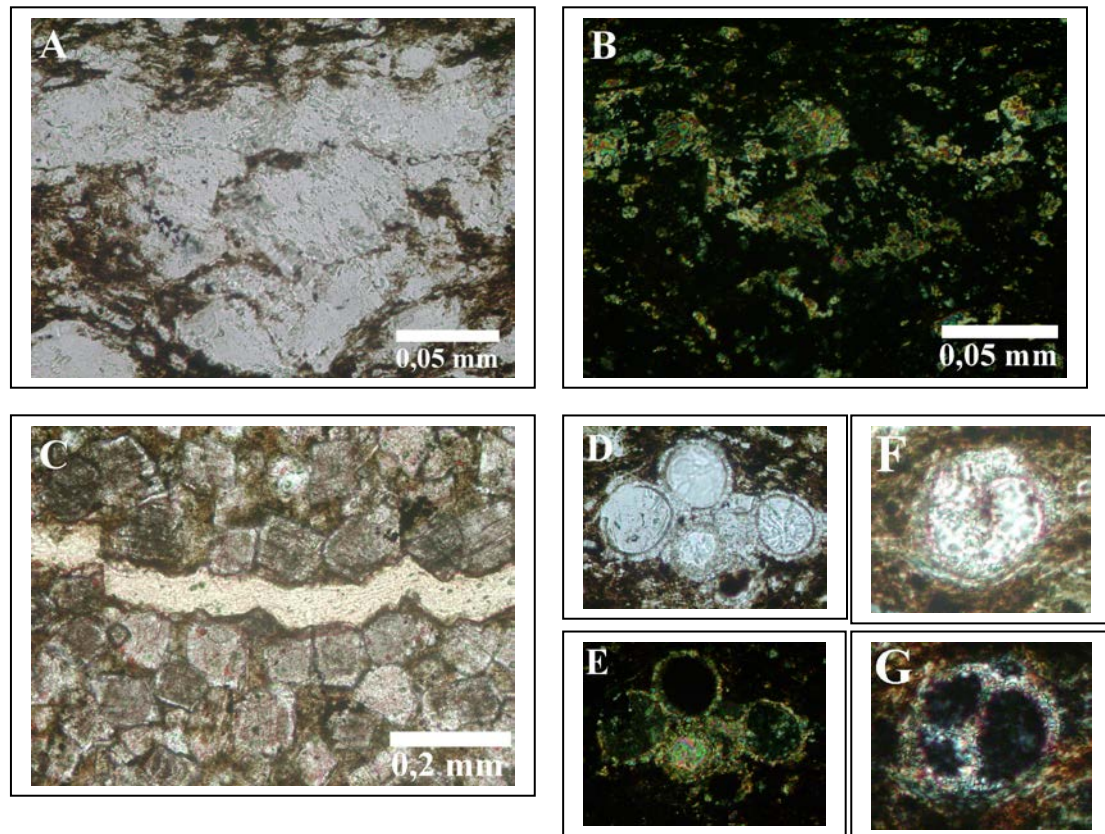


Figura 34. Procesos de silicificación.

A y B: precipitación de sílice amorfo sobre cristales de dolomita en una matriz arcillosa, como producto del influjo de aguas ricas en sílice provenientes del ambiente continental (fotomicrografía B: polarizadores cruzados); **C:** precipitación de sílice amorfo como cemento rellenando microfracturas; **D y E:** cianobacterias cocoides silicificadas debido a la actividad de bacterias capaces de precipitar sílice sobre el organomineral a valores de pH alcalinos, por medio de la biocaptación de sílice coloidal (fotomicrografía E: polarizadores cruzados); **F y G:** foraminífero planctónico silicificado (fotomicrografía G: polarizadores cruzados). Escalas horizontales: D y E = 0,2 mm; F y G = 0,05 mm.

Microfacies y procesos de mineralización autigénica. Análisis de resultados y discusión

Los numerosos ambientes y sub-ambientes que conformaron a la plataforma carbonática del Grupo Cogollo durante el Aptiense-Albiense, fueron muy vastos, con una longitud de suroeste a noreste de ~ 450 km y ~ 180 km de sureste a noroeste (Vahrenkamp et al., 1993). La poca variación en la paleo-batimetría de la plataforma se evidencia por la gran similitud existente entre las microfacies identificadas por petrografía y correspondientes los intervalos bituminosos estudiados en distintos núcleos de pozos, separados por varias decenas de kilómetros.

La sedimentación de los distintos intervalos de lutitas negras dentro del Grupo Cogollo de la cuenca de Maracaibo ocurrió en ambientes de laguna interna o “lagoons”, y sus profundidades someras propiciaron el desarrollo de condiciones anóxicas-euxínicas dentro de la zona fótica en un ambiente de baja circulación oceánica, conjunción que se evidencia por el alto contenido de materia orgánica, el alto grado de laminación y la coexistencia de minerales autigénicos indicativos de condiciones anóxicas y anóxicas-euxínicas (pirita, dolomita organogénica, carbonato microbial, fluorapatito), fases cristalinas formadas por la influencia de aguas meteóricas (calcita en forma de esparita o microesparita; procesos de silicificación) y su mezcla con el agua marina (dolomita) y fases cristalinas ligadas a procesos de evaporación (dolomita).

A su vez, la formación de minerales autigénicos estuvo controlada por el tipo de ambiente diagenético (freático marino, freático meteórico, zona vadosa) y su relación con el nivel del mar y la ubicación de un nivel sedimentario específico dentro de la secuencia (sedimentos inframareales, intramareales o supramareales). Por lo tanto, los procesos de mineralización autigénica también estuvieron ligados a momentos en donde la acción de aguas meteóricas propició la precipitación de microesparita o esparita (ambiente freático meteórico), a la formación de dolomita por reemplazo del carbonato debido al influjo de aguas meteóricas y su mezcla con el agua marina (ambientes freático marino).

El ambiente freático marino a profundidades someras pudo variar de acuerdo a los cambios del nivel del mar y evolucionar de una laguna interna a un ambiente de llanura de marea (“tidal flat”) o “sabkha”, con su secuencia de sedimentos inframareales, intramareales y supramareales, lo cual determinó el predominio de los procesos de precipitación de calcita (esparita o microesparita),

pirita, dolomita, dependiendo de la relación entre el influjo de agua dulce y su mezcla con el agua marina, el balance entre las tasas de precipitación y evaporación, las condiciones redox y la alcalinidad y los estados de saturación de cada una de estas fases minerales. Esto queda ejemplificado por la gran alteración que presentan los foraminíferos planctónicos en el Miembro Machiques, debido a la precipitación de esparita y también por el proceso de dolomitización masivo en el tope de dicho miembro, indicativo de un ambiente de “sabkha” muy vasto

La técnica de Difracción de Rayos X se aplicó a 30 muestras con un contenido variable de carbonato y correspondientes a los núcleos ALPUF-6 y TOTUMO-3. Las fases minerales identificadas fueron las siguientes: calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), dolomita ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), dolomita ferrosa ($\text{Ca}[\text{Mg,Fe}][\text{CO}_3]_2$), pirita (FeS_2), fluorapatito ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$), illita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}[\text{OH}]_2$), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esta última fase mineral también fue detectada por Petrash *et al.*, (2016), en muestras bituminosas correspondientes a distintos niveles estratigráficos de las formaciones Apón y Lisure. Su identificación con el microscopio de luz polarizada se dificulta, ya que los microcristales de yeso precipitan en torno a los cristales de dolomita y también como cemento, rellenando los intersticios presentes en la matriz. La presencia de esta fase mineral indica fluctuaciones del nivel del mar y variaciones en las condiciones redox del ambiente de sedimentación. Los escenarios posibles para la precipitación de yeso son: (a) los aniones de SO_4^{2-} que escaparon a la actividad de bacterias sulfato-reductoras se desplazaron por difusión hacia capas de sedimento suprayacentes, posiblemente en el ambiente intramareal, para precipitar yeso, debido a los efectos de la evaporación, y; (b) oxidación de la pirita framboidal por exposición en el ambiente supramareal.

La biota identificada en los distintos intervalos en estudio está compuesta principalmente por foraminíferos planctónicos y cianobacterias cocoides (estructuras carbonáticas de formas esféricas formadas por procesos de biomineralización *in situ* en el ambiente anóxico; Duque-Botero y Maurrasse, 2004; Florentin Maurrasse, comunicación personal), así como la identificación ocasional de organismos típicos de aguas someras como equinodermos, bivalvos, pelecípodos, ostreas y gasterópodos. Dicha conjunción, aunada a la presencia de esparita, microesparita y abundantes cristales de dolomita, son rasgos texturales indicativos tanto de un ambiente de sedimentación somero como de procesos de diagénesis temprana, lo que aunado al

alto contenido de COT de las secciones de roca estudiadas, implican que el desarrollo de las condiciones anóxicas ocurrió dentro de la zona fótica.

Las muestras con mayor contenido de pirita son las correspondientes al intervalo de la base de la Formación Lisure, las cuales conforman un intervalo lutítico, con ausencia de micrita, mientras que la única presencia de fases de carbonato es en la forma de foraminíferos planctónicos y cristales de dolomita. El mayor contenido de pirita en las facies con un predominio de matriz arcillosa se debe a la mayor disponibilidad de Fe^{2+} durante los episodios de intensificación del ciclo hidrológico.

El aumento en la biodisponibilidad de fósforo gracias a su solubilidad reductiva y al proceso de sulfato-reducción, propició un incremento en la precipitación y soterramiento de fluorapatito autigénico en todos los intervalos bituminosos estudiados en este trabajo, de acuerdo a lo expuesto por Van Cappellen e Ignal, (1994); Handoh y Lenton, (2003); Tribovillard *et al.*, (2006) y Slomp y van Cappellen, (2007). Dicho proceso diagenético fue identificado en diversas formas: (a) precipitación de fluorapatito microcristalino en la matriz de la roca; (b) procesos de organomineralización que incluyen la fosfatización de alfombras de algas (“microbial mats”) y cianobacterias cocoides; (c) la precipitación de estructuras fosfáticas esferulíticas; (d) la fosfatización de fragmentos calcáreos, peloides, así como de fragmentos de zooplancton.

El alto contenido de cristales de dolomita en microfacies ricas en COT así como abundantes framboides de pirita, son asociaciones que indican que los diversos procesos de dolomitización dentro de las microfacies estudiadas ocurrieron durante la diagénesis temprana, gran parte de éstos en simbiosis con la reducción de sulfato y el aumento en la concentración efectiva del Mg^{2+} , la metanogénesis y la oxidación anaeróbica de CH_4 , procesos que aumentan la alcalinidad. Por tanto es lógico estimar que la precipitación de dolomita, ya sea por reemplazo o por precipitación directa, haya sido un proceso posterior a la precipitación de la pirita y muy ligado a la actividad de bacterias heterótrofas en el ambiente anóxico, lo que implica que muchos de los cristales de dolomita dentro de las distintas microfacies pueden ser considerados como de origen organogénico y cuyos procesos de nucleación se iniciaron de manera penecontemporánea o ligeramente después de la sedimentación de las facies de grano fino junto con la materia

orgánica. Hay una gran variedad de cristales de dolomita en las microfacies estudiadas en este trabajo y de diversos tamaños. El proceso conocido como Maduración de Ostwald (“Ostwald Ripening”; Ostwald, 1900; en Gregg *et al.*, 1992), explica la recristalización y formación de cristales de dolomita de mayor tamaño a partir de cristales muy pequeños. Los cristales de mayor tamaño identificados en las facies de calizas dolomíticas y lutitas dolomíticas, con forma planar-euhedral, de acuerdo a sus características petrográficas, fueron el resultado del reemplazo de la micrita y de los sucesivos eventos de dolomitización que propiciaron el aumento del tamaño de grano. Éstos contrastan con muchos cristales esferoidales, los cuales pudieron haberse derivado de la actividad bacterial (Warren, 2000), o con cristales subhedrales y anhedrales de tamaño entre 40 y 120 μm (Petraş *et al.*, 2016), los cuales fueron el producto de la precipitación directa en los intersticios de la matriz para formar cemento dolomítico o como sobrecrecimiento en torno al carbonato biogénico o a cristales de dolomita de mayor tamaño. La detección por Difracción de Rayos X de dolomita ferrosa indica condiciones anóxicas-ferruginosas transitorias, durante las cuales la abundancia de Fe^{2+} debido a la ausencia o insuficiencia de sulfuro (S^{2-}), permitió la incorporación de dicho catión en la estructura cristalina de la dolomita.

La silicificación se identificó en la mayoría de las muestras estudiadas, pero este proceso ocurrió en mayor proporción en las muestras con una matriz mineral de predominio arcilloso y con abundantes granos de cuarzo, ya sea como precipitado de sílice diseminado en la matriz o rellenando microfracturas y también como reemplazo en los esqueletos de los foraminíferos planctónicos, rasgos que se identificaron principalmente en las muestras correspondientes a la parte superior del Miembro Piché. También se identificaron estructuras de cianobacterias cocoides silicificadas, de acuerdo a su birrefringencia con polarizadores cruzados.

Los foraminíferos planctónicos en los intervalos de roca con alto contenido (%) de COT dentro del Grupo Cogollo se identificaron tanto en facies con predominio calcáreo como en las de predominio siliciclástico, lo cual indica condiciones propicias para el desarrollo de los ensamblajes oportunistas (morfologías trocospiral y planispiral de tamaño pequeño, con cámaras globulares y sub-globulares) durante los intervalos de tiempo en donde prevalecieron las condiciones eutróficas debido al influjo de aguas meteóricas ricas en nutrientes, de acuerdo a lo expuesto por Premoli Silva y Sliter (1999).

CAPÍTULO 6

PIRÓLISIS ROCK-EVAL 6 Y CONTENIDO DE CARBONATO

Núcleo TOTUMO-3

Se analizaron 55 muestras del núcleo TOTUMO-3, de las cuales 31 muestras pertenecen al Miembro Machiques, 15 muestras a la parte superior del Miembro Piché y 9 muestras a la base de la Formación La Luna.

Miembro Machiques: en la Tabla 7 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval en las 31 muestras analizadas y correspondientes a este miembro.

Profundidad (pies)	% CO ₃ ²⁻	COT (% Peso)	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	T Max (°C)	IH	IO	PI
14.215	75,05	1,32	1,04	5,98	0,63	435	453	48	0,15
14.217	88,81	0,55	0,28	1,89	0,53	434	344	96	0,13
14.220	84,59	0,68	0,54	2,49	0,35	434	366	51	0,18
14.222	83,62	1,60	0,45	5,91	0,64	438	369	40	0,07
14.224	91,39	0,76	0,28	2,71	0,48	435	357	63	0,09
14.227	81,38	1,26	0,45	4,3	0,52	437	341	41	0,1
14.229	69,49	1,35	0,68	5,18	0,61	434	385	45	0,12
14.230	49,59	1,23	0,65	1,43	0,55	452	316	45	0,31
14.231	92,66	0,49	0,45	1,43	0,41	438	292	84	0,24
14.235	56,91	1,04	0,55	1,33	0,55	452	328	53	0,29
14.237	76,47	0,63	0,65	2,02	0,61	434	321	97	0,24
14.240	13,64	2,14	1,34	4,64	0,8	431	417	37	0,22
14.243	26,08	1,43	1,81	4,94	0,87	431	345	61	0,27
14.244,50	15,05	2,07	2,61	6,98	0,73	430	337	35	0,27
14.248	57,01	2,32	2,38	10,81	0,82	435	466	35	0,18
14.251	35,43	1,65	0,94	6,09	0,74	438	369	45	0,13
14.253,50	15,41	3,34	2,56	25,28	0,66	437	756	20	0,09
14.255	66,15	3,36	1,88	18,11	0,63	436	539	19	0,09
14.257	56,51	2,60	1,2	12,99	0,81	434	500	31	0,08
14.260,50	40,83	3,37	1,57	17,26	0,87	435	512	26	0,08
14.262,50	77,23	3,72	1,03	18,82	0,53	438	507	14	0,05
14.265	88,04	2,61	1,61	12,21	0,54	434	468	21	0,12
14.271,50	53,44	2,59	1,25	11,49	0,63	438	444	24	0,1
14.276	57,58	0,88	0,29	1,66	0,35	434	289	40	0,15
14.289	76,65	0,42	0,36	1,07	0,67	431	255	160	0,25
14.291	82,77	0,10	0,18	0,25	0,45	415	250	103	0,42
14.298	82,71	0,43	0,46	1,76	0,43	430	409	100	0,21
14.300	52,15	3,67	1,76	22,55	0,68	437	614	19	0,07
14.304	33,29	3,06	1,43	16,75	1,18	437	547	39	0,08
14.310	94,88	0,43	0,19	1,28	0,31	431	298	72	0,13
14.315	89,18	0,24	0,14	0,39	0,22	436	166	94	0,26

Tabla 7. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO₃²⁻, núcleo TOTUMO-3, Miembro Machiques. Análisis realizados en Laboratorios Weatherford.

El Miembro Machiques en el núcleo TOTUMO-3 presenta un espesor de 101' (~ 31 m) y el estudio de 31 muestras indica variaciones significativas en los contenidos de carbonato (promedio de 63,35 %, con un valor máximo de 94,88 %, un valor mínimo de 13,64 % y una desviación estándar de 24,82), COT (valor promedio de 1,66 % , con un valor máximo de 3,72 %, un valor mínimo de 0,11 % y una desviación estándar de 1,13), así como en los valores de IH (promedio de 399, con un valor máximo de 756, un valor mínimo de 166 y una desviación estándar de 120).

La Figura 35 muestra la variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno en las muestras analizadas y correspondientes al Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3. De igual forma, las figuras 36 y 37 muestran la dispersión entre los contenidos (%) de CO_3^{2-} versus COT y el contenido (%) de COT versus los valores del Índice de Hidrógeno, respectivamente.

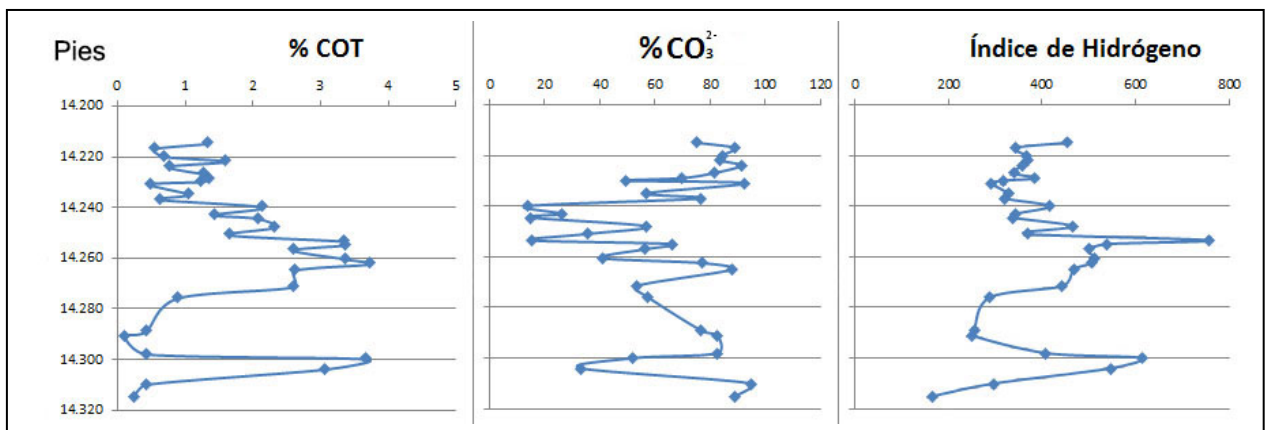


Figura 35. Variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), de acuerdo a la profundidad, Miembro Machiques, núcleo TOTUMO 3. Estos gráficos se presentan para intervalos con un número de muestras no menor a 10.

De las 31 muestras analizadas, 11 son calizas ($\text{CO}_3^{2-} > 80$ %), 12 son calizas argiláceas (CO_3^{2-} entre 50-80 %), 5 son lutitas calcáreas (CO_3^{2-} entre 20-50 %) y 3 son lutitas ($\text{CO}_3^{2-} < 20$ %). Se observa la concordancia de base a tope entre los picos que indican un mayor contenido (%) de COT y un menor contenido (%) de CO_3^{2-} , indicativo de la influencia de los ciclos de dilución, mientras que los valores de Índice de Hidrógeno se mantienen por encima de 300 mg de HC/g de COT (Figura 35). El porcentaje de COT se ubica entre 2-4 % (muy bueno) en 12 muestras, entre 1-2 % (bueno) en 8 muestras, entre 0,5-1 % (moderado) en 5 muestras y menor a 0,5 % (pobre) en 6 muestras. Por su parte, los valores de IH indican que 2 muestras contienen querógeno Tipo I

(> 600 mg de HC/g de COT), 25 muestras contienen querógeno Tipo II (300 – 600 mg de HC/g de COT), 5 muestras contienen querógeno Tipo II-III (200-300 mg de HC/g de COT) y 1 muestra contiene querógeno Tipo III (50 – 200 mg de HC/g de COT; Figura 35). Por su parte los valores de Índice de Oxígeno (mg de CO_2 /g de COT) son menores a 50 en 21 muestras (valores bajos) y entre 50-150 en 10 muestras (valores altos; Tabla 7).

De las 11 muestras clasificadas como calizas, sólo una presenta un valor de COT mayor a 2 % (muestra de profundidad 14.265'; con 88,04 % de carbonato; 2,61 % de COT e IH de 468; Figuras 35 y 36), mientras que sólo dos de éstas presentan un valor entre 1-2 % (Tabla 7). Aunque el intervalo en estudio arrojó un predominio carbonático, se observa que el porcentaje de COT aumenta cuando el porcentaje de carbonato se ubica por debajo del 80 %, ya que la mayoría de las muestras con más 1 % de COT son calizas argiláceas, lutitas calcáreas y lutitas (Figura 36; $r = -0,53$). A su vez, también es clara la tendencia de un aumento en el valor del IH a medida que aumenta el COT ($r = 0,86$), con un valor promedio de IH muy elevado (predomina el querógeno Tipo II) tanto en las calizas argiláceas como en las lutitas calcáreas y lutitas (Figuras 35 y 37).

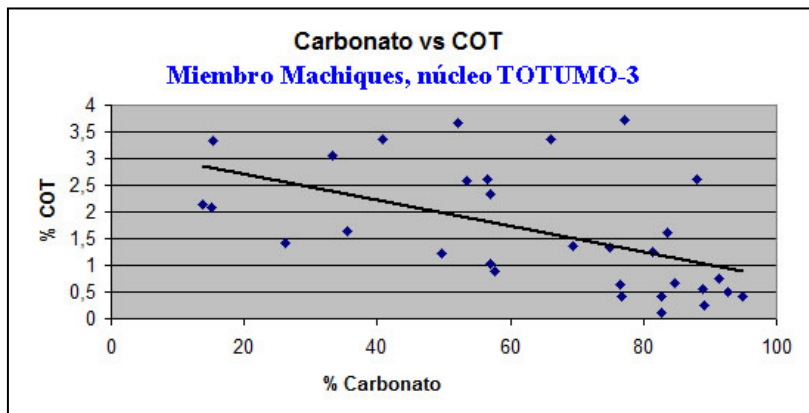


Figura 36. Dispersión entre los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3. Se observa una relación entre el aumento del contenido del COT y la disminución del contenido de carbonato, aunque dicha tendencia no es estrictamente lineal. Coeficiente de correlación de Pearson ($r = -0,53$)

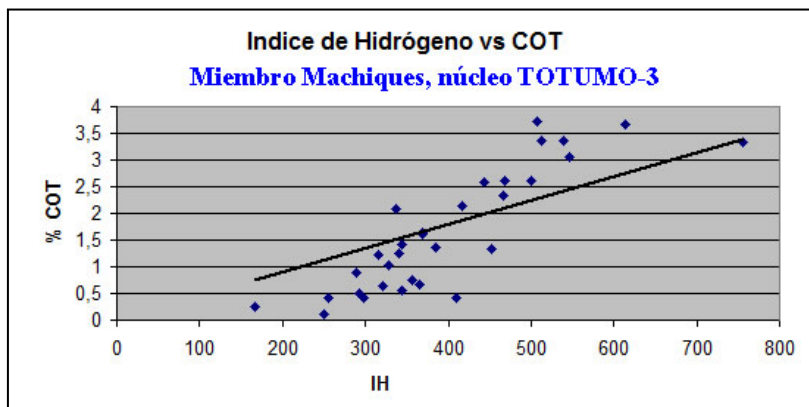


Figura 37. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT, Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3. Se observa una relación clara entre el aumento del contenido de (%) COT y el aumento en los valores del IH ($r = 0,86$).

Los valores de Tmax indican que 15 muestras se encuentran en ventana temprana de generación (435 – 445 °C), 2 muestras se encuentran en ventana tardía de generación (450 – 470 °C) y 14 muestras son inmaduras (Tmax < 435 °C) (Tabla 7). El valor de S2 es “moderado” (2,5 – 5) para 4 muestras, “bueno” (5 – 10) para 6 muestras, “muy bueno” (10 – 20) para 8 muestras, “excelente” (> 20) para 2 muestras y “pobre” (0,5 – 2,5) para 11 muestras. El Índice de Producción (IP; S1 / S1 + S2) indica que el querógeno se encuentra en el pico de generación para 7 muestras (0,25 – 0,40), madurez media para 8 muestras (0,15 – 0,25), madurez temprana para 7 muestras (0,10 – 0,15), sobremaduras para 2 muestras (> 0,40) e inmadura para 8 muestras (< 0,10).

Parte superior del Miembro Piché: en la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval en las 15 muestras analizadas y correspondientes a este intervalo.

Profundidad (pies)	% CO ₃ ²⁻	COT % Peso	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	T Max (°C)	IH	IO	PI
13.782	77,22	1,55	0,86	7,32	1,13	429	472	73	0,11
13.791	76,61	0,28	0,12	0,67	0,72	432	239	74	0,15
13.802	87,27	0,14	0,07	0,33	0,38	436	236	92	0,17
13.814	71,82	0,69	0,46	2,58	0,73	437	374	106	0,15
13.822	72,99	0,82	0,7	3,5	0,82	434	427	100	0,17
13.829	77,43	1,08	0,99	4,82	0,84	436	446	78	0,17
13.833	91,78	0,59	0,5	2,66	0,36	434	451	61	0,16
13.839	74,61	1,64	1,22	8,89	0,55	435	544	34	0,12
13.841	70,46	2,52	1,64	15,67	0,74	434	622	29	0,09
13.847	77,48	2,51	0,54	16,28	0,77	436	649	31	0,03
13.852	78,36	3,52	0,52	25,34	0,51	436	721	15	0,02
13.854	80,96	-	0,60	16,8	0,75	432	-	-	0,03
13.856	59,41	2,29	1,26	13	0,8	435	568	35	0,09
13.858	36,17	2,10	1,46	11,27	0,86	432	537	41	0,11
13.866	68,83	1,94	1,10	11,75	0,62	433	606	32	0,09

Tabla 8. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO₃²⁻, núcleo TOTUMO-3, parte superior del Miembro Piché. Análisis realizados en Laboratorios Weatherford.

El intervalo de roca bituminosa ubicado en la parte superior del Miembro Piché en el núcleo TOTUMO-3 presenta un espesor de 84' (~ 25,6 m) y el estudio de 15 muestras indica un predominio de la sedimentación carbonática, con un contenido de carbonato (%) promedio de 73,43 % (máximo de 91,78 %, un valor mínimo de 36,17 % y una desviación estándar de 12,78); variaciones significativas en el contenido (%) de COT, con un promedio de 1,55 % (valor

máximo de 3,52 %; valor mínimo de 0,11 % y desviación estándar de 0,99) y un valor promedio de IH de 492 (valor máximo de 721, valor mínimo de 236 y desviación estándar de 144; valor promedio alto).

La Figura 38 muestra la variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT) en las muestras analizadas y correspondientes al intervalo bituminoso ubicado en la parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO-3. De igual forma, las figuras 39 y 40 muestran la dispersión entre los contenidos (%) de CO_3^{2-} versus COT y el contenido (%) de COT versus los valores del IH, respectivamente.

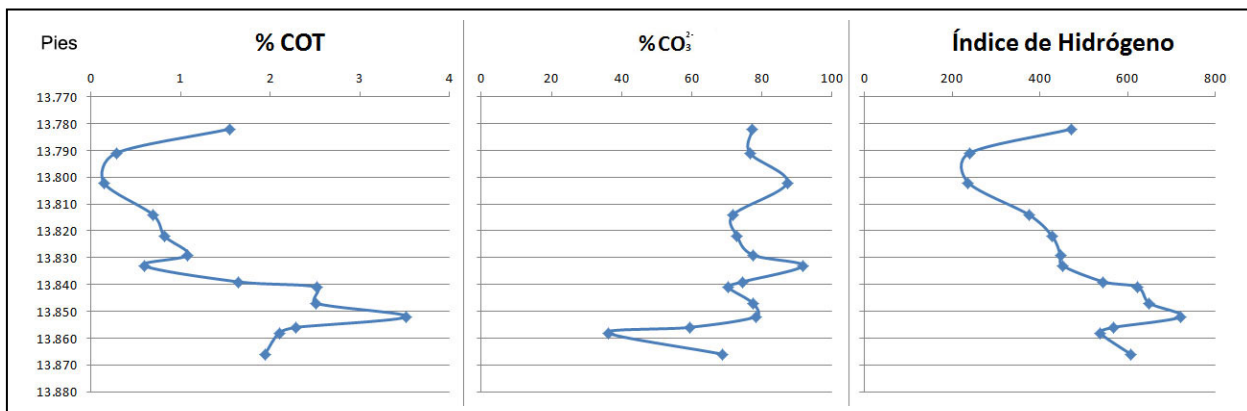


Figura 38. Variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT) de acuerdo a la profundidad, intervalo bituminoso ubicado en la parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO 3.

Se observa la concordancia de base a tope entre los picos de las curvas de contenido (%) de COT, contenido (%) de CO_3^{2-} y los valores de Índice de Hidrógeno, los cuales indican el aumento de COT y el IH en detrimento del carbonato, indicativo de la influencia de los ciclos de dilución y de los procesos de remineralización de la materia orgánica dentro de la zona fótica (Figura 38). De las 15 muestras analizadas, 2 son calizas ($\text{CO}_3^{2-} > 80\%$), 12 son calizas argiláceas (CO_3^{2-} entre 50-80 %) y 1 es clasificada como lutita calcárea (CO_3^{2-} entre 20-50 %). El porcentaje de COT se ubica entre 2-4 % (muy bueno) en 5 muestras, entre 1-2 % (bueno) en 4 muestras, entre 0,5-1 % (moderado) en 3 muestras y menor a 0,5 % (pobre) en 2 muestras (Figuras 38 y 39). Los valores de IH indican que 4 muestras contienen querógeno Tipo I (> 600), 8 muestras contienen querógeno Tipo II (300 – 600) y 2 muestras contienen querógeno Tipo II-III (200-300) (Figuras

38 y 40). Por su parte los valores de Índice de Oxígeno (IO; mg de CO_2/g de COT) son menores a 50 en 7 muestras (valores bajos) y mayores a 50 en 7 muestras (valores altos; Tabla 8).

Las dos muestras clasificadas como calizas presentan un valor de COT menor al 1 %, mientras que todas las muestras que contienen más de 1 % de COT son calizas argiláceas (CO_3^{2-} entre 50-80 %), lo cual indica una relación entre la disminución del contenido de carbonato y el aumento del contenido de COT (Figuras 38 y 39; $r = -0,37$) y evidencia la influencia de los ciclos de dilución en la disminución de contenido de CO_3^{2-} y en el aumento en la disponibilidad de nutrientes. A su vez, el valor del IH aumenta en relación al porcentaje de COT (Figura 40; $r = 0,94$). Esto como consecuencia de la estratificación de la columna de agua (influjo de agua dulce), el desarrollo de condiciones de anóxia-euxinia dentro de la zona fótica y de los procesos de remineralización de la materia orgánica.

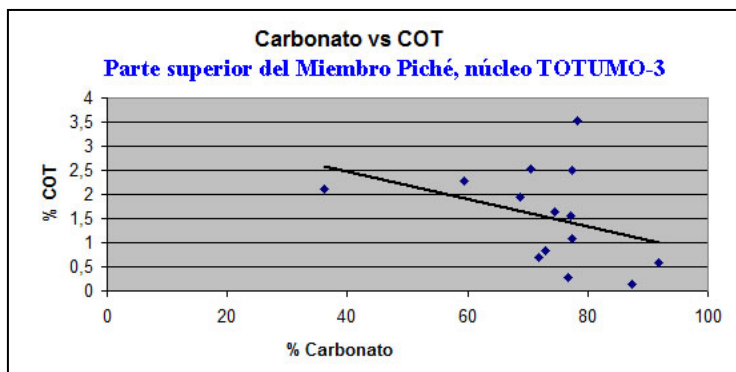


Figura 39. Dispersión entre los contenidos de CO_3^{2-} y COT, parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO-3. Se observa relación entre el aumento del contenido (%) de COT y la disminución del contenido (%) de carbonato, aunque dicha tendencia no es lineal

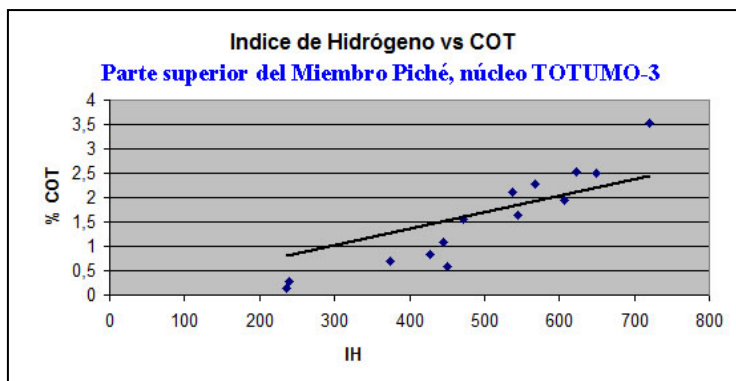


Figura 40. Dispersión entre los valores de IH y contenido de COT. Parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO-3. Se observa una relación clara entre el aumento del contenido (%) de COT y los valores del IH ($r = 0,94$)

Los valores de Tmax indican que 6 muestras se encuentran en ventana temprana de generación (435 – 445 °C) y 9 muestras son inmaduras (Tmax < 435 °C) (Tabla 8). El valor de S2 es “moderado” (2,5 – 5) para 4 muestras, “bueno” (5 – 10) para 2 muestras, “muy bueno” (10 – 20) para 6 muestras, “excelente” (> 20) para 1 muestra y “pobre” (< 2,5) para 2 muestras. El Índice de Producción (IP; $S1 / S1 + S2$) indica que 6 muestras contienen querógeno con una madurez

media (0,15 – 0,25), madurez temprana para 3 muestras (0,10 – 0,15) e inmadura para 6 muestras (< 0,10).

Base de la Formación La Luna: en la Tabla 9 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval en las 9 muestras analizadas y correspondientes a este intervalo.

Profundidad (pies)	% CO ₃ ²⁻	COT (% Peso)	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	T Max (°C)	IH	IO	PI
13.174	97,63	0,30	0,23	1,02	0,17	427	340	57	0,18
13.176	90,96	1,18	0,81	3,06	0,83	433	259	70	0,21
13.178	95,88	0,90	0,53	3,08	0,91	431	342	101	0,15
13.182	91,68	1,85	1,40	6,64	0,22	436	359	12	0,17
13.185	94,46	1,15	0,54	3,1	0,84	433	270	73	0,15
13.187	80,33	5,99	1,62	25,48	0,59	437	425	10	0,06
13.190	95,95	0,71	0,43	2,8	0,34	434	394	48	0,13
13.193	81,11	5,47	1,62	23,72	0,49	435	434	9	0,06
13.198	82,37	6,65	2,47	29,95	0,58	435	450	9	0,08

Tabla 9. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO₃²⁻, núcleo TOTUMO-3, base de la Formación La Luna. Análisis realizados en Laboratorios Weatherford.

El intervalo en estudio abarca un espesor de 24' (~ 7 m) y se corresponde con la roca bituminosa que suprayace al tope de la Formación Maraca. El contenido promedio (%) de COT es de 2,69 % (muy bueno), con un valor máximo de 6,65 %, un valor mínimo de 0,3 % y una desviación estándar de 2,56. El porcentaje de COT es mayor a 4 % (excelente) en 3 muestras, entre 1-2 % (bueno) en 3 muestras, entre 0,5-1 % (moderado) en 2 muestras y menor a 0,5 % (pobre) en 1 muestra (Figuras 41 y 42).

El contenido promedio (%) de carbonato es de 90,04 %, con un valor máximo de 97,73 %, un valor mínimo de 80,33 % y una desviación estándar de 6,92. Estas concentraciones de carbonato (CO₃²⁻) son superiores a las determinadas en las muestras pertenecientes a los miembros Machiques y Piché dentro de este mismo núcleo (Tabla 9). Las 3 muestras que contienen menos de 85 % de carbonato a su vez contienen más de 5 % de COT (Figura 41; r = - 0,96). Las 9 muestras analizadas en este intervalo presentan concentraciones de carbonato superiores al 80 %, por lo que todas son clasificadas como calizas (Figura 41).

Los valores de Índice de Hidrógeno presentan un promedio de 364 (querógeno Tipo II), con un valor máximo de 450, un valor mínimo de 259 (querógeno Tipo II-III; Tabla 9; Figura 41) y una desviación estándar de 69 (varianza baja). A su vez, las tres muestras con valores de COT superiores al 5 % presentan los mayores valores de IH (Figura 42; $r = 0,76$). Por su parte los valores de Índice de Oxígeno (mg de CO_2/g de COT) son menores a 50 en 7 muestras (valores bajos) y mayores a 50 en 7 muestras (valores altos; Tabla 9).

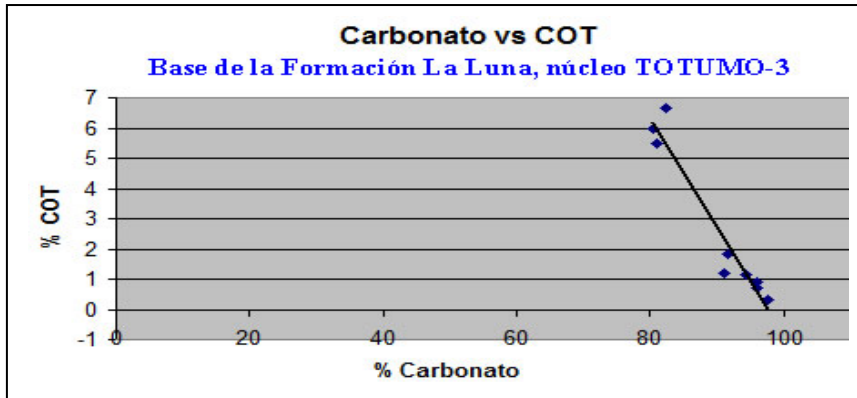


Figura 41. Dispersión entre los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, base de la Formación La Luna, núcleo TOTUMO-3. Se observa una relación clara entre el aumento del contenido (%) del COT y la disminución del contenido (%) de carbonato ($r = -0,96$)

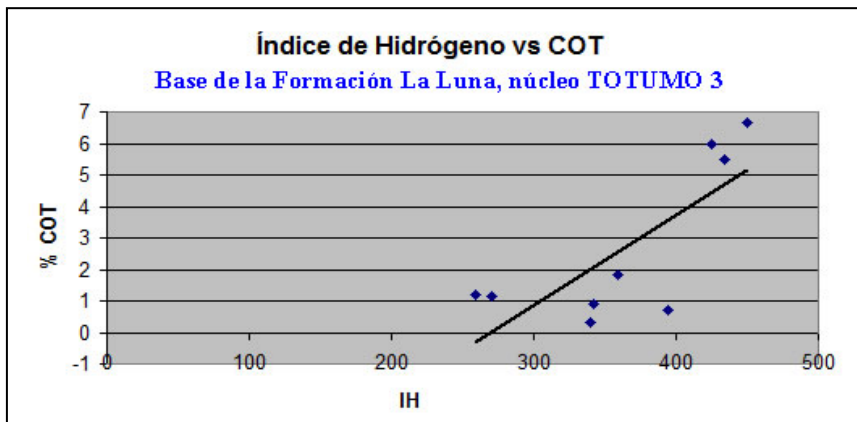


Figura 42. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Base de la Formación La Luna, núcleo TOTUMO-3. Las 3 muestras con mayor contenido (%) de COT presentan los mayores valores de IH. Las restantes 6 muestras presentan valores dispersos de IH ($r = 0,76$).

Los valores de T_{max} indican que 4 muestras se encuentran en ventana temprana de generación ($435 - 445 \text{ }^\circ\text{C}$) y 5 muestras son inmaduras ($T_{\text{max}} < 435 \text{ }^\circ\text{C}$) (Tabla 9). El valor de S_2 es “muy bueno” para 5 muestras, “excelente para una (1) muestra y “pobre” para 3 muestras. El Índice de Producción (IP; $S_1 / S_1 + S_2$) indica que 5 muestras contienen querógeno con una madurez media ($0,15 - 0,25$), madurez temprana para 1 muestra ($0,10 - 0,15$), e inmadura para 4 muestras ($< 0,10$).

La Figura 43 es el diagrama modificado de van Krevelen por Peters (1986 en Peters *et al.*, 2005a). Este relaciona los valores de Índice de Hidrógeno versus Índice de Oxígeno y su relación con el tipo de querógeno. Los puntos azules representan las 55 muestras analizadas y

correspondientes al núcleo TOTUMO-3. Se observa que la mayoría de los puntos caen alrededor de la línea del querógeno Tipo II (origen marino tanto bacterial como algal; materia orgánica rica en lípidos y en menor grado proteínas, y con predominio del maceral liptinita) y entre ésta y la línea del querógeno Tipo III (mezcla de materia orgánica de origen marino y terrestre), lo cual indica que predominan los querógenos Tipo II (IH entre 300-600) y Tipo II-III (IH entre 300-250; mezcla marino-terrestre). Cinco muestras presentan valores de IH mayores a 600 (querógeno Tipo I, rico en lípidos y típicamente clasificado como de origen lacustrino; origen bacterial y algal y dominado por macerales de liptinita). A su vez, al menos 11 muestras contienen querógeno Tipo III (IH < 200; origen terrestre; materia orgánica rica en lignina y carbohidratos y dominado por macerales de vitrinita). La gran mayoría de las muestras son propensas a la generación de crudo (“oil prone”) mientras que un importante grupo de éstas pueden generar una fracción de gas asociado al crudo, ya que presentan valores de IO > 50 y bajos valores de IH.

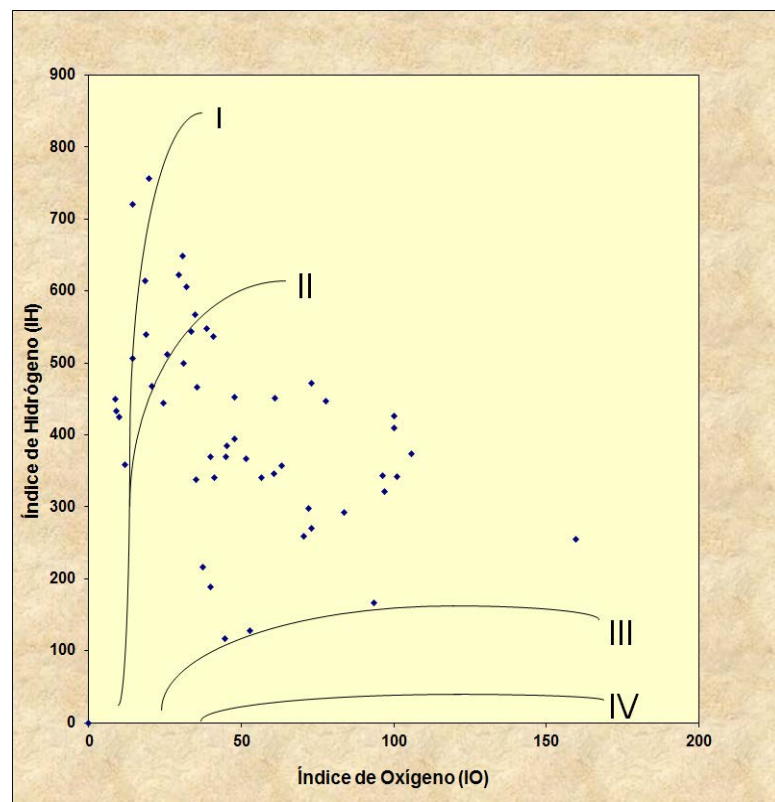


Figura 43. Diagrama de van Krevelen modificado (Peters, 1986 en Peter et al., 2005a). Núcleo TOTUMO-3. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno. El IH (mg de HC/mg de COT) es una estimación de la cantidad de Hidrógeno que contiene el querógeno, mientras que el IO (mg de CO₂/g de COT) estima la cantidad de oxígeno. Figura proporcionada por Laboratorios Weatherford).

La Figura 44 relaciona el tipo de querógeno y la madurez térmica de las 55 muestras analizadas y correspondientes al núcleo TOTUMO-3. La gran mayoría de las muestras se corresponden con un querógeno Tipo II (IH entre 300 y 600). Un pequeño grupo de muestras presenta un valor de IH que indica que se corresponden a un querógeno Tipo II-III (IH entre 200 y 300), mientras que 6 muestras se corresponden con un querógeno Tipo I (IH > 600) y 4 muestras con un querógeno Tipo III. Por su parte, los valores de Tmax indican que la gran mayoría de las muestras presentan una madurez muy cercana o ligeramente superior al inicio de la ventana de generación de crudo.

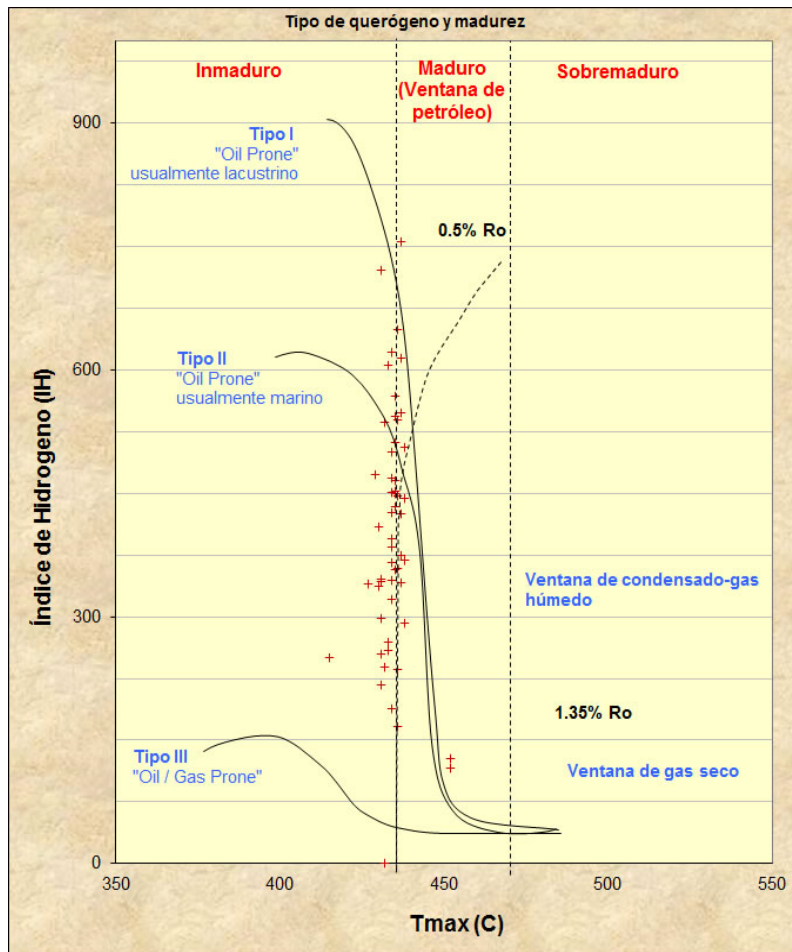


Figura 44. Tipo de querógeno y madurez. Núcleo TOTUMO-3. En este gráfico se relaciona el Índice de Hidrógeno (calidad de la materia orgánica) con el Tmax (parámetro de generación). Figura proporcionada por Laboratorios Weatherford. Estos gráficos se realizaron para los núcleos cuyos muestreos abarcaron más de 30 muestras.

Las muestras que arrojaron un valor de IH mayor a 600, aunque en la literatura son valores asociados a ambientes lacustrinos, son producto de la alta productividad primaria bacteriana dentro de la zona fótica y de los sucesivos procesos de remineralización de la materia orgánica en condiciones anóxicas-euxínicas, lo que se tradujo en un querógeno dominado por materia orgánica lipídica.

Núcleo ALPUF-6

Se analizaron 36 muestras del núcleo ALPUF-6, de las cuales 26 se corresponden con el Miembro Machiques y 10 muestras se corresponden con la parte superior del Miembro Piché.

Miembro Machiques: en la Tabla 10 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 en las 26 muestras analizadas y correspondientes a este miembro.

Profundidad (pies)	% CO ₃ ²⁻	COT (% Peso)	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	T Max (°C)	IH	IO	IP
16.525	84,49	0,50	0,34	0,86	0,2	441	172	40	0,28
16.526	45,26	1,34	0,7	3,44	0,39	449	257	29	0,17
16.531	60,45	1,28	0,87	3,19	0,31	447	249	24	0,21
16.533	58,76	1,33	0,91	3,42	0,37	446	257	28	0,21
16.534	73,64	1,06	0,72	2,67	0,28	441	252	26	0,21
16.535	73,74	0,98	0,72	2,82	31	443	288	32	0,2
16.540	59,47	1,49	0,55	5,04	0,35	443	338	23	0,1
16.541	-	1,77	0,54	4,45	0,56	442	252	32	0,11
16.543	56,11	2,35	0,74	7,08	0,39	444	301	17	0,09
16.544,5	31,25	4,68	1,07	14,93	0,43	445	319	9	0,07
16.547	71,28	1,29	0,62	3,94	0,37	442	305	29	0,14
16.549	64,39	1,74	0,67	4,88	0,3	445	280	17	0,12
16.550	53,87	2,41	1,62	8,58	0,5	439	356	21	0,16
16.554	36,58	1,26	1,18	3,57	0,41	442	283	33	0,25
16.555	4,69	2,59	2,16	6,4	0,57	439	397	22	0,25
16.557	-	2,75	2,17	11,96	0,7	443	436	26	0,15
16.561	45,29	2,31	2,09	7,17	0,49	443	310	21	0,23
16.562	31,41	2,78	2,54	10,27	0,62	443	369	22	0,2
16.565	22,73	4,20	3,06	19,32	0,38	444	460	9	0,14
16.567	35,33	5,13	3,57	21,32	0,45	442	416	9	0,14
16.568	34,22	5,55	3,5	20,13	0,41	444	363	7	0,15
16.569	3,54	5,25	2,78	19,37	0,32	439	369	6	0,13
16.571	7,27	4,22	2,2	14,7	0,41	442	348	10	0,13
16.577	62,93	0,50	0,37	1,02	0,39	433	206	79	0,27
16.579	65,24	0,58	0,68	1,18	0,41	396	205	71	0,37
16.580	52,31	0,11	0,08	0,12	0,19	394	109	173	0,4

Tabla 10. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO₃²⁻, núcleo ALPUF-6, Miembro Machiques. Análisis realizados en Laboratorios Weatherford.

El Miembro Machiques en el núcleo ALPUF-6 presenta un espesor de 55' (~ 17 m) y los análisis en 26 muestras indican, al igual que en núcleo TOTUMO-3, variaciones significativas en los contenidos de carbonato (promedio de 47,26 %, con un valor máximo de 84,49 %, un valor mínimo de 3,54 % y una desviación estándar de 22,54), COT (valor promedio de 2,29 % , con un

valor máximo de 5,55 %, un valor mínimo de 0,11 % y una desviación estándar de 1,60), así como en los valores de IH (promedio de 301, con un valor máximo de 460, un valor mínimo de 109 y una desviación estándar de 81).

La Figura 45 muestra la variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), con respecto a la profundidad, en las muestras analizadas y correspondientes al Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3. De igual forma, las figuras 46 y 47 muestran la dispersión entre los contenidos (%) de CO_3^{2-} versus COT y el contenido (%) de COT versus los valores del Índice de Hidrógeno, respectivamente. Se observa una relación de base a tope entre el aumento en el contenido (%) de COT y la disminución del contenido (%) de CO_3^{2-} de acuerdo a los picos componen las curvas de la Figura 45, lo que indica la influencia de los ciclos de dilución, e igualmente el aumento en los valores del Índice de Hidrógeno en relación al aumento del contenido de COT en la misma figura, lo que indica la remineralización de la materia orgánica en la zona fótica.

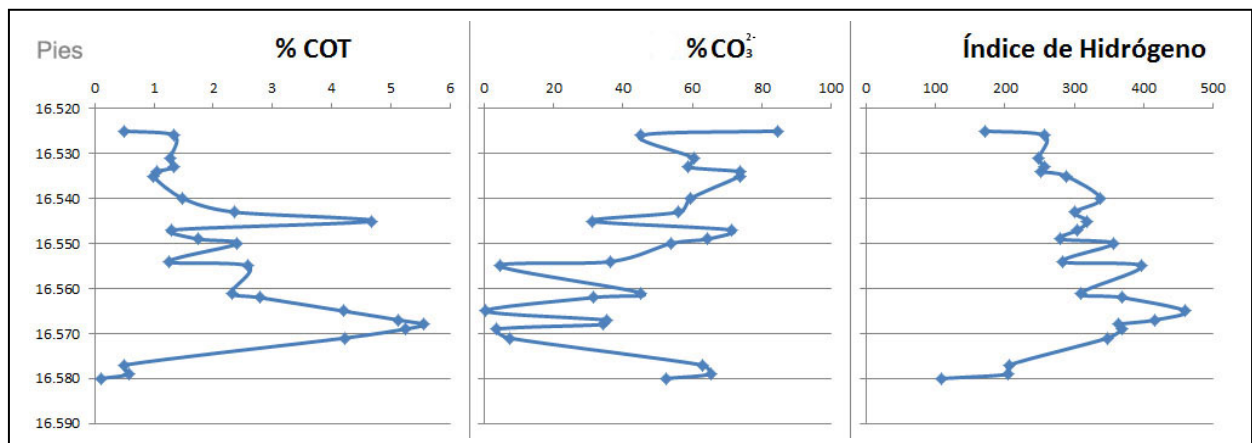


Figura 45. Variación en el contenido (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6.

De las 26 muestras analizadas, sólo una es clasificada como caliza ($\text{CO}_3^{2-} > 80$ %), 13 son calizas argiláceas (CO_3^{2-} entre 50-80 %), 8 son lutitas calcáreas (CO_3^{2-} entre 20-50 %) y 4 son lutitas ($\text{CO}_3^{2-} < 20$ %) (Figuras 42 y 43). El porcentaje de COT es mayor a 4 % (valor excelente) en 6 muestras, entre 2-4 % (muy bueno) en 6 muestras, entre 1-2 % (bueno) en 9 muestras, entre 0,5-1 % (moderado) en 4 muestras y menor a 0,5 % (pobre) en 1 muestra (Figuras 45 y 46). Los valores de IH indican que 14 muestras contienen querógeno Tipo II (300 – 600 mg de HC/g de

COT), 10 muestras contienen querógeno Tipo II-III (200-300 mg de HC/g de COT) y 2 muestras contienen querógeno Tipo III (50 – 200 mg de HC/g de COT; Figuras 45 y 47). Por su parte los valores de Índice de Oxígeno son menores a 50 en 23 muestras (valores bajos) y entre 50-150 en 3 muestras (valores altos; Tabla 10).

De las 12 muestras que presentan más de 2 % de COT, 10 son clasificadas como lutitas ($\text{CO}_3^{2-} < 20\%$) y lutitas calcáreas (CO_3^{2-} entre 20-50 %), con los mayores valores de IH, mientras que las restantes dos muestras son calizas argiláceas con un contenido de COT entre 2 y 2,5 % (muy bueno) y valores de IH mayores a 350 (querógeno Tipo II) (Figuras 42, 43 y 44). El mayor contenido de COT (5,55 %) fue determinado en una lutita con 3,54 % de carbonato e IH de 363, (Figura 45 y 46). El contenido (%) de carbonato aumenta en las muestras que contienen entre 1-2 % de COT, siendo las calizas argiláceas la litología predominante (Figuras 45 y 46; $r = -0,74$). Los mayores valores de IH se determinaron en las muestras con un contenido de COT mayor a 2 %, mientras que las muestras con un contenido (%) de COT entre 1-2 % presentan valores de IH ligeramente menores (Figuras 45 y 47; $r = 0,78$). A su vez, el valor del IH disminuye notoriamente en las muestras que contienen menos de 1 % de COT (Figuras 42 y 44).

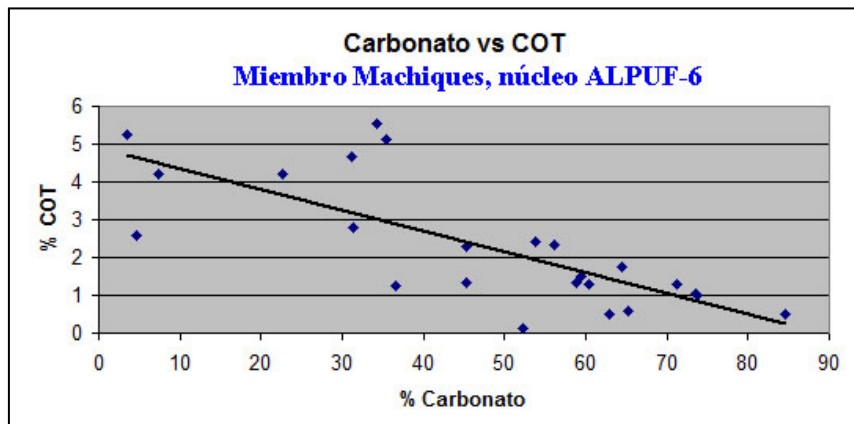


Figura 46. Dispersión entre los contenidos de CO_3^{2-} y COT, Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6. Se observa relación entre el aumento del contenido (%) de COT y la disminución del contenido (%) de carbonato. Coeficiente de correlación de Pearson ($r = -0,74$).

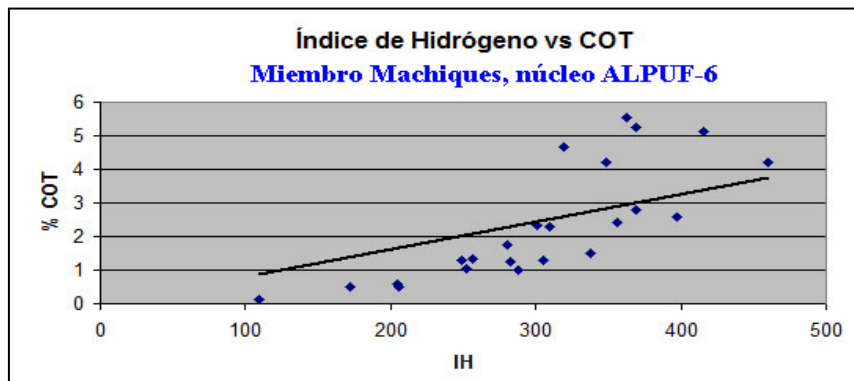


Figura 47. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6. Se observa relación entre el aumento del contenido (%) de COT y el aumento en los valores del IH. Coeficiente de correlación de Pearson ($r = 0,78$).

Los valores de Tmax indican que 18 muestras se encuentran en ventana temprana de generación (435 – 445 °C), 5 muestras se encuentran en el pico de generación (445 – 450 °C) y 3 muestras son inmaduras (Tmax < 435 °C) (Tabla 10). El valor de S2 es “moderado” (2,5 – 5) para 9 muestras, “bueno” (5 – 10) para 5 muestras, “muy bueno” (10 – 20) para 8 muestras, “excelente” (> 20) para 2 muestras y “pobre” (< 2,5) para 4 muestras. Por su parte el Índice de Oxígeno es menor a 50 en 25 muestras (valores bajos; Tabla 10). El Índice de Producción (IP) indica que el querógeno se encuentra en el pico de generación para 6 muestras (0,25 – 0,40), madurez media para 9 muestras (0,15 – 0,25), madurez temprana para 8 muestras (0,10 – 0,15) e inmadura para 2 muestras (< 0,10; Tabla 10).

Parte superior del Miembro Piché: en la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 en las 10 muestras analizadas y correspondientes a este intervalo.

Profundidad (pies)	% CO ₃ ²⁻	COT (% Peso)	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	T Max (°C)	IH	IO	PI
16.205	94,67	0,28	0,08	0,58	0,11	441	207	39	0,12
16.212	65,86	2,82	1,2	8,57	0,36	443	304	13	0,12
16.213	74,88	2,66	1,38	7,83	0,45	437	294	17	0,15
16.217	92,81	0,26	0,12	0,14	0,1	437	55	39	0,46
16.223	60,71	2,93	2,28	8,79	0,37	439	302	13	0,21
16.227	74,28	1,88	1,33	5,64	0,35	444	304	19	0,19
16.230	74,28	3,03	2	9,33	0,36	443	308	72	0,18
16.232	47,91	7,23	6,71	26,99	0,42	435	373	6	0,2
16.245	96,34	0,47	0,68	4,2	0,37	353	894	79	0,14
16.248	82,71	0,87	0,08	0,55	0,55	436	63	63	0,13

Tabla 11. Pirólisis Rock-Eval 6 y contenido (%) de CO₃²⁻, núcleo ALPUF-6, parte superior del Miembro Piché. Análisis realizados en Laboratorios Weatherford.

El intervalo de estudio comprende 43' (~ 13 m) y las 10 muestras analizadas se corresponden con el intervalo de roca bituminosa ubicado en la parte superior del Miembro Piché. La sedimentación es de predominio carbonático, con un contenido (%) de CO₃²⁻ promedio de 76,45 % (valor máximo de 96,34 %, un valor mínimo de 47,91 y con una desviación estándar de 15,71). El contenido (%) promedio de COT es de 2,24 % (valor máximo de 7,23 %, valor mínimo de 0,26 % y una desviación estándar de 2,09). Los valores de Índice de Hidrógeno presentan un promedio de 310 (valor máximo de 894, un valor mínimo de 55 y una desviación estándar de 231; varianza alta; predominio de querógeno Tipo II y Tipo II-III; Tabla 11).

La Figura 48 muestra las variaciones en los contenidos (%) tanto de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), con respecto a la profundidad, en las muestras analizadas y correspondientes al intervalo bituminoso ubicado en la parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF-6. De igual forma, las figuras 49 y 50 muestran la dispersión entre los contenidos (%) de CO_3^{2-} versus COT y el contenido (%) de COT versus los valores del Índice de Hidrógeno, respectivamente.

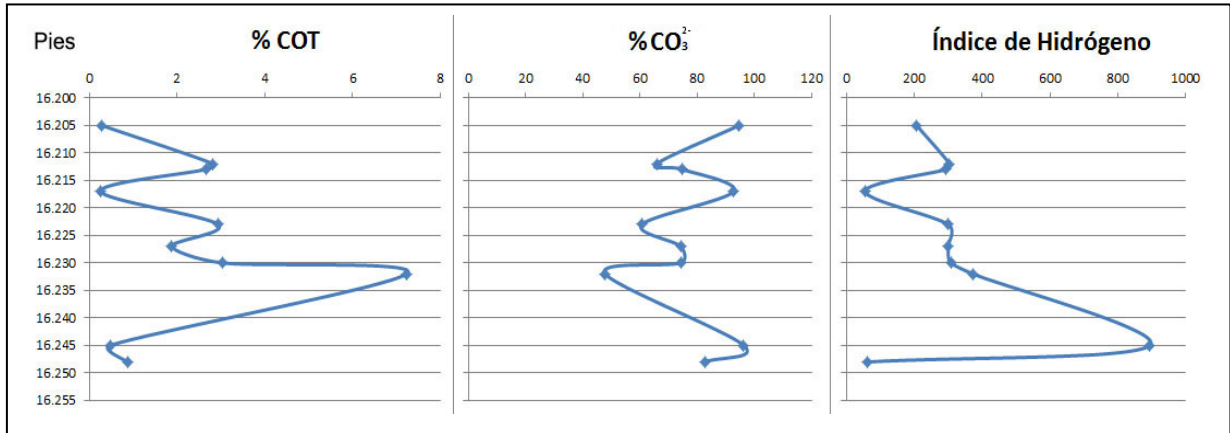


Figura 48. Variación en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), intervalo bituminoso de la parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF-6.

Aunque el número de muestras estudiado en este intervalo es bajo, igualmente hay una buena concordancia de base a tope entre los picos de las curvas que indican un aumento en el contenido (%) de COT en las muestras en las que disminuye el contenido (%) CO_3^{2-} , quedando en evidencia la influencia de los ciclos de dilución (Figura 45). No hay tanta concordancia con respecto a las curvas del IH y el COT (Figura 45).

De las 10 muestras analizadas, 5 se clasifican como calizas argiláceas (CO_3^{2-} entre 50-80 %), 4 como calizas ($\text{CO}_3^{2-} < 20$ %) y 1 como lutita calcárea (CO_3^{2-} entre 20-50 %; Figura 45). El contenido (%) de COT es mayor a 4 % (valor excelente) en 1 muestra, entre 2-4 % (muy bueno) en 4 muestras, entre 1-2 % (bueno) en 1 muestra, entre 0,5-1 % (moderado) en 1 muestra y menor a 0,5 % (pobre) en 3 muestras (Figura 48). Los valores de IH indican que 1 muestra contiene querógeno Tipo I (> 600 mg de HC/g de COT), 5 muestras contienen querógeno Tipo II (valores de IH entre 300 – 600), 2 muestras contienen querógeno Tipo II-III (valores de IH entre 200-300) y 2 muestras contienen querógeno Tipo III (valores de IH entre 50-200; Figura 48). Por

su parte los valores de Índice de Oxígeno son menores a 50 en 7 muestras (valores bajos) y entre 50-150 en 3 muestras (valores altos) (Tabla 11)

Los datos indican que las 4 muestras clasificadas como calizas contienen menos de 1 % de COT, mientras que este parámetro aumenta a valores entre 1,8 y 3 % en las muestras clasificadas como calizas argiláceas (Tabla 11; Figuras 48 y 49; $r = -0,92$). El mayor contenido de COT (7,23 %) fue determinado en la única muestra clasificada como lutita calcárea (Figuras 48 y 49). Los valores de IH aumentan en las muestras con mayor contenido de COT (Figura 50), con excepción del mayor valor de IH (894), determinado en una muestra con bajo contenido de COT (0,47 %; Figura 50; $r = 0,071$).

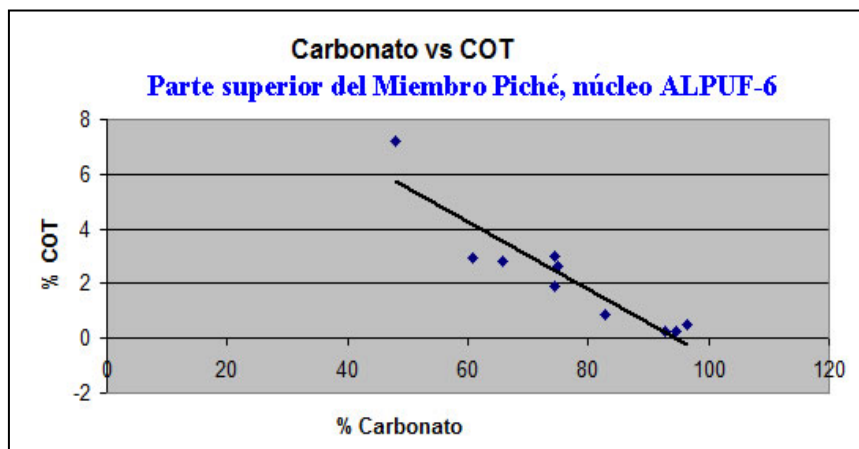


Figura 49. Dispersión entre los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF-6. Se observa relación entre el aumento en el contenido (%) del COT y la disminución del contenido (%) de carbonato. Coeficiente de correlación de Pearson (r) = -0,92.

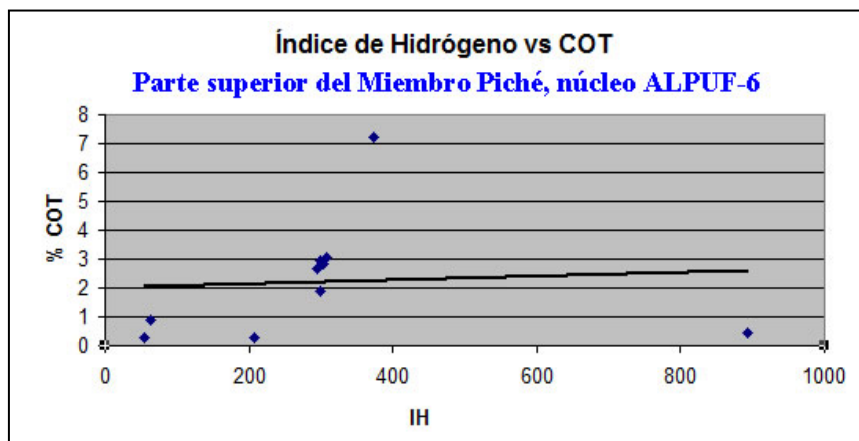


Figura 50. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT. Parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF-6. No se observa una tendencia rectilínea entre el contenido de COT y los valores de IH ($r = 0,071$), con un valor muy anómalo de IH mayor a 800 y con muy bajo contenido de COT.

Los valores de Tmax indican que 9 muestras se encuentran en ventana temprana de generación (435 – 445 °C) y 1 muestra se encuentran en el pico de generación (445 – 450 °C) (Tabla 11). El valor de S2 es “moderado” (2,5 – 5) para 1 muestra, “bueno” (5 – 10) para 5 muestras,

“excelente” (> 20) para 1 muestra y “pobre” ($< 2,5$) para 3 muestras. El Índice de Producción (IP; $S1 / S1 + S2$) indica que el querógeno se encuentra en la etapa de madurez tardía para 1 muestra ($> 0,40$), madurez media para 5 muestras ($0,15 - 0,25$) y madurez temprana para 4 muestras ($0,10 - 0,15$).

La Figura 51 (diagrama modificado de van Krevelen) grafica la relación entre los valores de Índice de Hidrógeno versus Índice de Oxígeno para las 36 muestras analizadas y correspondientes al núcleo ALPUF-6. Se observa que la mayoría de los puntos caen alrededor de la línea del querógeno Tipo II (materia orgánica marina), y entre ésta y la línea del querógeno Tipo III (querógeno Tipo II-III; mezcla de materia orgánica marina y terrestre), lo cual indica que predominan los querógenos Tipo II (IH entre 300-600) y Tipo II-III (IH entre 300-250) y en un menor grado el querógeno Tipo III-II (IH entre 250-200). Éstos datos indican que el querógeno de las muestras de este pozo presenta un mayor contenido de lignina (materia orgánica de origen terrestre) y un menor contenido de lípidos en relación a las muestras analizadas en el núcleo TOTUMO-3. A su vez, al menos 10 muestras contienen querógeno Tipo III (IH < 200 ; materia orgánica terrestre). La gran mayoría de las muestras son propensas a la generación de crudo (“oil prone”) y no de gas, ya que éstas presentan un bajo Índice de Oxígeno (< 50 mg/g).

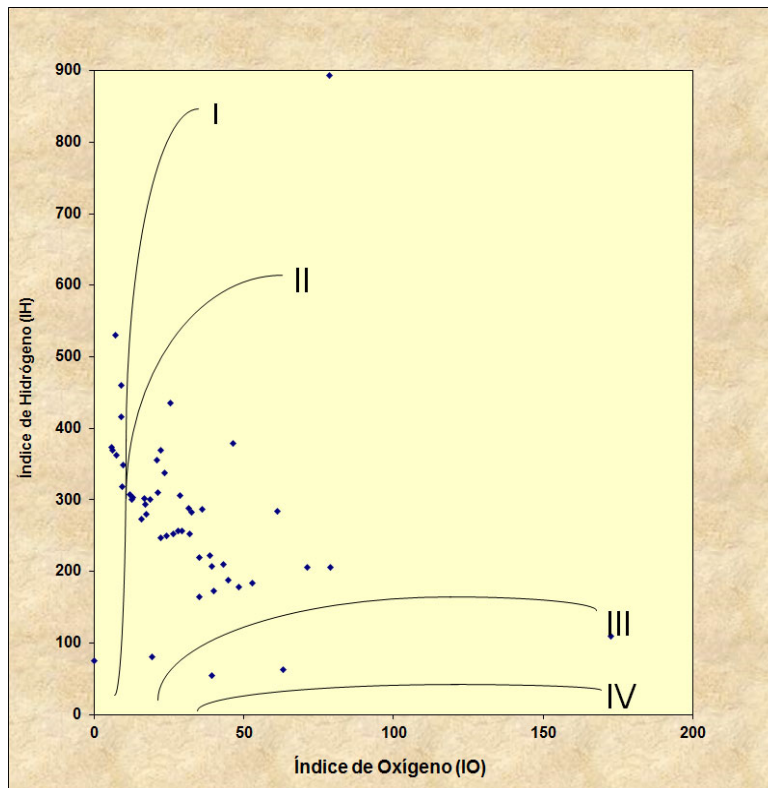


Figura 51. Diagrama de van Krevelen modificado (Peters, 1986 en Peter et al., 2005a). Núcleo ALPUF-6. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno. La dispersión entre los valores de IH e IO y su relación con el tipo de querógeno se usa para estimar la fuente de materia orgánica (marina, terrestre o mezcla). Figura proporcionada por Laboratorios Weatherford.

La Figura 52 relaciona el tipo de querógeno y la madurez térmica de las 36 muestras analizadas y correspondientes al núcleo ALPUF-6. De acuerdo al valor del IH, las muestras se corresponden con tres grupos, las compuestas por querógeno Tipo II (IH entre 300 y 600), querógeno Tipo II-III (IH entre 200 y 300) y querógeno Tipo III (IH entre 200 y 50). Por su parte, los valores de Tmax indican que la gran mayoría de las muestras presentan una madurez superior al inicio de la ventana de generación de crudo.

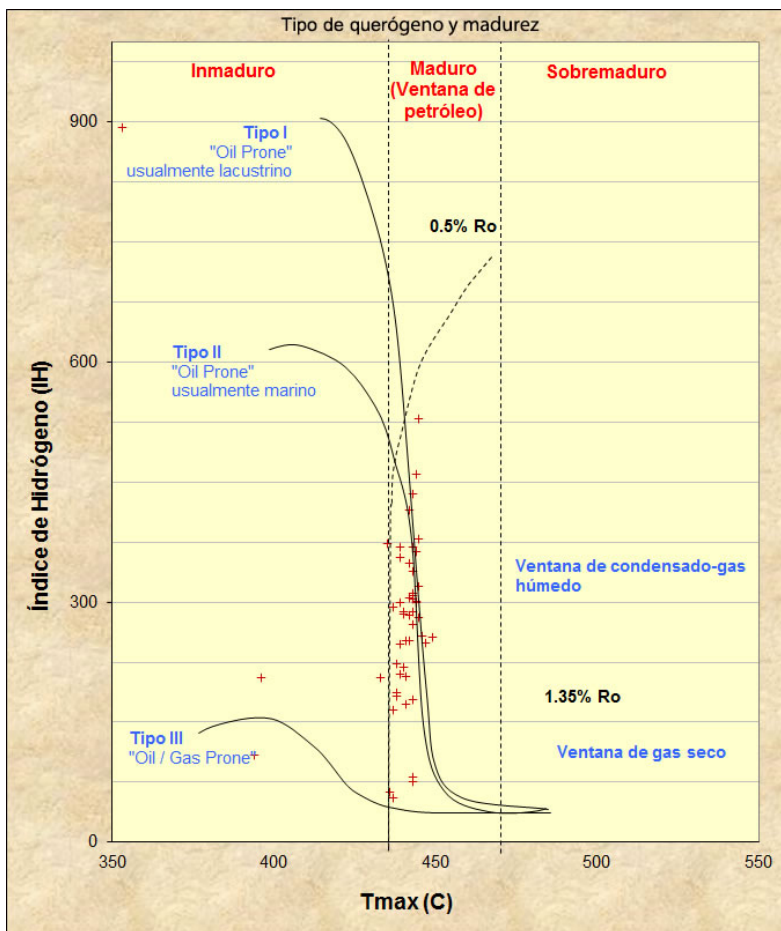


Figura 52. Tipo de querógeno y madurez, núcleo ALPUF-6. En este gráfico se relaciona el Índice de Hidrógeno (calidad de la materia orgánica) con el Tmax (parámetro de generación. Figura proporcionada por Laboratorios Weatherford. Estos gráficos se realizaron para los núcleos cuyos muestreos abarcaron más de 30 muestras.

Núcleo Z26D-2

Se analizaron 93 muestras del núcleo Z26D-2, de las cuales 43 se corresponden al Miembro Machiques, 38 muestras se corresponden con la parte superior del Miembro Piché y 12 muestras se corresponden con la base de la Formación Lisure. No se realizó la determinación del contenido de carbonato ($\% \text{CO}_3^{2-}$) para las muestras correspondientes a este núcleo.

Miembro Machiques: en la Tabla 12 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 en las 43 muestras correspondientes a este miembro.

Profundidad (pies)	COT (% Peso)	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	T Max (°C)	IH	IO	IP
11.546	0,36	0,05	0,49	0,33	437	136	91	0,10
11.552	0,85	0,15	2,67	0,45	435	314	53	0,05
11.556	0,79	0,17	1,97	0,45	439	249	57	0,08
11.562	1,32	0,12	3,75	0,29	440	285	22	0,03
11.573	1,11	0,09	3,79	0,27	440	341	24	0,02
11.575	0,42	0,10	0,62	0,44	436	149	106	0,14
11.578	0,87	0,18	2,96	0,40	437	340	46	0,06
11.581	1,35	0,41	5,47	0,60	438	404	44	0,07
11.585	1,27	0,23	5,10	0,64	437	400	50	0,04
11.589	2,25	0,37	9,14	0,88	436	407	39	0,04
11.596	1,33	0,36	4,98	0,57	436	376	43	0,07
11.597	2,00	0,28	7,39	0,61	436	370	31	0,04
11.598	1,71	0,17	5,81	0,71	437	341	42	0,03
11.601	1,29	0,21	5,15	0,63	438	399	49	0,04
11.602	1,50	0,23	5,57	0,71	437	372	47	0,04
11.603	1,06	0,14	2,26	0,41	442	213	39	0,06
11.605	0,71	0,10	1,41	0,42	441	197	59	0,07
11.606	0,69	0,04	1,24	0,33	441	179	48	0,03
11.607	0,74	0,13	1,31	0,53	443	176	71	0,09
11.608	3,13	0,17	14,09	0,43	448	450	14	0,01
11.609	4,09	0,43	20,04	0,62	441	490	15	0,02
11.612	4,01	0,34	19,95	0,55	436	497	14	0,02
11.613	1,55	0,16	5,90	0,39	439	380	25	0,03
11.615	0,69	0,10	1,42	0,42	440	206	61	0,07
11.616	0,64	0,14	1,79	0,47	440	281	74	0,07
11.617	0,64	0,23	1,53	0,56	438	240	88	0,13
11.618	0,64	0,08	1,47	0,54	442	231	85	0,05
11.619	0,75	0,06	2,09	0,37	437	279	49	0,03
11.621	1,06	0,13	3,45	0,31	441	324	29	0,04
11.622	1,10	0,10	3,31	0,29	437	300	26	0,03
11.623	0,95	0,25	6,56	0,47	437	691	50	0,04
11.626	1,83	0,23	6,16	0,45	437	337	25	0,04
11.629	1,96	0,26	18,08	0,42	436	923	21	0,01
11.630	4,22	0,31	18,05	0,72	437	427	17	0,02
11.632	10,97	1,16	43,39	0,75	428	395	7	0,03
11.634	3,96	0,36	19,16	0,67	435	484	17	0,02
11.635	9,19	0,98	46,72	1,11	435	508	12	0,02
11.636	0,28	0,25	0,41	0,37	424	147	133	0,38
11.639	0,25	0,21	0,86	0,37	433	341	147	0,20
11.649	0,46	0,23	1,53	0,43	436	336	94	0,13
11.650	0,70	0,21	1,30	0,42	439	185	60	0,14
11.651	0,87	0,35	1,99	0,57	439	228	55	0,15
11.672	0,20	0,02	0,24	0,59	439	120	145	0,07

Tabla 12. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo Z26D-2, Miembro Machiques. Análisis realizados en Laboratorios Weatherford.

La Figura 53 muestra la variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), con respecto a la profundidad, en las muestras analicadas y correspondientes al Miembro Machiques, núcleo Z26D-2. De igual forma, la Figura 54 muestra la dispersión entre el contenido (%) de COT versus el Índice de Hidrógeno.

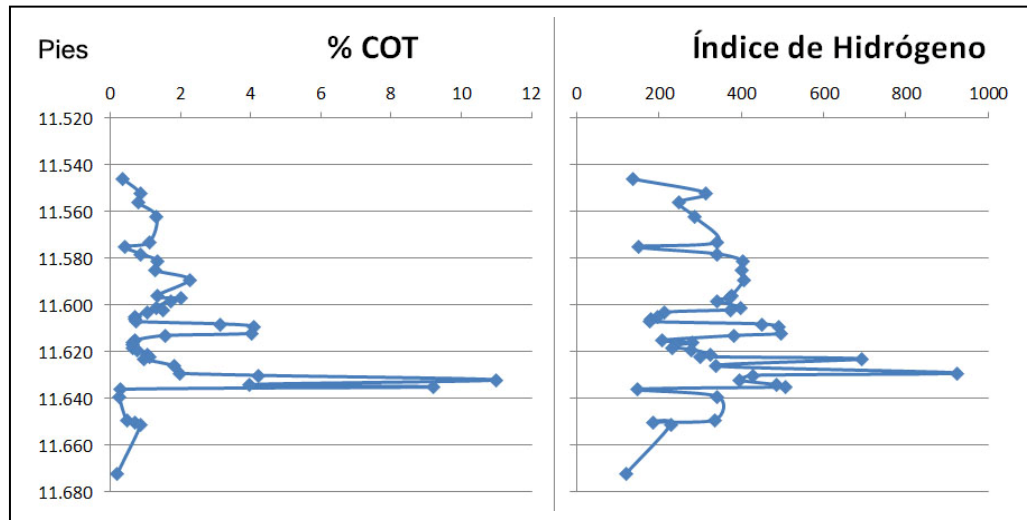


Figura 53. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), Miembro Machiques, núcleo Z26D-2.

Se observa una gran similitud de base a tope entre las curvas que relacionan al contenido (%) de COT y los valores del Índice de Hidrógeno, con picos que indican un alto contenido de materia orgánica, los cuales coinciden con los mayores valores de IH, parámetro que se mantiene por encima de 300 en la mayoría de las muestras (Figura 53).

El intervalo en estudio comprende 126' (~ 38 m). El contenido (%) promedio de COT es de 1,76 % (bueno), con un valor máximo de 10,97 %, un valor mínimo de 0,20 % y una desviación estándar de 2,14. De las 43 muestras analizadas, 5 contienen más de 4 % de COT (excelente), 3 muestras contienen entre 2-4 % COT (muy bueno), 14 contienen entre 1-2 % de COT (bueno), 14 contienen entre 0,5-1 % de COT (moderado) y 6 muestras contienen menos de 0,5 % de COT (pobre) (Tabla 12; Figuras 53 y 54).

Los valores de Índice de Hidrógeno presentan un promedio de 336 (querógeno Tipo II), con un valor máximo de 923 (valor anómalo muy alto; querógeno Tipo I), un valor mínimo de 120

(querógeno tipo III) y una desviación estándar de 148 (predomina el querógeno Tipo II, seguido del Tipo II-III). Los valores indican que 2 muestras contienen querógeno Tipo I (> 600 ; mg de HC/g de COT), 24 muestras contienen querógeno Tipo II (300 – 600 mg de HC/g de COT), 9 muestras contienen querógeno Tipo II-III (200-300 mg de HC/g de COT) y 8 muestras contienen querógeno Tipo III (50 – 200 mg de HC/g de COT). El predominio de querógeno Tipo II es notorio, al igual que la relación entre los altos valores de COT y los altos valores de IH (Figuras 53 y 54; $r = 0,51$). Por su parte el Índice de Oxígeno es menor a 50 en 26 muestras (valores bajos), mientras que en 18 muestras los valores son mayores a 50 (valores altos) (Tabla 12)

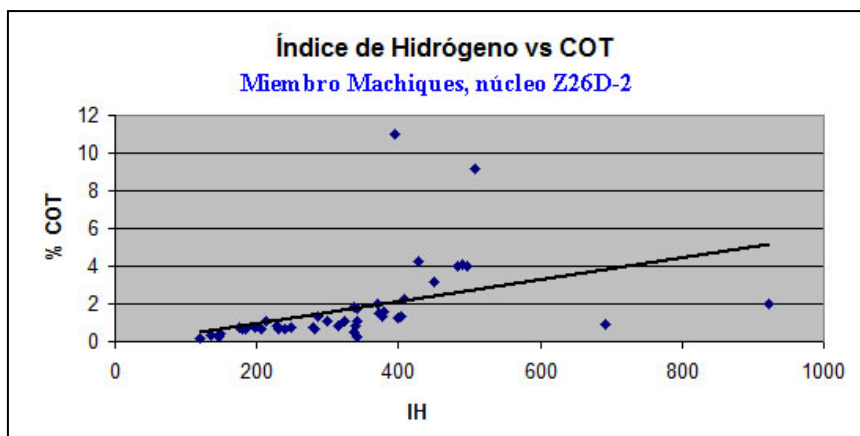


Figura 54. Dispersión entre los valores de IH y el contenido (%) de COT, Miembro Machiques, núcleo Z26D-2. Se observa una relación entre el aumento en el contenido (%) de COT y el aumento en los valores del IH ($r = 0,51$), con excepción de 4 muestras que presentan una alta dispersión en relación a la tendencia rectilínea

Los valores de T_{max} indican que 39 muestras se encuentran en ventana temprana de generación (435 – 445 °C), 1 muestra se encuentran en ventana tardía de generación (450 – 470 °C) y 3 muestras son inmaduras ($T_{max} < 435$ °C) (Tabla 12). El valor de S2 es “moderado” (2,5 – 5) para 7 muestras, “bueno” (5 – 10) para 10 muestras, “muy bueno” (10 – 20) para 6 muestras, “excelente” (> 20) para 15 muestras y “pobre ($< 2,5$) para 12 muestras. El Índice de Producción (IP; $S1 / S1 + S2$) indica que el querógeno se encuentra en el pico de generación para 1 muestra (0,25 – 0,40), madurez temprana para 1 muestras (0,10 – 0,15) e inmadura para 36 muestras ($< 0,10$).

Parte superior del Miembro Piché: en la Tabla 13 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 en las 38 muestras correspondientes a este intervalo.

Profundidad (pies)	COT % Peso	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	T Max (°C)	IH	IO	IP
11.208	4,42	0,42	26,4	0,64	433	598	14	0,02
11.209	4,66	0,40	21,4	0,59	426	459	13	0,02
11.211	1,18	0,07	5,02	0,31	433	425	26	0,01
11.212	0,70	0,05	0,04	0,26	435	291	37	0,02
11.215	3,44	0,27	19,39	0,66	432	564	19	0,01
11.217	1,72	0,18	9,87	0,31	435	575	18	0,02
11.221	1,63	0,57	9,45	0,63	433	579	39	0,06
11.224	1,34	0,17	6,55	0,43	435	488	32	0,3
11.226	3,48	0,32	17,46	0,46	425	508	13	0,02
11.227	3,90	0,62	26,36	0,72	420	677	18	0,02
11.229	3,98	0,27	16	0,73	422	402	18	0,02
11.230	4,72	0,33	23,01	0,74	426	487	16	0,01
11.232	4,65	0,31	22,36	0,71	422	480	15	0,01
11.234	3,80	0,33	19,3	1,06	426	509	28	0,02
11.235	3,75	0,28	17,75	0,63	424	473	17	0,02
11.237	3,94	0,36	19,94	0,88	427	506	22	0,02
11.242	1,24	0,19	3,42	0,74	431	277	60	0,05
11.244	2,06	0,21	9,59	0,66	435	465	32	0,02
11.246	0,62	0,11	2,32	0,40	435	372	64	0,05
11.248	1,82	0,14	10,17	0,45	434	558	22	0,01
11.251	0,57	0,2	1,58	0,42	428	276	73	0,11
11.254	0,47	0,07	0,82	0,29	440	175	62	0,08
11.259	0,59	0,02	0,85	0,18	441	144	31	0,02
11.262	3,16	0,15	21,09	0,40	434	667	13	0,01
11.265	0,70	0,04	2,37	0,33	436	337	47	0,02
11.267	1,00	0,07	3,49	0,25	437	351	25	0,02
11.268	1,20	0,09	4,52	0,38	437	377	32	0,02
11.272	0,85	0,05	3,21	0,27	436	380	32	0,01
11.274	3,11	0,55	17,95	1,06	433	577	34	0,03
11.277	1,73	0,92	9,12	0,82	433	527	47	0,09
11.278	13,12	2,06	77,41	0,88	435	590	7	0,03
11.279	3,92	0,34	23,68	0,68	434	605	17	0,01
11.280	4,85	0,44	28,53	0,77	434	588	16	0,02
11.282	7,39	0,51	44,27	0,83	429	599	11	0,01
11.283	8,56	0,30	48,13	0,80	433	562	9	0,01
11.284	6,68	0,43	32,89	0,92	428	493	13	0,01
11.288	1,55	0,42	7,95	0,84	436	512	54	0,05
11.288	3,69	0,30	22,59	0,56	434	612	15	0,01

Tabla 13. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo Z26D-2. Parte superior del Miembro Piché. Análisis realizados en Laboratorios Weatherford.

La Figura 55 muestra la variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), con respecto a la profundidad, en las muestras analizadas y correspondientes al Miembro Machiques, núcleo Z26D-2. De igual forma, la Figura 56 muestra la dispersión entre el contenido (%) de COT versus el Índice de Hidrógeno.

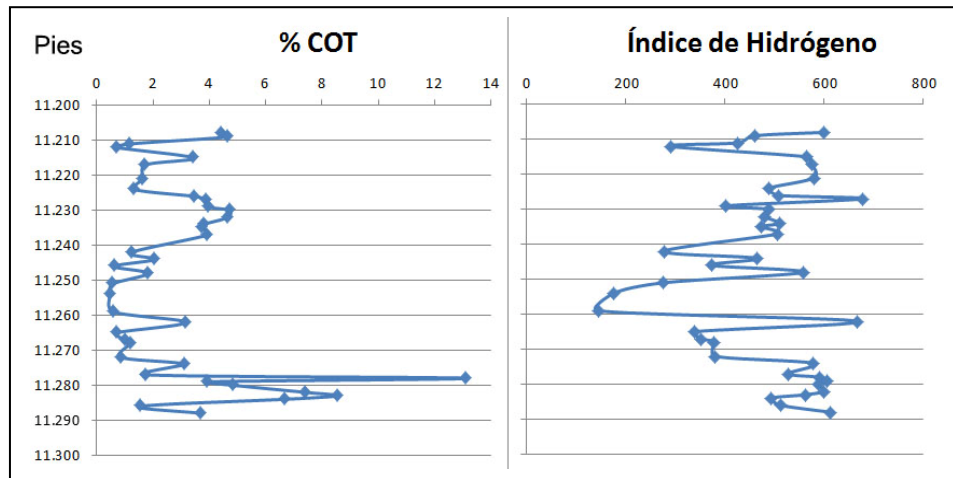


Figura 55. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), intervalo bituminoso de la parte superior del Miembro Piché, núcleo Z26D-2.

Se observa una buena concordancia de base a tope entre las curvas que muestran el contenido (%) de COT y los valores del IH, con altos valores para ambos parámetros tanto en la base y parte media inferior como en la parte media superior y tope (Figura 55).

El intervalo de roca bituminosa ubicado en la parte superior del Miembro Piché presenta un espesor de 80' (24,3 m) y su estudio a partir de 38 muestras indica que el contenido (%) promedio de COT es de 3,16 % (“muy bueno”, con un valor máximo de 13,12 %, un valor mínimo de 0,47 % y una desviación estándar de 2,59). El valor promedio de COT en este intervalo es superior al de sus equivalentes en los núcleos TOTUMO-3 y ALPUF-6. De las muestras analizadas, 10 contienen entre 1-2 % de COT (“bueno”), 12 muestras contienen entre 2-4 % COT (“muy bueno”), 9 muestras contienen más de 4 % de COT (“excelente”), 6 muestras contiene entre 0,5-1 % de COT (“moderado) y una (1) muestra contiene menos de 0,5 % de COT (“pobre”) (Tabla 13; Figuras 52 y 53).

Los valores de Índice de Hidrógeno presentan un promedio de 475 (querógeno Tipo II), un valor máximo de 677, un valor mínimo de 144 y una desviación estándar de 129 (varianza baja).

Es notoria la relación entre el alto contenido de COT y los altos valores de IH (Figura 56; $r = 0,54$). Los valores de este último parámetro se mantienen elevados incluso en muestras que contienen menos de 1 % de COT. Los datos indican que 3 muestras contienen querógeno Tipo I (> 600 ; mg de HC/g de COT), 30 muestras contienen querógeno Tipo II (300–600 mg de HC/g de COT), 3 muestras contienen querógeno Tipo II-III (200-300 mg de HC/g de COT) y 2 muestras contienen querógeno Tipo III (50 – 200 mg de HC/g de COT). A su vez, el Índice de Oxígeno (mg de CO_2 /g de COT) es menor a 50 en 32 muestras (valores bajos) y mayor a 50 en 6 muestras (valores altos) (Tabla 13; Figuras 55 y 56).

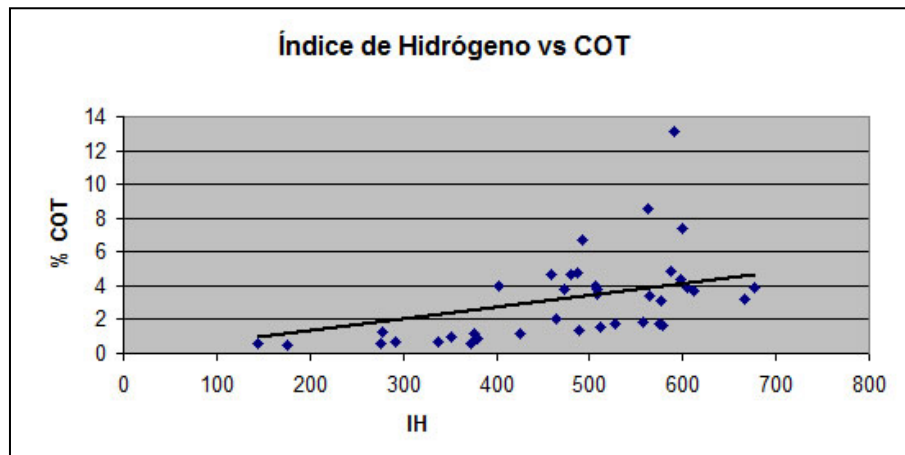


Figura 56. Dispersión entre los valores de IH y contenido (%) de COT, parte superior del Miembro Piché, núcleo Z26D-2. Se observa una relación entre el aumento en el contenido (%) de COT y el aumento en los valores del IH. Coeficiente de correlación de Pearson (r) = 0,54.

El T_{\max} indica que 13 muestras se encuentran en ventana temprana de generación (435 – 445 °C) y 25 muestras son inmaduras ($T_{\max} < 435$ °C) (Tabla 13). El valor de S_2 es “moderado” (2,5 – 5) para 4 muestras, “bueno” (5 – 10) para 7 muestras, “muy bueno” (10 – 20) para 9 muestras, “excelente” (> 20) para 13 muestras y “pobre” ($< 2,5$) para 4 muestras. El Índice de Producción (IP; $S_1 / S_1 + S_2$) indica que el querógeno se encuentra en el pico de generación para 1 muestra (0,25 – 0,40), madurez temprana para 6 muestras (0,10 – 0,15) e inmadura para 31 muestras ($< 0,10$).

Base de la Formación Lisure: en la Tabla 14 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 en las 12 muestras analizadas y correspondientes a este intervalo.

Profundidad (pies)	COT % Peso	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	T Max (°C)	IH	IO	IP
11.095	1,86	0,42	2,30	0,34	424	124	18	0,15
11.100	1,95	0,89	4,84	0,58	427	249	30	0,16
11.108	1,73	0,50	2,36	0,35	426	136	20	0,17
11.110	1,79	0,61	3,00	0,41	426	168	23	0,17
11.115	1,96	1,22	3,86	0,62	428	197	32	0,24
11.118	2,05	0,53	3,49	0,3	426	170	15	0,13
11.129	3,81	0,47	24,65	1,02	424	647	27	0,02
11.134	7,18	1,00	40,17	0,68	419	559	9	0,02
11.150	2,43	0,39	7,76	0,48	424	320	20	0,05
11.156	2,96	0,52	13,66	0,46	423	461	16	0,04
11.166	2,92	0,56	12,44	0,60	422	425	21	0,04
11.172	2,61	0,39	11,12	0,46	426	425	18	0,03

Tabla 14. Pirólisis Rock-Eval 6, núcleo Z26D-2. Base de la Formación Lisure. Análisis realizados en Laboratorios Weatherford.

La Figura 57 muestra la variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), con respecto a la profundidad, en las muestras analizadas y correspondientes al intervalo bituminoso ubicado en la base de la Formación Lisure, núcleo Z26D-2. De igual forma, la Figura 58 muestra la dispersión entre el contenido (%) de COT versus el Índice de Hidrógeno.

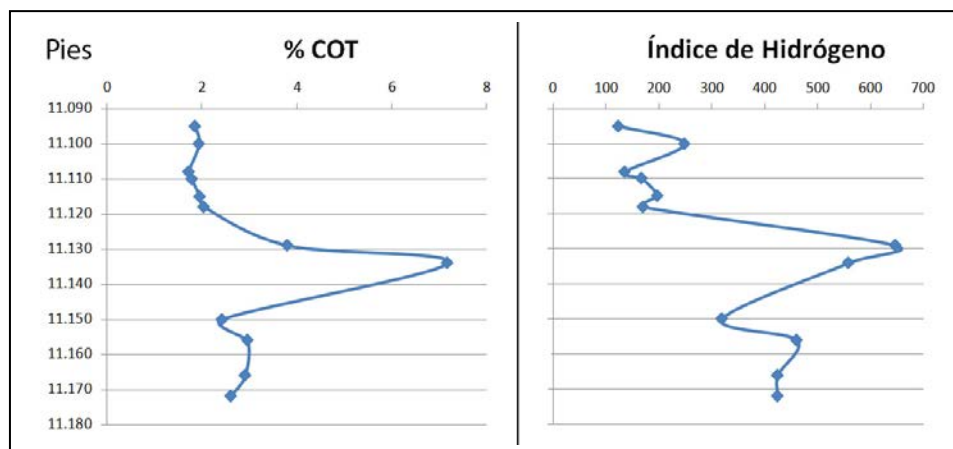


Figura 57. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), base de la Formación Lisure, núcleo Z26D-2.

Hay una alta concordancia de base a tope entre las curvas que muestran la variación en el contenido (%) de COT y los valores del Índice de Hidrógeno, con valores de COT entre 1,86 y 7,18 % y valores de IH que indican que hacia la base el querógeno es de Tipo II-III y III (Figura 57). El intervalo de roca bituminosa ubicado en la base de la Formación Lisure presenta un espesor de 77' (23,5 m) y su estudio a partir de 12 muestras indica que el contenido (%) promedio de COT es de 2,77 % (“muy bueno”; valor máximo de 7,18 %, valor mínimo de 1,73 % y una desviación estándar de 1,52). De las 12 muestras analicadas, 5 contienen entre 1-2 % de COT (“bueno”), 6 muestras contienen entre 2-4 % COT (“muy bueno”), y una (1) muestra contiene más de 4 % de COT (excelente) (Tabla 14; Figuras 57 y 58).

Los valores de Índice de Hidrógeno presentan un promedio de 323 (querógeno Tipo II; valor máximo de 647, valor mínimo de 124 y una desviación estándar de 177). Los datos indican que 6 muestras contienen querógeno Tipo II (300 – 600 mg de HC/g de COT), una 1 muestra contiene querógeno Tipo II-III (200-300 mg de HC/g de COT) y 5 muestras contienen querógeno Tipo III (50 – 200 mg de HC/g de COT). Los mayores valores de IH se obtuvieron en las muestras con mayor porcentaje de COT (Figuras 57 y 58; $r = 0,74$). A su vez, los valores de Índice de Oxígeno son menores a 50 en 1 muestra (valor bajo) y mayores a 50 en 11 muestras (valores altos; Tabla 14). Los valores de Tmax indican que las 12 muestras son inmaduras ($T_{max} < 435$ °C) (Tabla 14). El valor de S2 es “moderado” (2,5 – 5) para 4 muestras, “bueno” (5 – 10) para 1 muestra, “muy bueno” (10 – 20) para 3 muestras, “excelente” (> 20) para 2 muestras, y “pobre” ($< 2,5$) para 2 muestras. El Índice de Producción (IP; $S1 / S1 + S2$) indica que el querógeno se encuentra en etapa de madurez media para 4 muestras (0,15 – 0,25), madurez temprana para 2 muestra (0,10 – 0,15), e inmadura para 6 muestras ($< 0,10$).

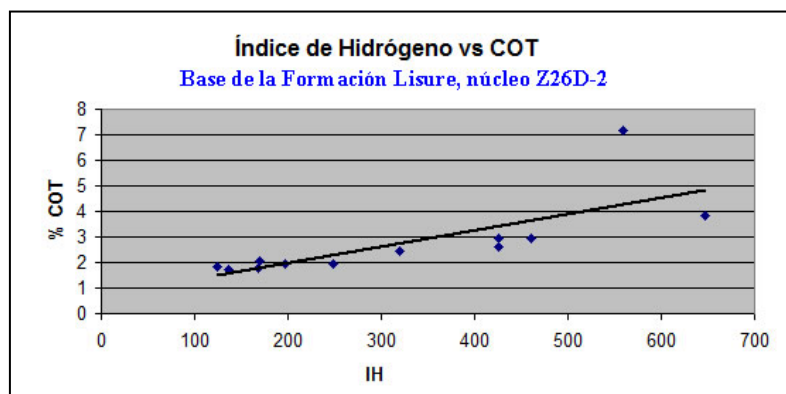


Figura 58. Dispersión entre los valores de IH y contenido de COT. Base de la Formación Lisure, núcleo Z26D-2. Se observa relación entre el aumento en el contenido (%) de COT y el aumento en los valores del IH. Coeficiente de correlación de Pearson ($r = 0,74$).

La Figura 59 (diagrama modificado de van Krevelen) grafica la relación entre los valores de Índice de Hidrógeno versus Índice de Oxígeno para las 93 muestras analizadas y correspondientes al núcleo Z26D-2. Se observa que la mayoría de los puntos caen tanto alrededor de la línea del querógeno Tipo II, como entre ésta y la línea del querógeno Tipo III, lo cual indica que predominan los querógenos Tipo II (IH entre 300-600) y Tipo II-III (IH entre 300-250) y en un menor grado el querógeno Tipo III-II (IH entre 250-200). También hay un grupo importante de muestras que se ubican entre las líneas de los querógeno Tipo I y Tipo II, presentando 6 de éstas valores de IH mayores a 600 (querógeno Tipo I; materia orgánica compuesta principalmente por lípidos y de origen bacterial). Igualmente un grupo de 15 muestras se ubican alrededor de la línea del querógeno Tipo III, las cuales presentan valores de IH menores a 200. La mayoría de las muestras son propensas a la generación de crudo y no de gas, sin embargo un grupo menor presenta valores de Índice de Oxígeno (> 50 mg/g), lo cual indica que éstas pueden generar crudo y una fracción de gas asociado.

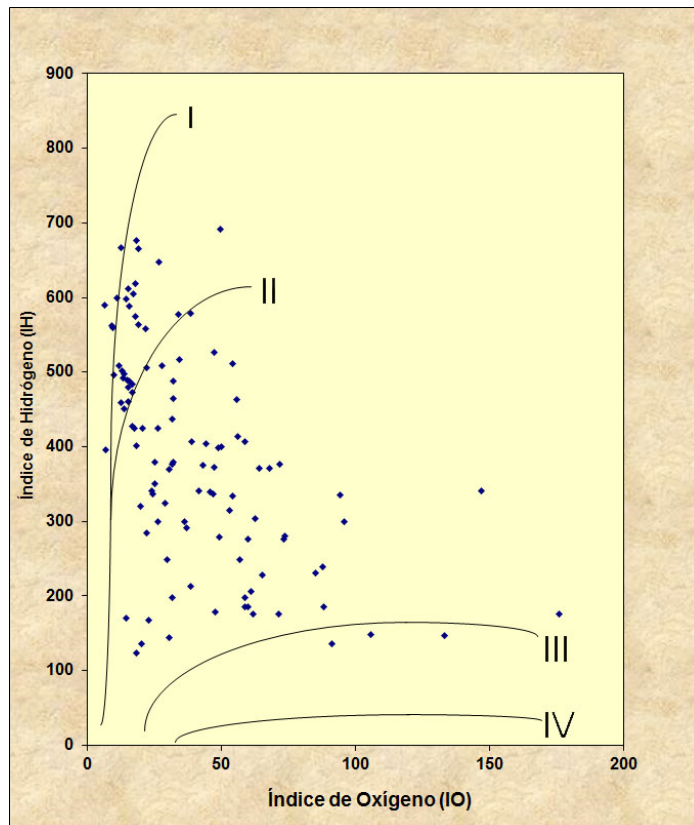


Figura 59. Diagrama de van Krevelen modificado (Peters, 1986 en Peter et al., 2005a). Núcleo Z26D-2. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno. La dispersión entre los valores de IH e IO y su relación con el tipo de querógeno se usa para estimar la fuente de materia orgánica (marina, terrestre o mezcla). Figura proporcionada por Laboratorios Weatherford.

La Figura 60 relaciona el tipo de querógeno y la madurez térmica de las 93 muestras analizadas y correspondientes al núcleo Z26D-2. La gran mayoría de las muestras se corresponden con un

querógeno Tipo II (IH entre 300 y 600). Un grupo menor al anterior presenta valores de IH que indica que se corresponden a un querógeno Tipo II-III (IH entre 200 y 300), mientras que dos grupos menores al anterior se componen de muestras con querógeno Tipo III (IH entre 200 y 50) y querógeno Tipo I (IH > 600). Por su parte, los valores de Tmax indican que las muestras analizadas se componen de un grupo principal con una madurez cercana al inicio de la ventana temprana (muestras inmaduras), mientras que el otro grupo se compone de muestras con una madurez correspondiente a la ventana temprana de generación de hidrocarburos líquidos. Las muestras analizadas y correspondientes al núcleo Z26D-2 presentan en promedio un querógeno con los mayores valores de IH en este estudio, lo que indica una composición altamente lipídica y al igual que en lo expresado para algunas muestras del núcleo Totumo-3, las muestras con valores de IH mayor a 600 indican una alta producción primaria bacterial, con el desarrollo de condiciones de anoxia-euxinia dentro de la zona fótica en una columna de agua estratificada, donde ocurrieron sucesivos procesos de remineralización de la materia orgánica tanto en el ambiente óxico como en el ambiente anóxico.

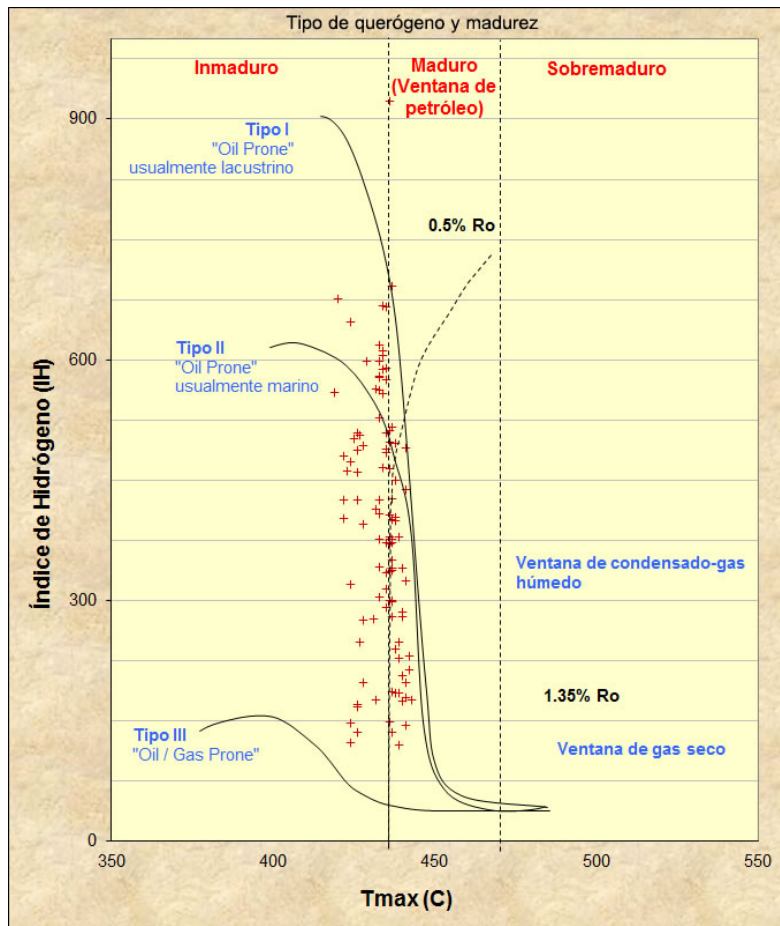


Figura 60. Tipo de querógeno y madurez. Núcleo Z26D-2. En este gráfico se relaciona el Índice de Hidrógeno (calidad de la materia orgánica) con el Tmax (parámetro de generación). Figura proporcionada por Laboratorios Weatherford. Estos gráficos se realizaron para los núcleos cuyos muestreos abarcaron más de 30 muestras.

Núcleo UD-171

Se analizaron 11 muestras del núcleo UD-171, las cuales se corresponden con el Miembro Machiques. No se realizó la determinación del contenido de carbonato (% CO₃²⁻) para las muestras correspondientes a este núcleo.

Miembro Machiques: en la tabla 15 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 en las 11 muestras analizadas y correspondientes a este miembro.

Profundidad (pies)	COT (% Peso)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	T Max (°C)	HI	OI	IP
16.257	1,12	0,78	9,38	0,34	431	545	20	0,8
16.266	3,23	1,36	18,18	0,31	435	563	10	0,07
16.280	3,88	1,33	22,35	0,34	437	576	9	0,06
16.294	3,82	1,33	22,55	0,33	431	590	9	0,06
16.300	3,16	1,20	17,47	0,35	433	553	11	0,06
16.316	3,02	1,11	16,08	0,38	433	536	13	0,06
16.320	3,14	0,88	16,63	0,36	433	530	11	0,05
16.329	0,20	0,01	0,07	0,25	425	35	125	0,11
16.338	0,29	0,04	0,27	0,33	428	93	114	0,13
16.341	0,30	0,02	0,21	0,29	429	70	97	0,09
16.348	3,57	1,58	21,16	0,64	432	593	18	0,07

Tabla 15. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo UD-171, Miembro Machiques. Análisis realizados en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP

El Miembro Machiques en el núcleo del pozo UD-171 presenta un espesor de 91' (~ 28 m) y su estudio a partir de 11 muestras (baja resolución de muestreo) indica un alto contenido de COT (valor promedio de 2,34 %, con un valor máximo de 3,88; un valor mínimo de 0,20 % y una desviación estándar de 1,84) y valores de IH muy elevados (promedio de 425, con un valor máximo de 593, un valor mínimo de 35 y una desviación estándar de 232, lo cual indica una varianza alta).

La Figura 61 muestra la variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), con respecto a la profundidad, en las muestras analizadas y correspondientes al Miembro Machiques, núcleo UD-171. De igual forma, la Figura 62 muestra la dispersión entre el contenido (%) de COT versus los valores de el Índice de Hidrógeno.

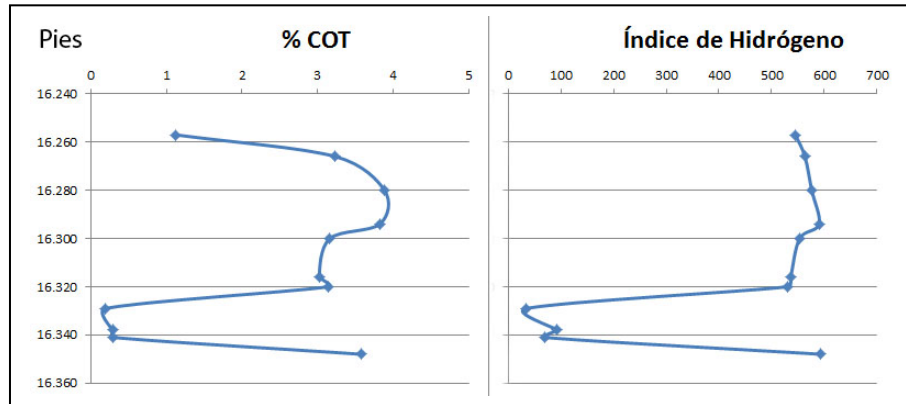


Figura 61. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), Miembro Machiques, núcleo Z26D-2.

Hay una alta concordancia de base a tope entre las curvas que muestran la variación en el contenido (%) de COT y los valores del Índice de Hidrógeno, ya que la mayoría de los picos y puntos de inflexión de dichas curvas indican una relación proporcional entre ambos parámetros (Figura 58).

De las muestras analizadas, 7 contienen entre 2-4 % de COT (muy bueno), una (1) muestra contiene entre 1-2 % de COT (bueno) y 3 muestras contienen menos de 0,5 % de COT (pobre). A su vez, 7 de las 11 muestras contienen querógeno Tipo II (IH entre 300 – 600), 2 muestras contienen querógeno Tipo II-III (IH entre 200-300) y 3 muestras contienen querógeno Tipo III (IH entre 50 – 200; Tabla 15; Figuras 61 y 62). Los valores de IH son superiores a 500 en todas las muestras en las que el contenido de COT es superior a 1 % (Figuras 61 y 62; $r = 0,89$). A su vez, las únicas tres muestras con un contenido pobre de COT (menor a 0,5 %) presentan valores de IH inferiores a 100 (Figuras 61 y 62). Por lo tanto, es clara la relación entre el aumento en el contenido de COT (%) y los valores de IH (Figura 62).

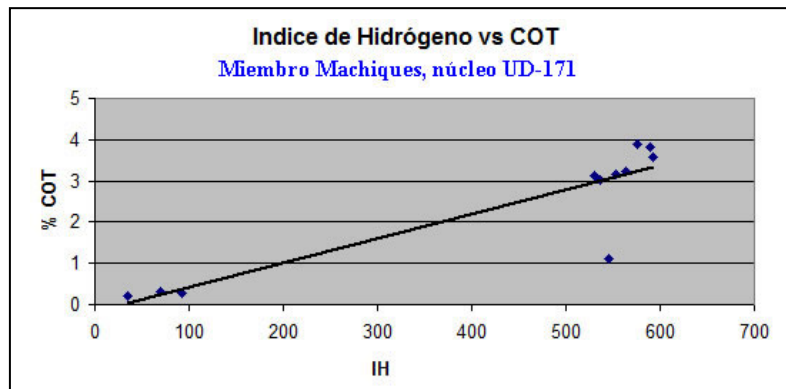


Figura 62. Dispersión entre los valores de IH y contenido de COT. Miembro Machiques, núcleo UD-171. Se observa relación entre aumento en el contenido (%) de COT y el aumento en los valores del IH. Coeficiente de correlación de Pearson ($r = 0,89$).

Los valores de T_{max} indican que 9 muestras son inmaduras ($T_{max} < 435\text{ }^{\circ}\text{C}$) y dos muestras se encuentran en ventana temprana de generación ($435 - 445\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Tabla 15). El valor de S2 es “bueno” (5 – 10) para una (1) muestra, “muy bueno” (10 – 20) para 4 muestras, “excelente” (> 20) para 3 muestras y “pobre” ($< 2,5$) para 3 muestras. El Índice de Producción (IP; $S1 / S1 + S2$) indica que el querógeno se encuentra en madurez tardía en una muestra ($IP > 0,4$), madurez temprana para 2 muestras ($0,10 - 0,15$) e inmadura para 7 muestras ($< 0,10$).

La Figura 63 (diagrama modificado de van Krevelen) grafica la relación entre los valores de Índice de Hidrógeno versus Índice de Oxígeno para las 11 muestras analizadas y correspondientes al núcleo UD-171. Se observa que 8 muestras tienen un alto Índice de Hidrógeno, con valores entre 500 y 600, lo que indica un querógeno con un alto contenido de lípidos. Dichas muestras recaen sobre la línea del querógeno Tipo I y entre ésta y la línea del querógeno Tipo II. Por su parte, 3 muestras presentan valores muy bajos de Índice de Hidrógeno y altos valores de Índice de Oxígeno, por lo que se componen de un querógeno dominado por materia orgánica de origen terrestre (lignina).

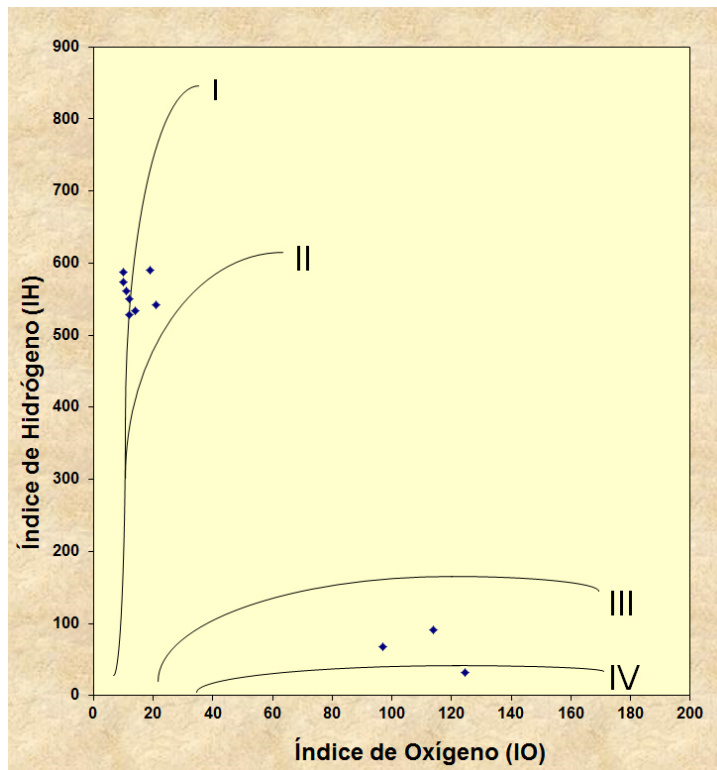


Figura 63. Diagrama de van Krevelen modificado (Peters, 1986 en Peters et al., 2005a). Núcleo UD-171. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno. La dispersión entre los valores de IH e IO y su relación con el tipo de querógeno se usa para estimar la fuente de materia orgánica (marina, terrestre o mezcla).

Núcleo SOL-6

Se tomaron 24 muestras del núcleo SOL-6, de las cuales 14 se corresponden con el Miembro Machiques y 10 muestras se corresponden a la parte superior del Miembro Piché. No se realizó la determinación del contenido de carbonato (% CO_3^{2-}) para las muestras correspondientes a este núcleo.

Miembro Machiques: en la Tabla 16 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 en las 14 muestras analizadas y correspondientes a este miembro.

Profundidad (pies)	COT (% Peso)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	T Max (°C)	HI	OI	IP
18.021	1,15	0,16	1,62	0,4	435	141	35	0,09
18.025	1,08	0,16	1,93	0,45	435	179	42	0,08
18.029	0,82	0,16	2,19	0,31	434	267	38	0,07
18.033	1,94	0,99	7,93	0,46	433	409	24	0,11
18.036	1,83	1,63	7,71	0,34	436	421	19	0,17
18.040	2,28	1,89	9,06	0,31	438	397	14	0,17
18.044	1,82	1,42	7,92	0,3	438	435	16	0,15
18.046	2,01	1,46	8,35	0,32	437	418	16	0,15
18.049	1,52	1,42	5,52	0,26	436	363	17	0,21
18.052	2,89	2,11	13,41	0,36	438	464	12	0,14
18.055	2,31	0,89	9,37	0,48	437	406	21	0,09
18.060	3,06	1,38	14,21	0,44	434	464	14	0,09
18.063	2,19	0,52	6,79	0,48	439	310	22	0,07
18.067	7,37	1,52	22,06	0,48	443	499	9	0,06

Tabla 16. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo SOL-6. Miembro Machiques. Análisis realizados en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP.

El Miembro Machiques en el núcleo del pozo SOL-6 presenta un espesor de 46' (~ 14 m). Las 14 muestras analizadas presentan un alto contenido de COT (valor promedio de 2,31 %, con un valor máximo de 7,37; un valor mínimo de 0,82 % y una desviación estándar de 1,59) y valores altos de IH (valor promedio de 369, con un valor máximo de 499, un valor mínimo de 141 y una desviación estándar de 107).

La Figura 64 muestra la variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), con respecto a la profundidad, en las muestras analizadas y correspondientes al Miembro Machiques, núcleo UD-SOL6. De igual forma, la Figura 65 muestra la dispersión entre el contenido (%) de COT versus el Índice de Hidrógeno.

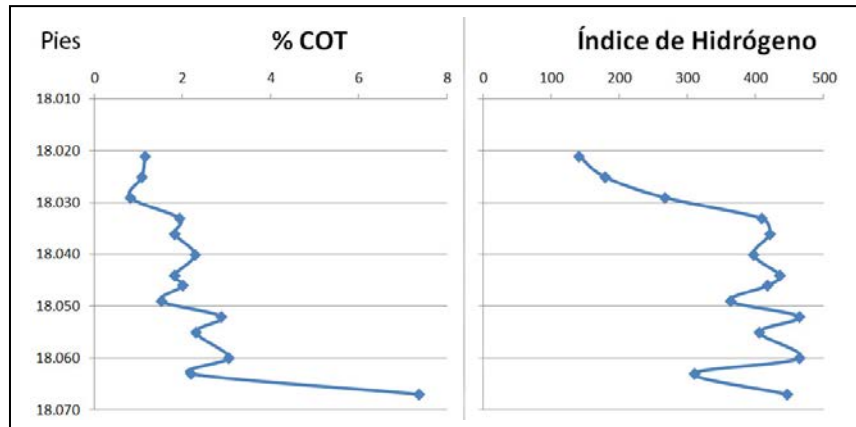


Figura 64. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), Miembro Machiques, núcleo SOL-6.

Se observa una gran similitud de base a tope entre las curvas que muestran la variación del contenido (%) de COT y los valores de Índice de Hidrógeno, con una concordancia en los puntos de inflexión de dichas curvas, lo cual se relaciona a procesos de remineralización de la materia orgánica dentro de la zona fótica (Figura 64).

De las 14 muestras analizadas, 6 contienen entre 1-2 % de COT (bueno), 6 muestras contienen entre 2-4 % COT (muy bueno), 1 muestra contiene más de 4 % de COT (excelente) y 1 muestra contiene entre 0,5-1 % de COT (moderado; Figuras 60 y 61). A su vez, 11 muestras contienen querógeno Tipo II (valores de IH > 300), 2 muestras contienen querógeno Tipo II-III (valores de IH entre 200-300) y una (1) muestra contienen querógeno Tipo III (valor de IH < 200) (Figuras 64 y 65). Los valores de Índice de Hidrógeno presentan un promedio de 355 (querógeno Tipo II), con un valor máximo de 464 (querógeno Tipo II), un valor mínimo de 141 (querógeno Tipo IV) y una desviación estándar de 102. Los valores de IH se ubican entre 310 y 464 (querógeno Tipo III) en las muestras 11 en las que el contenido de COT es superior a 1,50 % (Figuras 64 y 65; $r = 0,61$).

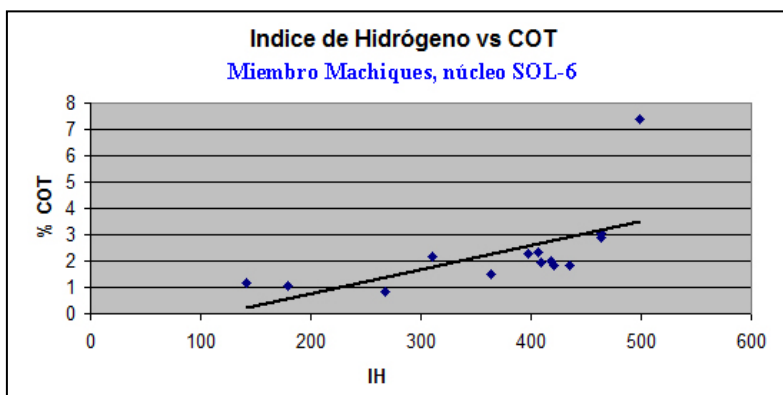


Figura 65. Dispersión entre los valores de IH y contenido de COT. Miembro Machiques, núcleo SOL-6. Se observa relación entre el aumento en el contenido (%) de COT y el aumento en los valores del IH (tendencia lineal con excepción de 1 muestra). Coeficiente de correlación de Pearson ($r = 0,61$).

Los valores de Tmax indican que 11 muestras se encuentran en ventana temprana de generación (435 – 445 °C) y 3 muestras son inmaduras (Tmax < 435 °C) (Tabla 16). El valor de S2 es “bueno” (5 – 10) para 8 muestras, “muy bueno” (10 – 20) para 2 muestras, “excelente” (> 20) para 1 muestras y “pobre” (< 2,5) para 3 muestras. El Índice de Producción (IP; S1 / S1 + S2) indica que el querógeno se encuentra en madurez media para 5 muestras (0,15 – 0,25), madurez temprana para 2 muestras (0,10 – 0,15) e inmadura para 7 muestras (< 0,10). Por su parte, el IO es menor a 50 en las 14 muestras analizadas (valores bajos; Tabla 16).

Parte Superior del Miembro Piché: en la Tabla 17 se muestran los valores obtenidos a través de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 en las 10 muestras analizadas y correspondientes a este intervalo.

Profundidad (pies)	COT (% Peso)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	T Max (°C)	HI	OI	IP
17.679	1,36	0,28	1,27	0,8	430	93	59	0,18
17.680	0,47	0,09	0,73	0,27	439	155	57	0,1
17.682	0,43	0,08	0,78	0,15	438	181	35	0,09
17.687	2,37	0,38	3,29	0,24	433	339	10	0,1
17.689	2,59	0,46	3,87	0,25	434	349	10	0,11
17.692	2,52	0,55	2,87	0,29	430	414	12	0,16
17.696	0,65	0,44	1,51	0,55	430	232	85	0,23
17.698	0,72	0,84	1,91	0,38	428	265	53	0,31
17.700	0,96	1,12	2,61	0,3	428	272	31	0,3
17.703	0,66	0,09	0,44	0,49	431	67	74	0,18

Tabla 17. Pirólisis Rock-Eval 6. Núcleo SOL-6, Parte superior del Miembro Piché. Análisis realizados en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP

El intervalo de roca en estudio comprende 24' (7,3 m) y su estudio en 10 muestras indica un contenido (%) promedio de COT de 1,27 % (“bueno”; valor máximo de 2,59 %, valor mínimo de 0,43 % y una desviación estándar de 0,88). De las muestras analizadas, 1 contiene entre 1-2 % de COT (“bueno”), 3 muestras contienen entre 2-4 % COT (“muy bueno”), 4 muestras contienen entre 0,5-1 % de COT (“moderado”) y 2 muestran contienen menos de 0,5 % de COT (“pobre”). Los valores de Índice de Hidrógeno presentan un promedio de 238 (querógeno Tipo II- III; valor máximo de 434, valor mínimo de 67 y una desviación estándar de 117) (Tabla 17).

La Figura 66 muestra la variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), con respecto a la profundidad, en las muestras

analizadas y correspondientes al intervalo bituminoso del Miembro Piché, núcleo UD-SOL6. Las curvas que muestran la variación de base a tope de dichos parámetros muestran una alta concordancia y una relación proporcional (Figura 66). De igual forma, la Figura 67 muestra la dispersión entre el contenido (%) de COT versus el Índice de Hidrógeno, en donde se observa la relación entre el aumento del COT y los valores del IH ($r = 0,73$).

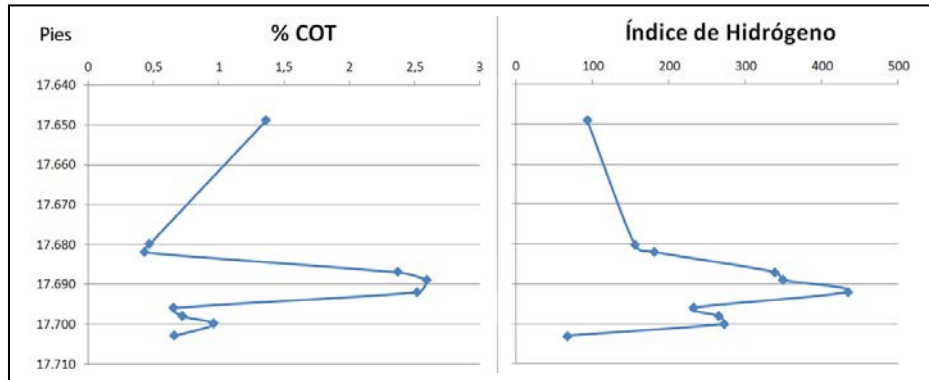


Figura 66. Variación en el contenido (%) de COT, así como en los valores de Índice de Hidrógeno (IH; mg de HC/g de COT), parte superior del Miembro Piché, núcleo SOL-6.

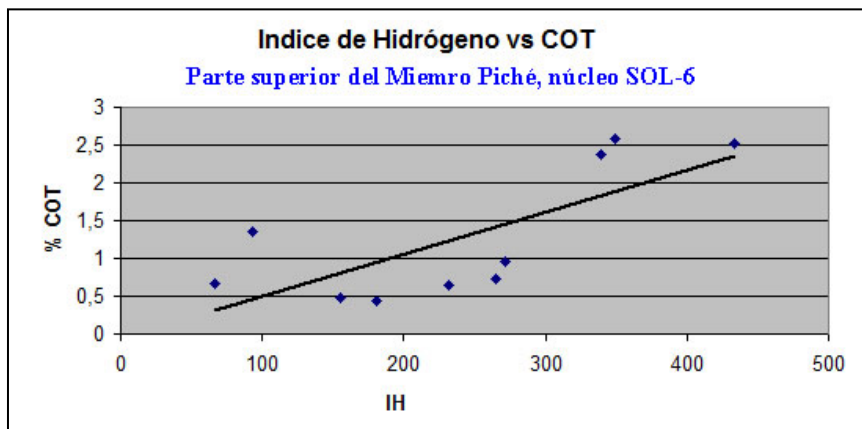


Figura 67. Dispersión entre los valores de IH y contenido de COT, parte superior del Miembro Piché, núcleo SOL-6. Se observa relación entre el aumento del IH en y el aumento del contenido de COT, aunque los datos presentan cierta dispersión. Coeficiente de correlación de Pearson ($r = 0,73$).

Los valores de Tmax indican que 2 muestras se encuentran en ventana temprana de generación (435 – 445 °C) y 8 muestras son inmaduras ($T_{max} < 435$ °C) (Tabla 23). El valor de S2 es “moderado” (2,5 – 5) para 4 muestras y “pobre” (0,5 – 2,5) para 6 muestras. El Índice de Producción (IP; $S1 / S2 + S3$) indica que el querógeno se encuentra en el pico de generación para 2 muestras (0,25 – 0,40), madurez media para 4 muestras (0,15 – 0,25), madurez temprana para 3 muestras (0,10 – 0,15) e inmadura para 1 muestra ($< 0,10$). Por su parte, el IO es menor a 50 en

las 5 muestras (valores bajos) y entre 50-100 en las restantes 5 muestras (valores altos) (Tabla 17).

La Figura 68 (diagrama modificado de van Krevelen) grafica la relación entre los valores de Índice de Hidrógeno versus Índice de Oxígeno para las 24 muestras analizadas y correspondientes al núcleo SOL-6. Se puede observar a un grupo de 14 muestras con valores de Índice de Hidrógeno entre 300 y 500 y que reacen cerca de la línea del querógeno Tipo II y entre ésta y la línea de querógeno Tipo I, lo cual inidica un predominio de materia orgánica marina. Un grupo de 7 muestras se ubican entre las líneas de los querógenos Tipo II y Tipo III, aunque más cerca de esta última y con valores Índices de Hidrógeno por debajo de 300, indicando una mezcla entre materia orgánica marina y terrestre, pero con un mayor contenido de esta última. Las restantes 3 muestras tienen valores de Índie de Hidrógeno por debajo de 110. A su vez, casi todas las muestras presentan valores de Índice de Oxígeno por debajo de 50, lo cual indica que el querógeno en propenso a la generación de hidrocarburops líquidos

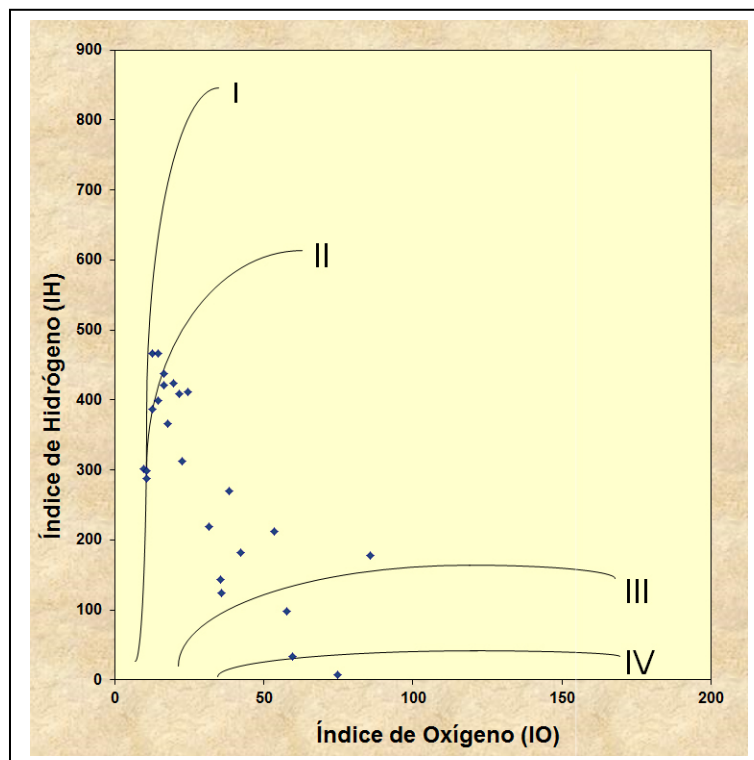


Figura 68. Diagrama de van Krevelen modificado (Peters, 1986 en Peter et al., 2005a). Núcleo SOL-6. Índice de hidrógeno vs Índice de oxígeno. La dispersión entre los valores de IH e IO y su relación con el tipo de querógeno se usa para estimar la fuente de materia orgánica (marina, terrestre o mezcla).

CAPÍTULO 7

PETROGRAFÍA ORGÁNICA

La Petrografía Orgánica (reflectancia de vitrinita, distribución de macerales, fluorescencia de liptinita en Índice de Alteración Térmico), se compone de una serie de análisis que complementan la información obtenida por la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 y que arrojan información acerca del tipo de materia orgánica que compone al querógeno (marina y/o terrestre), así como su madurez térmica. Esta técnica fue aplicada en 37 muestras en Roca Total y en 19 muestras en querógeno aislado (Laboratorios Weatherford)

Petrografía Orgánica en Roca Total

A continuación en las figuras 69, 70, 71, 72, 73, 74 y 75 se muestran los resultados obtenidos en 7 de las muestras estudiadas. El resto de los resultados son mostrados en las tablas 18, 20 y 22.

- Muestra: Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3. Profundidad 14.262,5'

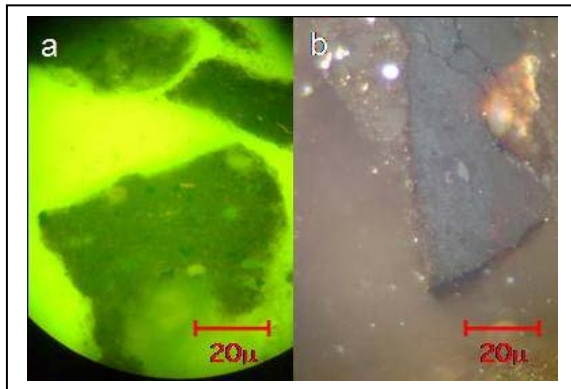


Figura 69. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo TOTUMO-3, muestra 14.262,5'. La muestra es una caliza alternada con lutita calcárea y presenta un contenido moderado de materia orgánica. Hay una contribución significativa de bitumen sólido. La vitrinita está presente en cantidades minoritarias, al igual que la liptinita. Trazas de materia orgánica de fluorescencia amarillo-naranja a naranja débil están asociadas a restos de algas. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,71$; promedio para 53 mediciones) indica que la muestra se encuentra en la etapa inicial del pico de la ventana de petróleo. Las fotomicrografías muestran vistas típicas en (a) luz azul incidente y; (b) luz blanca incidente.

- Muestra: Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3. Profundidad 14.248'

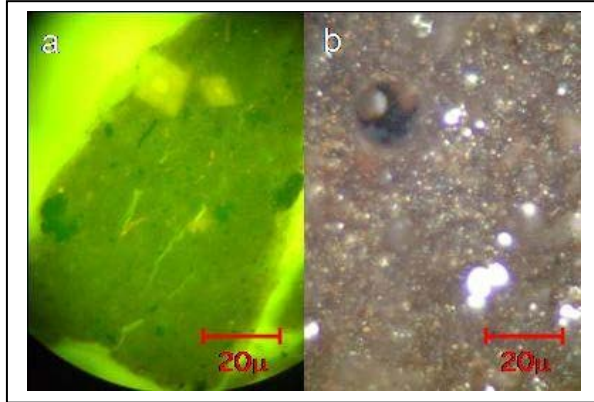


Figura 70. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo TOTUMO-3, muestra 14.248'. La muestra es una lutita calcárea que gradua a caliza argilácea, la cual presenta manchas de bitumen en la matriz de moderadas a intensas y una baja contribución de partículas de vitrinitas e inertinitas. Las cámaras de los foraminíferos están rellenas de materia orgánica amorfa y el bitumen sólido es moderadamente común. El contenido de liptinita también es moderado. La materia algal fluoresce amarillo-naranja con una intensidad de moderada a alta, mientras que las esporas presentan fluorescencia de color naranja de baja intensidad. La reflectancia de vitrinitas ($\% R_0 = 0,77$; promedio para 62 mediciones) indica que la lutita presenta una madurez acorde con el pico de la ventana de petróleo. Las fotomicrografías muestran vistas típicas en (a) luz azul incidente y; (b) luz blanca incidente.

- Muestra: parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO-3. Profundidad 13.852'

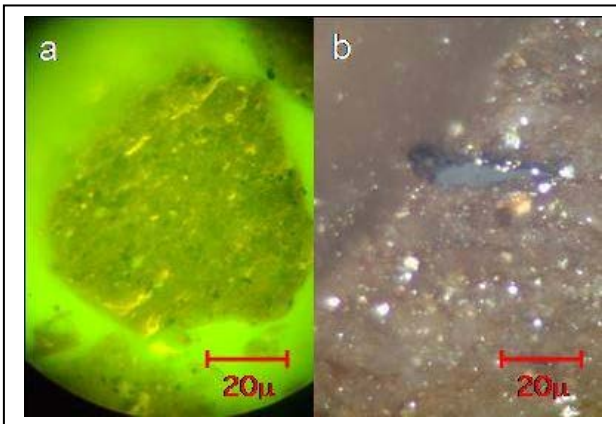


Figura 71. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo TOTUMO-3, muestra 13852'. La muestra es una caliza argilácea que presenta manchas de bitumen en la matriz de moderadas a intensas y con una baja contribución de partículas de vitrinitas e inertinitas. Hay un contenido de liptinitas de moderado a rico, el cual comprende restos de algas amarillas y esporas de color naranja claro e intensidad moderada. La reflectancia de vitrinita ($\% R_0 = 0,66$; promedio para 60 mediciones) indica que la muestra se encuentra en el inicio del pico de la ventana de generación de crudo. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz azul incidente y; (b) luz blanca incidente.

- Muestra: Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6. Profundidad 16.555'

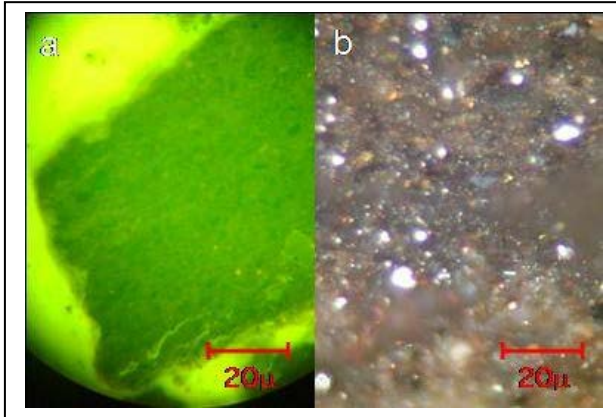


Figura 72. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo ALPUF-6, muestra 16.555'. La muestra es una lutita con intensas manchas de bitumen en la matriz. La materia orgánica está presente en una abundancia de baja a moderada y está compuesta por bitumen sólido e inertinitas. Fue difícil diferenciar las vitrinitas del bitumen sólido. No se determinó materia orgánica fluorescente. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,84$; promedio para 61 mediciones) indica que la madurez del querógeno se encuentra en el pico de la ventana de generación de crudo. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz azul incidente y; (b) luz blanca incidente.

- Muestra: parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF 6. Profundidad 16.232'

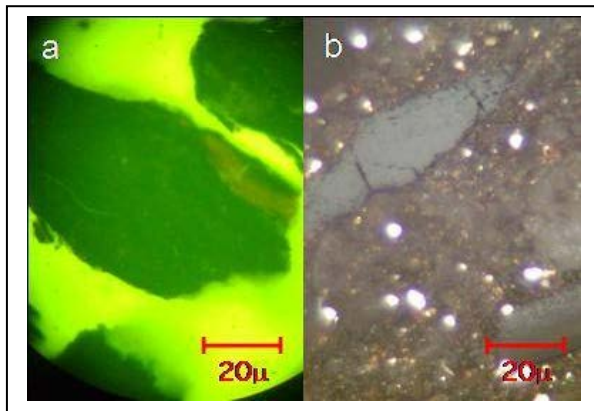


Figura 73. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo ALPUF-6, muestra 16.232'. La muestra es una lutita calcárea con un contenido de materia orgánica de moderado a rico, la cual está caracterizada principalmente por bitumen sólido y una matriz de inertinita. Las vitrinitas están presentes en cantidades menores. La mayor parte del material fluorescente es de origen mineral. Hay trazas de restos de algas de color amarillo. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,81$; promedio para 58 mediciones) indica que la lutita es madura y se encuentra en el pico de la ventana generación de crudo. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz azul incidente y; (b) luz blanca incidente.

- Muestra: parte superior del Miembro Piché, núcleo Z26D-2. Profundidad 11.230'

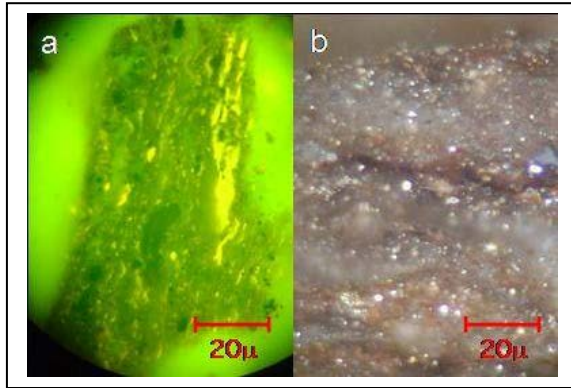


Figura 74. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo Z26D-2, muestra 11.230'. La muestra es una caliza mudstone muy laminada, moderadamente rica en materia orgánica y con una matriz con presencia moderada de bitumen. La matriz de grano fino presenta inertinita, con cantidades menores de vitrinita. La muestra presenta abundante pirita y bajo la excitación de luz azul ésta es rica en liptinita. La materia orgánica de origen algal es dominante y de fluorescencia amarilla. La fluorescencia de partículas de esporas es de color naranja débil con intensidad moderada. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,61$; promedio para 57 mediciones) indica que la madurez del querógeno se encuentra en el inicio de la ventana temprana de generación de hidrocarburos. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz azul incidente y; (b) luz blanca incidente.

- Muestra: Miembro Machiques, núcleo Z26D-2. Profundidad 11.589'

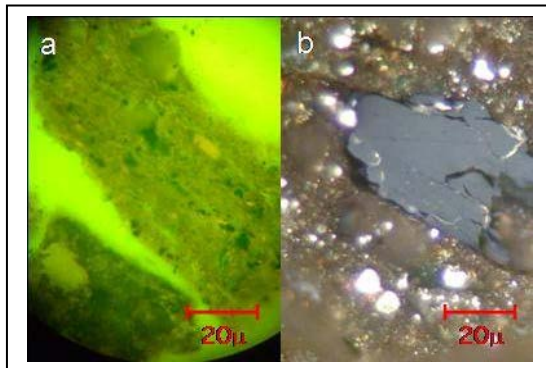


Figura 75. Petrografía Orgánica en roca total, núcleo Z26D-2, muestra 11.589'. La muestra es una lutita moderadamente pirítica y tiene un contenido moderado de materia orgánica. Parece haber una gran contribución de materia orgánica de origen terrestre, detritos y partículas alargadas de vitrinitas de buena calidad. La matriz mineral presenta manchas moderadas de bitumen, así como puntos de hematita. Ciertos sectores de la matriz presentan fluorescencia naranja, mientras que la materia algal fluoresce amarillo-naranja con una intensidad moderada. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,80$; promedio para 59 mediciones) indica que la madurez del querógeno se ubica en el pico de la ventana de generación de crudo. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz azul incidente y; (b) luz blanca incidente.

Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado

A continuación se mostrarán en las figuras 76, 77, 78, 79, 80 y 81 los resultados obtenidos en 6 de las 19 muestras estudiadas. El resto de los resultados serán mostrados en tablas las tablas 19, 21 y 23.

- Muestra: parte superior del Miembro Piché, núcleo TOTUMO-3. Profundidad 13.852'

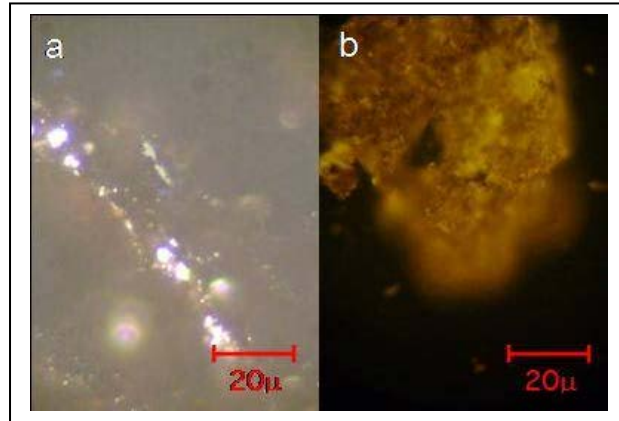


Figura 76. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo Totumo 3, muestra 13.852'. La distribución de los macerales está compuesta por 81 % de liptinita, 11 % de alginita, 2 % de vitrinita y 7 % de inertinita. El querógeno es clasificado como Tipo II y está compuesto por materia orgánica amorfa moderadamente fluorescente y de buena calidad, la cual aparenta ser amorfa, seguido por una contribución significativa de restos de algas. Hay presencia de materia orgánica de origen terrestre en cantidades traza. La fluorescencia de liptinita es moderada. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,68$; promedio para 70 mediciones) indica que la madurez del querógeno se encuentra en el inicio del pico de la ventana de crudo. El TAI (2+/3-) está basado en el color del polen y las esporas, con un potencial de bueno para la generación de hidrocarburos líquidos. Por su parte los valores de COT y concentración de bitumen son 3,52 % y 3.310 ppm (extracción soxhlet), respectivamente, representando valores “muy buenos”. A su vez, el parámetro de generación bitumen / COT (0,94 mg/g) indica que la madurez del querógeno se ubica en la ventana tardía de generación de crudo. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz blanca incidente y; (b) luz azul incidente.

- Muestra: Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3. Profundidad 14.262,5'.

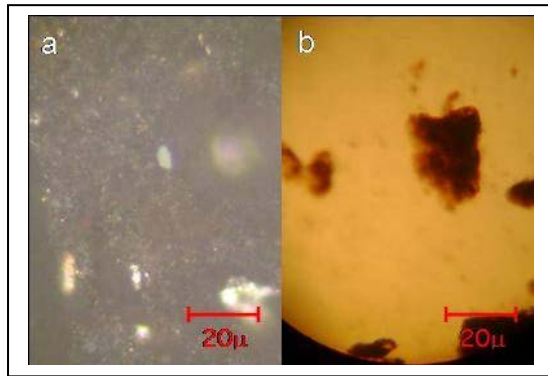


Figura 77. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo Totumo 3, muestra 14.262'. La distribución de los macérales está compuesta por 84 % de liptinita, 10 % de alginita, 3 % de vitrinita y 3 % de inertinita. El querógeno es clasificado como Tipo II y esta compuesto por materia orgánica amorfa de fluorescencia muy débil y de color naranja oscuro. Las inertinitas y la materia algal son componentes minoritarios dentro del ensamblaje del querógeno, mientras que las vitrinitas están presentes como traza, al igual que el bitumen sólido. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,92$; promedio para 67 mediciones) indica que la madurez del querógeno se encuentra en el inicio de la ventana tardía de crudo. El TAI (2+/3-) está basado en el color del polen y las esporas e indica un buen potencial para la generación de hidrocarburos líquidos. Por su parte los valores de COT y concentración de bitumen son 3,72 % y 6.670 ppm, respectivamente, representando valores “muy bueno” y “excelente”, respectivamente. A su vez, el parámetro de generación bitumen / COT (1,79 mg / g) indica que la madurez del querógeno se ubica en la ventana tardía de generación de crudo. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz blanca incidente y; (b) luz blanca transmitida.

- Muestra: parte superior del Miembro Piché, núcleo ALPUF-6. Profundidad 16.232'.

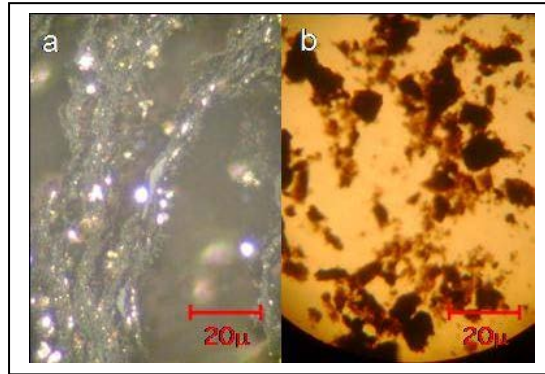


Figura 78. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo ALPUF-6, muestra 16.232'. La distribución de los macérales está compuesta por 60 % de liptinita, 4 % de alginita, 25 % de vitrinita y 11 % de inertinita. El querógeno es clasificado como Tipo II/III, con un buen potencial para la generación de hidrocarburos líquidos y gaseosos. El querógeno está constituido por materia orgánica amorfa no fluorescente, seguido por una contribución significativa de vitrinitas y por bitumen sólido. Tanto las vitrinitas como las esporas y la materia orgánica algal están presentes como traza. La materia orgánica fluorescente se ha extinguido. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 1,08$; promedio para 82 mediciones) indica que la madurez del querógeno se encuentra en transición de zona de ventana tardía de crudo a zona de ventana temprana de gas condensado. El TAI (3) está basado en el color de las esporas rojo-marrón a marrón oscuro, indicando que el querógeno se encuentra en el pico de la generación de crudo. Por su parte los valores de COT y concentración de bitumen son 7,23 % y 19.539 ppm, respectivamente, representando valores “excelentes”. A su vez, el parámetro de generación bitumen / COT (2,7 mg/g) indica que la madurez de la roca se ubica en la ventana tardía de generación de crudo. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz blanca incidente y; (b) luz blanca transmitida.

- Muestra: parte superior del Miembro Machiques, núcleo ALPUF-6. Profundidad 16.544,5'.

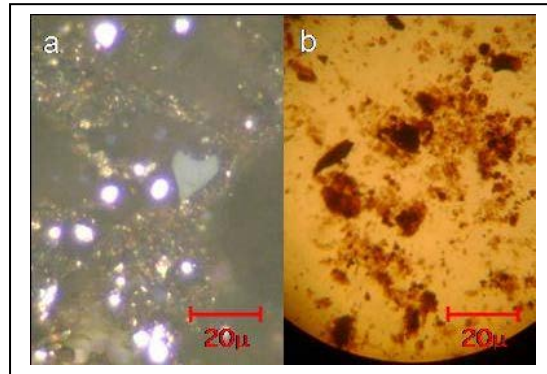


Figura 79. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo ALPUF-6, muestra 16.544,5'. La distribución de los macerales está compuesta por 71 % de liptinita, 15 % de inertinita, 2 % de alginita y 12 % de inertinita. El querógeno es clasificado como Tipo II-III y está constituido por materia orgánica amorfa no fluorescente, seguido por una abundancia significativa de vitrinitas e inertinitas. Hay partículas de esporas en menor proporción, mientras que la materia algal y el bitumen sólido son componentes traza dentro del ensamblaje del querógeno. La materia orgánica fluorescente se ha extinguido. La fluorescencia de liptinita está ausente (indicativo de alta madurez). La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 1,12$; promedio para 41 puntos) indica que la madurez del querógeno se encuentra en transición de zona de ventana tardía de crudo a zona de ventana temprana de gas condensado. El TAI (3+ a 4-) está basado en el color de las esporas (marrón rojizo-marrón oscuro; ventana tardía) y su valor concuerda con el valor de reflectancia de vitrinita en querógeno aislado (ventana tardía de generación de crudo). Por su parte los valores de COT y concentración de bitumen son 4,68 % y 4.472 ppm (extracción soxhlet), respectivamente, representando valores “excelentes”. La alta concentración de bitumen obtenida durante la Extracción Soxhlet y el alto valor de la relación bitumen / COT (0,95 mg/g) indican que la madurez del querógeno se ubica en la ventana tardía de generación de crudo. Las fotomicrografías muestran vistas en (a) luz blanca incidente y; (b) luz blanca transmitida.

- Muestra: parte superior del Miembro Machiques, núcleo Z26D-2. Profundidad 11.278'.

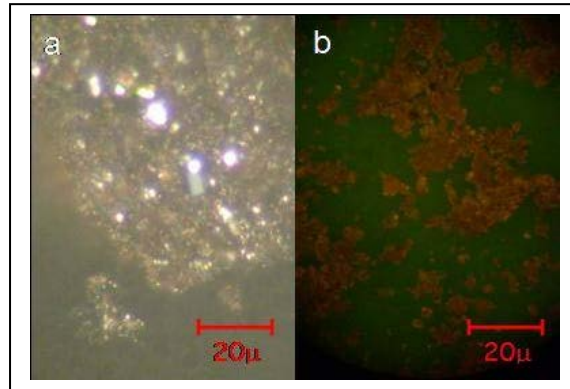


Figura 80. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo Z26D-2, muestra 11.278'. La distribución de los macerales está compuesta por 82 % de liptinita, 4 % de alginita, 4 % de vitrinita y 12 % de inertinita, lo cual indica que el querógeno es clasificado como Tipo II. Éste está compuesto por materia orgánica amorfa de un leve color fluorescente naranja-rojo oscuro, seguido por una contribución significativa de partículas algales que fluorescen amarillo. El bitumen sólido está presente en cantidades minoritarias, así como las inertinitas. Las vitrinitas y las partículas de esporas están presentes como traza. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,85$; promedio para 65 mediciones) indica que el querógeno se encuentra en el pico de la ventana de generación de hidrocarburos. El TAI (3+) está basado en el color las esporas y concuerda con el valor de reflectancia de vitrinita en querógeno aislado (etapa final del pico de la ventana de generación de crudo). La fluorescencia de liptinita es baja. Por su parte, los valores de COT y concentración de bitumen son 13,12 % y 14.347 ppm (extracción soxhlet), respectivamente, representando valores “excelentes”. A su vez, el parámetro de generación bitumen / COT (1,04 mg/g) indica que la madurez del querógeno se ubica en la ventana tardía de generación de crudo . Las fotomicrografías muestran imágenes en: a) luz blanca incidente y; b) luz azul incidente.

- Muestra: Miembro Machiques, núcleo Z26D-2. Profundidad 11.609'

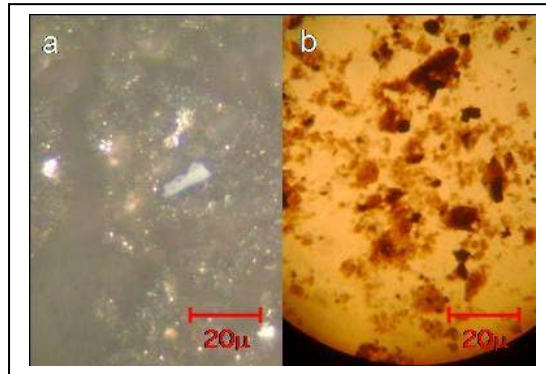


Figura 81. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado, núcleo Z26D-2, muestra 11.609'. La distribución de los macerales está compuesta por 77 % de liptinita, 10 % de alginita, 8 % de vitrinita y 5 % de inertinita, lo cual indica que el querógeno es clasificado como Tipo II. Éste está compuesto principalmente por materia orgánica amorfa, la cual parece haber perdido sus propiedades fluorescentes, seguido por una contribución significativa de materia orgánica algal de fluorescencia color naranja e inertinitas. Las vitrinitas están presentes en cantidades modestas, mientras que el bitumen sólido es un componente menor dentro del ensamblaje del querógeno. La reflectancia de vitrinita ($\% R_o = 0,92$; promedio para 76 mediciones) indica que el querógeno se encuentra en el inicio de la ventana tardía de generación de crudo. El TAI (3+) está basado en el color del polen y las esporas, e indica que el querógeno presenta una madurez que se ubica entre el pico y el inicio de la ventana tardía de generación de crudo. Por su parte, los valores de COT y concentración de bitumen son 4,09 % y 3.287 ppm, respectivamente, representando valores “excelente” y “muy bueno”, mientras que el parámetro de generación bitumen / COT (0,80 mg/g) indica que la madurez de la roca se ubica en la ventana tardía de generación de crudo. Las fotomicrografías muestran imágenes en; a) luz blanca incidente y; b) luz azul transmitida.

Petrografía Orgánica. Análisis de resultados

La Petrografía Orgánica se realizó en muestras de roca con un contenido variable de COT (valor mínimo de 1,18 y valor máximo de 13,12 %). El predominio del querógeno Tipo II (materia orgánica marina) es notorio en las muestras del núcleo Z26D-2, lo cual concuerda con un ambiente de sedimentación ligeramente más profundo y más alejado de la línea de costa y con los mayores espesores de sedimentos en los intervalos de roca con alto contenido de COT. Ésto

se tradujo en un predominio de liptinita, maceral predominante en la materia orgánica marina rica en lípidos y alginita, maceral del grupo liptinita e indicativo de materia orgánica derivada del fitoplancton (Alpern, 1980 en Vandenbroucke y Largueau, 2007), sobre la vitrinita, maceral predominante en la materia orgánica de origen terrestre, mientras que el contenido de vitrinita aumenta ligeramente en relación al contenido de liptinita y alginita en las muestras del núcleo TOTUMO-3 y en mayor proporción en las muestras del núcleo ALPUF-6. Ésto se tradujo en un predominio de querógeno Tipo II y en menor proporción de querógeno Tipo II-III (mezcla de materia orgánica marina y terrestre) en la muestras del núcleo TOTUMO-3 y un predominio de querógeno tipo II-III en las muestras del núcleo ALPUF-6.

Núcleo TOTUMO-3: en roca total predomina el bitumen sólido en la mayoría de las muestras, indicativo de generación *in situ* de hidrocarburos líquidos, con contribuciones significativas de material orgánico fluorescente, materia orgánica algal y partículas de esporas y también cantidades modestas de inertinita, así como cantidades traza de vitrinita. Los datos de reflectancia de vitrinita ubican a las muestras entre la ventana temprana y el pico de generación de crudo. En querógeno aislado abunda la materia orgánica amorfa con una fluorescencia de liptinita de baja a débil, así como el bitumen sólido, mientras que la materia orgánica algal de fluorescencia moderada a débil y las inertinitas se encuentran en menor proporción. Los datos de reflectancia de vitrinita indican que las muestras se encuentran en el pico de la generación de hidrocarburos. La vitrinita y en general la materia orgánica de origen terrestre aumenta en las muestras del Miembro Machiques. La distribución de los macerales indica que el contenido de liptinita en las muestras oscila entre 70 y 93 %, seguido por una contribución significativa de inertinita (entre 5 y 25 %), mientras que la vitrinita y alginita presentan un contenido máximo de 15 %. El TAI está basado principalmente en el color del polen y las esporas. Los valores de este parámetro oscilan entre 2+ y 3+, lo cual ubica a las muestras entre la ventana temprana de generación de crudo (2+) y el fin del pico de la generación de crudo y el inicio de la ventana tardía (3+). Los resultados del análisis visual del querógeno en las muestras del núcleo TOTUMO-3, así como su comparación otros parámetros de madurez y generación, son resumidos en las tablas 18 y 19.

Núcleo	Prof. Pies	Fm/Mb	litología	% Ro	T Max (°C)	COT (%)	IP
TOTUMO-3	13176	La Luna	Caliza	0,7	433	1,18	0,21
TOTUMO-3	13182	La Luna	Caliza	0,76	436	1,85	0,17
TOTUMO-3	13187	La Luna	Caliza	0,79	437	5,99	0,06
TOTUMO-3	13198	La Luna	Caliza arg.	0,7	435	6,65	0,08
TOTUMO-3	13782	Piché	Caliza arg.	0,5	429	1,55	0,11
TOTUMO-3	13841	Piché	Caliza arg.	0,5	434	1,52	0,09
TOTUMO-3	13852	Piché	Caliza arg.	0,66	436	3,52	0,02
TOTUMO-3	13856	Piché	Lutita calc.	0,66	435	2,29	0,09
TOTUMO-3	13866	Piché	Caliza arg.	0,75	433	1,94	0,09
TOTUMO-3	14240	Machiques	Lutita	0,75	431	2,14	0,22
TOTUMO-3	14248	Machiques	Lutita calc.	0,77	435	2,32	0,158
TOTUMO-3	14253	Machiques	Lutita	0,75	437	3,34	0,09
TOTUMO-3	14262,5	Machiques	Caliza arg.	0,71	438	3,72	0,05
TOTUMO-3	14271	Machiques	Lutita calc.	0,70	438	2,59	0,10
TOTUMO-3	14300	Machiques	Lutita calc.	0,78	437	3,67	0,07

Tabla 18. Petrografía Orgánica en Roca total. Muestras del núcleo Totumo 3.

Núcleo	Prof. (pies)	Fm/Mb	Fluorescencia Liptinita	Querógeno	% Ro	Bitumen (ppm)	Bitumen/COT mg/g	TAI
TOTUMO-3	13182	La Luna	Baja	II	0,88	-	-	3-/3
TOTUMO-3	13187	La Luna	Baja	II	0,93	4.821	0,8	3
TOTUMO-3	13841	Piché	Baja	II	1,04	-	-	3
TOTUMO-3	13852	Piché	Mediana	II	0,68	3.310	0,94	2+/3-
TOTUMO-3	14262,5	Machiques	Baja	II	0,92	6.670	1,79	2+/3-
TOTUMO-3	14271,5	Machiques	Débil	II-III	1,02	-	-	3/3+
TOTUMO-3	14300	Machiques	Débil	II-III	0,94	-	-	3/3+

Tabla 19. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado. Muestras del núcleo TOTUMO-3.

Núcleo ALPUF-6: en roca total predomina el bitumen sólido en la mayoría de las muestras, indicativo de generación *in situ* de hidrocarburos líquidos, con contribuciones significativas de inertinita, seguido por la materia orgánica de origen algal y la liptinita. Las vitrinitas están presentes en cantidades menores y traza. La reflectancia de vitrinita indica que las muestras se encuentran en el pico de la generación de hidrocarburos. En querógeno aislado el principal componente es la materia orgánica amorfa, la cual ha perdido sus propiedades fluorescentes, seguido por el bitumen sólido y por cantidades modestas de vitrinita. La fluorescencia de liptinita está ausente, lo cual indica una alta madurez térmica. La reflectancia de vitrinita indica que las muestras se encuentran entre el pico y la ventana tardía de generación de hidrocarburos. La distribución de los macerales indica que el contenido de liptinita en las muestras oscila entre

60 y 83 %, seguido por una contribución significativa de vitrinita, la cual oscila entre 10 y 25 %, mientras que la liptinita e inertinita se encuentran en cantidades modestas. La abundancia de vitrinita en las muestras de este núcleo inciden en el predominio del querógeno tipo II-III. Las inertinitas, esporas y la materia orgánica algal están presentes en cantidades menores y traza. El TAI está basado en el color de las esporas y los valores oscilan entre 3 y 4-, lo cual ubica a las muestras en el pico de la ventana de generación (3) y la ventana tardía de generación de crudo (4-). Los resultados del análisis visual del querógeno en las muestras del núcleo ALPUF-6, así como su comparación con otros parámetros de madurez y generación, son resumidos en las tablas 20 y 21.

Núcleo	Prof. Pies	Miembro	litología	IH	% Ro	T _{Max} (°C)	COT (%)	IP
ALPUF-6	16212	Piché	Caliza arg.	304	0,78	443	2,82	0,12
ALPUF-6	16223	Piché	Caliza arg.	300	0,81	439	2,93	0,21
ALPUF-6	16230	Piché	Caliza arg.	308	0,78	443	3,03	0,18
ALPUF-6	16232	Piché	Lutita calc.	373	0,81	435	7,23	0,20
ALPUF-6	16543	Machiques	Lutita calc.	301	0,82	444	2,35	0,09
ALPUF-6	16544,5	Machiques	Lutita calc.	319	0,83	445	4,68	0,07
ALPUF-6	16555	Machiques	Lutita calc.	397	0,84	439	4,69	0,25
ALPUF-6	16565	Machiques	Lutita	460	0,94	444	4,20	0,14
ALPUF-6	16569	Machiques	Lutita	369	0,89	439	5,25	0,13

Tabla 20. Petrografía Orgánica en Roca Total. Muestras del núcleo ALPUF-6.

Núcleo	Prof. Pies	Fm/Mb	Fluorescencia Liptinita	Querógeno	% Ro	Bitumen (ppm)	Bitumen/COT mg/g	TAI
ALPUF-6	16223	Piché	Ausente	II	1,13	-	-	4-
ALPUF-6	16232	Piché	Ausente	II-III	1,08	19.539	2,7	3
ALPUF-6	16544,5	Machiques	Ausente	II-III	1,12	4.472	0,95	3/3+
ALPUF-6	16569	Machiques	Ausente	II-III	1,19	-	-	4-

Tabla 21. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado. Muestras del núcleo ALPUF-6.

Núcleo Z26D-2: en roca total predomina la materia orgánica algal fluorescente y las esporas fluorescentes en la mayoría de las muestras, así como el bitumen sólido en la matriz, indicativo de generación *in situ* de hidrocarburos líquidos. La reflectancia de vitrinita indica que las muestras se encuentran en un amplio rango de madurez, entre la inmadurez y el pico de generación de crudo. El estudio del querógeno aislado indica que éste está compuesto principalmente por materia orgánica amorfa, probablemente de origen bacterial (en algunas muestras ésta ha perdido sus propiedades fluorescentes), seguido por materia orgánica derivada

de algas (en algunas muestras también ha perdido sus propiedades fluorescentes), e inertinita en menor proporción. La reflectancia de vitrinita indica que las muestras se encuentran entre la ventana y el pico de la generación de crudo. La fluorescencia de liptinita se ubica entre moderada y débil, lo que indica una madurez entre la ventana temprana y el pico de generación de crudo. La distribución de los macerales indica que las muestras contienen más de 75 % de liptinita, mientras que la alginita oscila entre 10 % y 20 %, por lo que todas las muestras de este núcleo están compuestas por un querógeno Tipo II. La inertinita está presente en cantidades modestas y la vitrinita en cantidades traza. El bitumen sólido fue identificado en cantidades entre modestas y significativas. La vitrinita se encuentra en cantidades minoritarias y traza, presentándose en cantidades ligeramente superiores en las muestras correspondientes al Miembro Machiques. El TAI está basado en el color del polen y las esporas. Los valores de este parámetro oscilan entre 3- y 3+, e indican que las muestras se encuentran entre el pico de generación y el inicio de la ventana tardía de generación de crudo. Los resultados del análisis visual del querógeno en las muestras del núcleo Z26D-2, así como su comparación con otros parámetros de madurez y generación, son resumidos en las tablas 22 y 23.

Núcleo	Prof. (pies)	Fm/Mb	litología	IH	% Ro	TMax (°C)	COT (%)	IP
Z26D-2	11129	Lisure	Caliza	647	0,46	424	3,81	0,02
Z26D-2	11134	Lisure	Caliza	559	0,47	419	7,18	0,02
Z26D-2	11166	Lisure	Caliza	425	0,47	422	2,92	0,04
Z26D-2	11209	Piché	Caliza	459	0,61	426	4,66	0,02
Z26D-2	11230	Piché	Caliza	487	0,61	426	4,72	0,01
Z26D-2	11262	Piché	Lutita calc.	667	0,60	434	3,16	0,01
Z26D-2	11278	Piché	Lutita calc.	590	0,66	435	13,12	0,01
Z26D-2	11283	Piché	Lutita calc.	562	0,72	433	8,56	0,01
Z26D-2	11589	Machiques	Lutita calc.	407	0,80	436	2,25	0,04
Z26D-2	11598	Machiques	Caliza	341	0,82	437	1,71	0,03
Z26D-2	11609	Machiques	Lutita calc.	490	0,52	441	4,09	0,02
Z26D-2	11632	Machiques	Lutita calc.	395	0,63	428	10,97	0,03
Z26D-2	11635	Machiques	Caliza	508	0,68	435	9,19	0,02

Tabla 22. Petrografía Orgánica en Roca Total. Muestras del núcleo Z26D-2.

Al comparar los valores de reflectancia de vitrinita medida (% Ro) en las muestras de los tres núcleos estudiados, éstos son mayores en las mediciones que se realizaron en querógeno aislado con respecto a las realizadas en roca total, ya que en el primer método, al extraer el bitumen

(materia orgánica extraíble), se eliminan las posibles interferencias que pueda arrojar la matriz mineral. Por esta razón, muestras como las correspondientes a las profundidades 13.841' y 13.852' en el núcleo TOTUMO-3, presentan valores de % Ro (m) de 0,50 y 0,56 en roca total, respectivamente (lo que indica inmadurez para la generación de crudo), y valores de 1,04 y 0,68 respectivamente en querógeno aislado (ventana tardía e inicio del pico de la ventana de generación de crudo, respectivamente). Hay que resaltar que la reflectancia de vitrinita medida (% Ro) es el parámetro indicador de madurez térmica del querógeno más confiable y es común que se presenten discrepancias con respecto a los valores de Tmax (°C) para una muestra dada.

Núcleo	Prof. Pies	Fm/Mb	Fluorescencia Liptinita	Querógeno	% Ro	Bitumen (ppm)	Bitumen/COT mg/g	TAI
Z26D-2	11134	Lisure	Moderada	II	0,61	1.665	0,23	3-
Z26D-2	11209	Piché	Moderada	II	0,65	-	-	3-
Z26D-2	11230	Piché	Moderada	II	0,67	2.893	0,67	3-
Z26D-2	11278	Piché	baja	II	0,85	14.347	1,04	3+
Z26D-2	11283	Piché	Moderada	II	0,84	-	-	3-
Z26D-2	11609	Machiques	Baja	II	0,92	3.287	0,80	3+
Z26D-2	11632	Machiques	Baja	II	0,98	30.472	2,78	3+
Z26D-2	11635	Machiques	Baja	II-III	0,76	-	-	3

Tabla 23. Petrografía Orgánica en Querógeno Aislado. Muestras del núcleo Z26D-2.

En general hay una buena concordancia entre el TAI y la reflectancia de vitrinita en querógeno aislado, ya que la mayoría de las muestras presentan un nivel de madurez térmica que las ubica dentro de las diversas etapas de la ventana de generación de crudo, sin embargo los valores de Tmax (°C) ubican a 7 de 15 muestras en etapa de inmadurez en el núcleo Z26D-2 y a 6 de 15 muestras en el núcleo TOTUMO-3. Estos tres parámetros son indicadores de madurez térmica. Por su parte, la concentración de bitumen (ppm) y la relación bitumen/COT, parámetros indicadores de generación (sólo determinados en las 10 muestras a las cuales se le realizó la Extracción Soxhlet), indican que las muestras presentan un alto potencial de generación. El Índice de Producción (IP), parámetro de generación que relaciona los picos S1 y S2 generados durante la pirólisis Rock-Eval 6, arrojó resultados que indican: (a) las muestras del núcleo ALPUF-6 son maduras; (b) alternancia de muestras maduras e inmaduras en el núcleo TOTUMO-3 y; (c) todas las muestras son inmaduras en el núcleo Z26D-2. Este es el parámetro de generación de menor relevancia, ya que su cálculo involucra el valor de S1, el cual representa los hidrocarburos libres, previo al craqueo térmico del querógeno.

La pérdida de las propiedades fluorescentes del querógeno amorfo tipo II y rico en liptinita en algunas de las muestras del núcleo Z26D-2 y en la mayoría de las muestras del núcleo ALPUF-6, se debe a la gran influencia de las aguas meteóricas y a los procesos diagenéticos en o cerca de la superficie ligados a los eventos regresivos menores y a las variaciones en las condiciones redox. La influencia de estos procesos se evidenció mediante la determinación de puntos de hematita en 8 de las muestras estudiadas mediante petrografía orgánica en roca total, todas éstas con alto contenido de materia orgánica, lo cual evidencia la influencia de los eventos diagenéticos posteriores a la sedimentación de las facies orgánicas. La formación de hematita (óxido de Fe) ocurrió debido a procesos de oxidación de la pirita (sulfuro de Fe) como consecuencia de las variaciones en las condiciones redox.

De acuerdo al análisis del conjunto de datos obtenidos a través de la petrografía orgánica, se puede concluir que la madurez térmica y el potencial de generación de hidrocarburos es óptimo en los intervalos bituminosos correspondientes al Miembro Machiques, parte superior del Miembro Piché y base de la Formación La Luna. La consideración de las lutitas bituminosas de la base de la Formación Lisure como roca madre efectiva requiere del análisis de un mayor número de muestras y en distintos pozos ubicados en diversas áreas de la cuenca, ya que los parámetros de madurez determinados (Tmax y reflectancia de vitrinita) en las 12 muestras analizadas y correspondientes al núcleo Z26D-2, indican que las muestras son inmaduras, por lo tanto en este trabajo dicho intervalo es considerado como una roca madre potencial.

CAPÍTULO 8

CRONOESTRATIGRAFÍA Y GEOCROLOGÍA DE LOS EOAs 1A y 1B EN EL GRUPO COGOLLO

Desde principios de la década de los 80', numerosos investigadores han realizado la integración, a escala global, de datos litoestratigráficos, isotópicos, bioestratigráficos y cronoestratigráficos, para correlacionar las rocas con alto contenido (%) de COT que se corresponden con los EOAs del Cretácico medio (Figura 82). Ésto con el objetivo de establecer las relaciones entre dichos eventos anóxicos con las variaciones eustáticas del nivel del mar, las características del ambiente de sedimentación y tipos de cuencas, los eventos magmáticos e hidrotermales y los cambios paleo-oceanoigráficos, paleo-climáticos y biogeoquímicos ligados al clima “Greenhouse” durante el Cretácico medio (Arthur y Premoli Silva, 1982; Arthur *et al.*, 1990; Bréhéret, 1994 y 1997 en Herrle *et al.* 2004; Sliter, 1989a y 1989b; Weissert y Bréhéret, 1991; Erba, 2004; Erbacher *et al.*, 1996; Bralower *et al.*, 1997 y 1999; Menegati *et al.*, 1998; Weissert *et al.*, 1998; Jenkyns y Wilson, 1999; Premoli Silva y Sliter, 1999; Jones y Jenkyns, 2001; Bellanca *et al.*, 2002; Leckie *et al.*, 2002; Herrle *et al.*, 2003a, 2004 y 2010; Jenkyns, 2010; Coccioni *et al.*, 2006 y 2015; Kidder y Worsley, 2010; Huber y Leckie, 2011; Trabucho Alexandre *et al.*, 2011; Föllmi, 2012; Ando *et al.*, 2013; Kennedy *et al.*, 2014; Erba *et al.*, 2015; Naafs *et al.*, 2016 y Sánchez-Hernández y Maurrasse, 2016).

En este trabajo se consultaron referencias que presentan datos de alta resolución, enfocados en las rocas que se corresponden con los EOAs 1a y 1b en diversas localidades geográficas, con el objetivo de estudiar dichos eventos en la cuenca de Maracaibo a partir de un conjunto de datos con menor resolución. A su vez, se tomó como referencia cronoestratigráfica a las distintas secciones a partir de las cuales se ha definido la cronoestratigrafía de estos eventos en las cuencas Vocontian (sureste de Francia) y Umbria Marche (centro-norte de Italia) (Figura 83), las cuales son usadas como referencia estándar, ya que hasta la fecha son las únicas cuencas donde se han identificado cada uno de los intervalos de roca bituminosa que componen a los eventos anóxicos en estudio (Herrle *et al.*, 2004; Herrle y Mutterlose, 2003; Coccioni *et al.*, 2006 y 2015; Kennedy *et al.*, 2014; Sabatino, 2015).

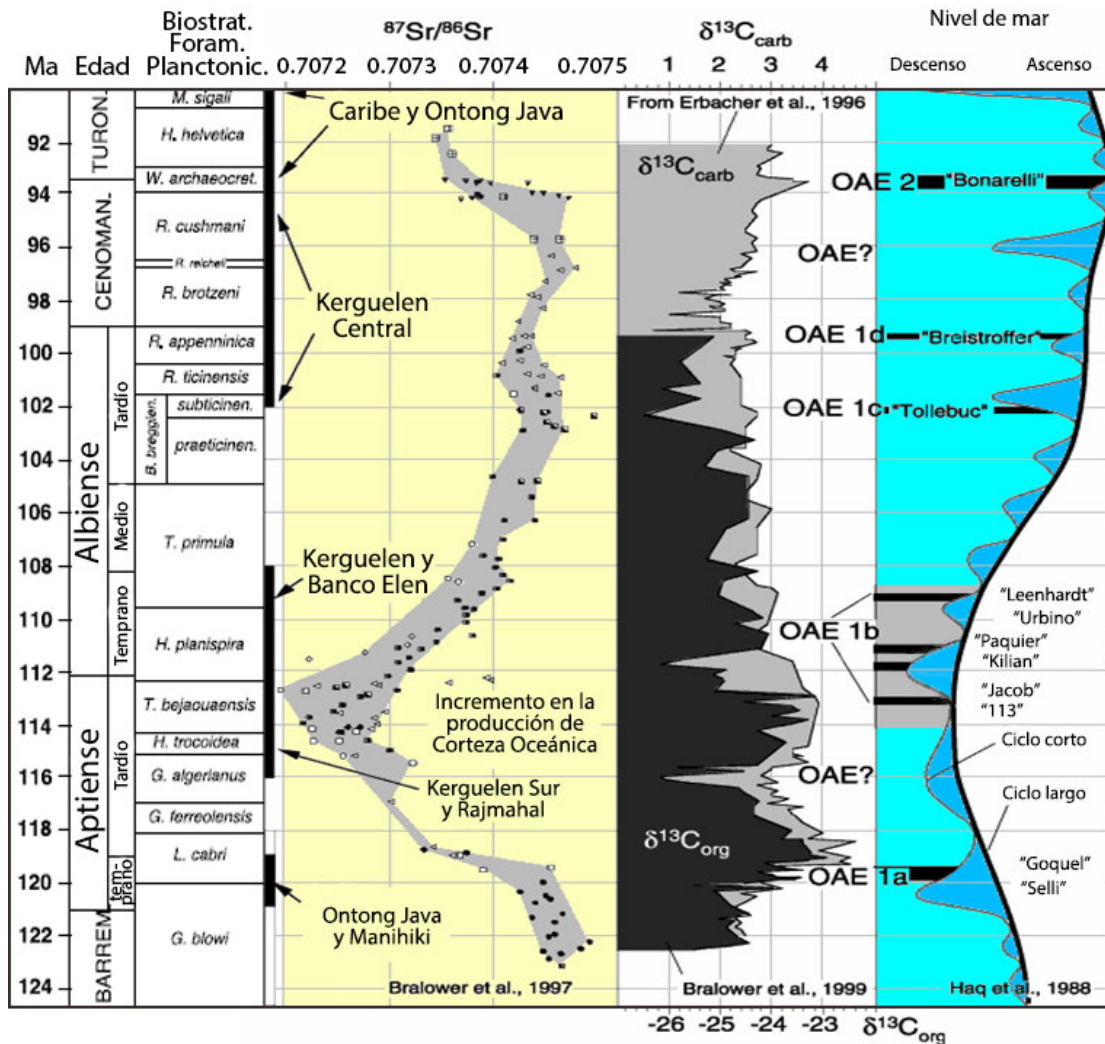


Figura 82. Sumario de los principales eventos de magmatismo submarino, cambios en el nivel del mar y zonas de foraminíferos planctónicos del Cretácico medio y su relación con la geocronología de los EOAs. Zonas de foraminíferos planctónicos propuesta por Leckie *et al.*, (2002), y usada por Kennedy *et al.*, (2000); Herrle *et al.*, (2010), entre otros, para el intervalo de tiempo comprendido entre el Barremiense y Turoniense. La integración entre la bioestratigrafía y las correlaciones cronoestratigráficas de los estratos de roca que se corresponden con los EOAs 1a, 1b, 1c, 1d y 2, se realizó mediante la calibración con respecto a la estratigrafía isotópica de alta resolución de $\delta^{13}\text{C}$ en el carbono carbonático (Erbacher *et al.*, 1996), $\delta^{13}\text{C}$ en el carbono orgánico (Bralower *et al.*, 1999); $\delta^{87}\text{Sr}$ en el CO_3^{2-} y las variaciones del nivel del mar (Haq *et al.*, 1988).

La bioestratigrafía usada por Leckie *et al.*, (2002), fue construida sobre la base de los estudios realizados por Sliter (1999), Bralower *et al.*, (1997), Premoli-Silva y Sliter (1999) y Premoli-Silva *et al.*, (1999).

La edad propuesta para el nivel Kilian del EOA 1b en este trabajo es Albiense Temprano, de acuerdo a la cronoestratigrafía del Grupo Cogollo y a la cronoestratigrafía y geocronología propuesta por Coccioni *et al.*, (2015), sobre el estudio realizado en la sección Poggio le Guaine de la cuenca Umbria-Marche, norte de Italia. Figura modificada de Leckie *et al.*, (2002).

La escala de tiempo geológico usada en este trabajo es la Tabla Estratigráfica Internacional del año 2016 (Figura 84), la cual presenta una gran similitud en todas las edades de los pisos del Cretácico con respecto a la escala de tiempo geológico propuesta por Gradstein *et al.*, (2012).

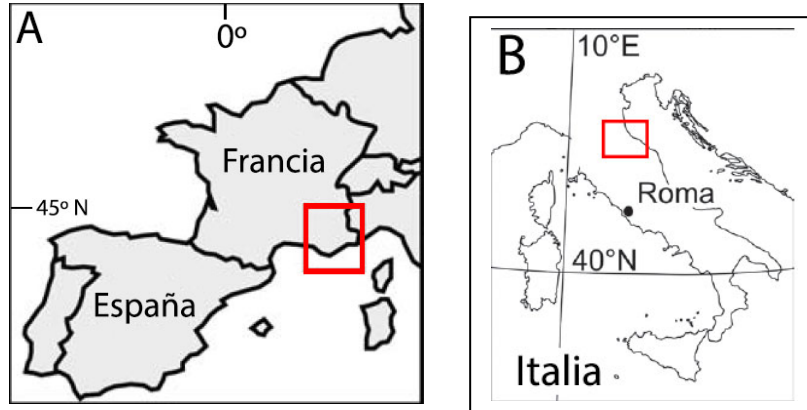


Figura 83. Ubicación geográfica de la cuenca Vocontian (A) en el sureste de Francia y la cuenca Umbria-Marhe en el norte de Italia, las cuales sirven de referencia estándar para el estudio cronoestratigráfico y geocronológico de los EOAs 1a y 1b. (A) Modificado de Herrle *et al.*, (2003a). (B) Modificado de Coccioni *et al.*, (2015).

		Piso	Edad (Ma)
Cretácico	Superior	Maastrichtiense	~ 72.1
		Campaniense	~ 83.6
		Santoniense	~ 86.3
		Coniaciense	~ 89.8
		Turonense	~ 93.9
		Cenomaniense	~ 100.5
	Inferior	Albiense	~ 113.0
		Aptiense	~ 125.0
		Barremiense	~ 129.4
		Hauteriviense	~ 132.9
		Valanginiense	~ 139.8
	Berriasiense	~ 145.0	

Figura 84. Pisos del Período Cretácico y sus respectivas edades en Ma. Tabla Cronoestratigráfica Internacional 2016.

OAE 1a. Miembro Machiques

El piso Aptiense (~ 125 – 113, según la Tabla Estratigráfica Internacional del 2016; o ~ 126,3 – 113 Ma, según Gradstein *et al.*, 2012) se caracterizó por niveles altos del mar (Haq, 2014) y su sedimentación en la cuenca de Maracaibo se inició con el Miembro Tibú de la Formación Apón (Aspiritzaga, 1991; Vahrenkamp *et al.*, 1993; Méndez-Baamonde, 2007; Méndez-Dot *et al.*, 2015). Su espesor varía drásticamente dentro de la cuenca de Maracaibo debido a la geometría curvada del sistema de rampa en la cual se inició la sedimentación del Grupo Cogollo, lo cual supuso grandes espesores de hasta ~ 700' (213 m) en el piedemonte de Perijá, y tan sólo 30' (9,1 m) en la parte oriental de la cuenca (Méndez-Baamonde, 2007; Méndez-Dot *et al.*, 2015). Los espesores del Miembro Tibú dentro de las secciones de roca estudiadas en este trabajo, de acuerdo a los registros de rayos gamma de los pozos, son: en el área occidental de Lago de Maracaibo, en los pozos UD-171 y SOL-6 el espesor es de ~ 70' (21 m); mientras que en los pozos ubicados en el oeste de la cuenca, en los pozos TOTUMO-3 el espesor es de ~ 260' (79 m), mientras que en el pozo ALPUF-6 es de ~ 280' (85 m). El núcleo Z26D-2 no tiene registro de rayos gamma.

En los primeros 20' (6,1 m) del Miembro Tibú, se encuentra el nivel *Chofatella*, debido a la aparición del foraminífero bentónico *Choffatella decipiens* (Figura 85), el cual representa un importante evento bioestratigráfico que marca el inicio del Aptiense en toda la cuenca de Maracaibo, en concordancia con lo expuesto por Aspiritzaga (1991), Vahrenkamp *et al.*, (1993) y Méndez-Dot *et al.*, (2015).

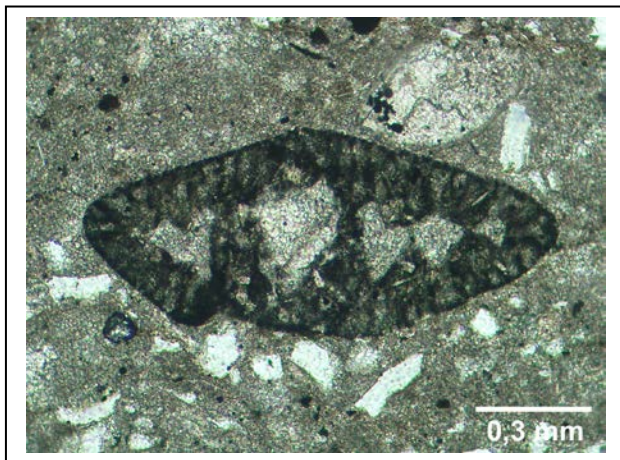


Figura 85. Fotomicrografía que muestra al foraminífero bentónico *Choffatella decipiens*, núcleo UD-171. Éste representa un marcador bioestratigráfico en toda la cuenca de Maracaibo para el inicio del Aptiense. Dicho foraminífero aparece únicamente en la base del Miembro Tibú de la Formación Apón.

La serie de eventos previos y posteriores al límite de las biozonas *Globigerinelloides blowi*-*Leupoldina cabri* (~ 120 Ma) han sido relacionados con la erupción de la superpluma Ontong-Java (~ 25 Km de espesor) del Pacífico (Larson, 1991; Larson y Erba, 1999; Erba *et al.*, 2015; Naafs *et al.*, 2016). Esto coincide con la sedimentación del EOA 1a (Leckie *et al.*, 2002 y Erba *et al.*, 2015), llamado nivel Selli en la sección Gorgo y Cerbara de la cuenca Umbria-Marche (Coccioni *et al.*, 2006; Baudin *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2008), ubicada en el norte de los Apeninos de Italia y en otros afloramientos en dicho país, como la sección Cismon en la cuenca Belluno en el sur de los Apeninos (Menegatti *et al.*, 1998; Giorgioni *et al.*, 2015), o la sección Calabianca en el noroeste de Sicilia (Bellanca *et al.*, 2002). A su vez, el EOA 1a es llamado nivel Goguel en la sección Serre Chaitieu de la cuenca Vocontian (Herrle y Mutterlose, 2003, Herrle *et al.*, 2004). El evento magmático que dio origen a esta meseta oceánica ocurrió entre 126 y 117 Ma, según la datación por el método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Hoernle *et al.*, 2010; Timm *et al.*, 2011), y tuvo su pulso más importante entre 125-121 Ma (Erba *et al.*, 2015). Por su parte, la edad del nivel Selli (EOA 1a) determinada por el método Re-Os es de $120,4 \pm 3,4$ Ma para la base del evento en la cuenca Umbria-Marche (Botini *et al.*, 2012). Según Haq, (2014), la actividad magmática y el emplazamiento de esta meseta submarina Ontong Java significó un gran volumen de lava basáltica en el fondo marino, razón por la cual ocurrió la transgresión asociada al EOA 1a en ~ 120 Ma, lo cual se refleja claramente en la sedimentación del Miembro Machiques, el cual suprayace al Miembro Tibú, representando litologicamente una sección condensada y estratigráficamente una superficie de máxima inundación. Por lo tanto, la ubicación cronoestratigráfica del Miembro Machiques, en el Aptiense inferior de la cuenca de Maracaibo y suprayaciendo al Miembro Tibú que marca el inicio del Aptiense, indica que éste se corresponde con el EOA 1a.

Parte media-superior del Miembro Piché

En la parte media-superior del Miembro Piché, se encuentra el nivel Orbitolina (Figura 86), debido a la presencia en un intervalo de ~ 20' (6,1 m) del foraminífero bentónico *Orbitolina concava texana*, el cual representa un importante evento bioestratigráfico presente en el Aptiense superior dentro de toda la cuenca de Maracaibo, en concordancia con lo expuesto por Azpirixaga (1991). Este nivel se ubica, por ejemplo, en núcleo del pozo UD-171, en la profundidad $15.954' \pm 10'$, por lo que infrayace por 70' (21 m) al primer sub-evento del EOA 1b dentro del Miembro

Piché. Igualmente en el núcleo del pozo SOL-6, el nivel estratigráfico dentro del cual aparece este foraminífero bentónico se encuentra aproximadamente 100' (~ 30 m) infrayacente a la base de dicho intervalo bituminoso.

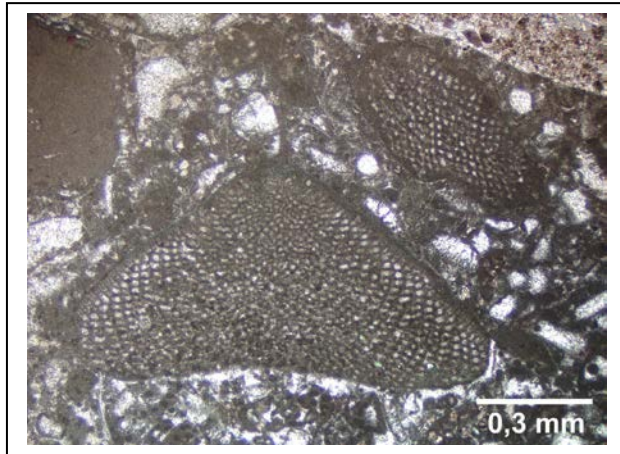


Figura 86. Fotomicrografía que muestra al foraminífero bentónico *Orbitolina concava texana*, núcleo UD-171. Éste representa un marcador bioestratigráfico del Aptiense superior en toda la cuenca de Maracaibo. Dicho foraminífero aparece únicamente en la parte media-superior del Miembro Piché de la Formación Apón.

EOA 1b. Parte superior del Miembro Piché y base del la Formación Lisure

Los sub-eventos que conforman al EOA 1b consistieron de una serie de perturbaciones en el ciclo global del carbono ligados al emplazamiento de la meseta oceánica Kerguelen entre ~ 118 y 110 Ma (Frey *et al.*, 1999 y 2003; Erba *et al.*, 2015) y están representados en el registro sedimentario por varios horizontes de lutitas negras, los cuales se corresponden con los sub-eventos del EOA 1b, según Leckie *et al.*, (2002). El número de sub-eventos que componen al EOA 1b, así como la edades consideradas y las zonas de foraminíferos que abarcan la ocurrencia de cada uno de ellos va a depender del autor que se consulte y del año de la publicación, lo que a su vez está relacionado a la cuenca sedimentaria en estudio y su ubicación geográfica (océano Atlántico, mar Caribe, mar Mediterráneo), ya que la presencia de entre dos, tres o cuatro sub-eventos dentro de una cuenca sedimentaria varía de acuerdo a la localidad (Herrle *et al.*, 2004; Trabucho-Alexande *et al.*, 2011; Coccioni *et al.*, 2015).

El primer sub-evento del EOA 1b es el nivel Jacob (Kennedy *et al.*, 2014; Herrle y Mutterlose, 2003; Herrle *et al.*, 2003a y 2004) del Aptiense Tardío en la cuenca Vocontian (~ 114 Ma), llamado nivel 113 en la cuenca Umbria-Marche (Coccioni *et al.*, 2006 y 2015). La ocurrencia de este evento anóxico también estuvo ligado al incremento en la producción de corteza oceánica

entre ~ 116 y 113 Ma (Larson, 1991; Bralower *et al.*, 1997; Jones y Jenkyns, 2001). Dicho intervalo de roca con alto contenido de COT está ubicado en la parte superior de la zona *Paraticinella rohri* (según Ando *et al.*, 2013; Kennedy *et al.*, 2014; Coccioni *et al.*, 2015; Sabatino *et al.*, 2015). Su equivalente en la cuenca de Maracaibo está ubicado en la parte superior del Miembro Piché (Aptiense superior) de la Formación Apón (Figuras 87 y 88), el cual presenta un espesor de ~ 84' (25,6 m) en el núcleo TOTUMO-3; ~ 43' (13 m) en el núcleo ALPUF-6; y ~ 80' (24,3 m) en núcleo Z26D-2. En la literatura disponible para la comunidad científica hasta el año 2010, dicha zona bioestratigráfica aparece bajo el nombre de *Ticinella bejaouaensis* (Herrle *et al.*, 2010). Este fósil fue el marcador zonal de la parte final del Aptiense debido a su largo esqueleto, compuesto entre 8 y 10 cámaras (Ando *et al.*, 2013). Luego, los nombres tanto en el género como la especie fueron enmendados a *Paraticinella eubejaouaensis* por Huber y Leckie (2011). Posteriormente, nuevos hallazgos ligados a cambios muy específicos en la taxonomía de especímenes del género *Paraticinella*, llevaron a la modificación y establecimiento de una nueva zona, llamada *Paraticinella rohri* (Ando *et al.*, 2013).

El segundo sub-evento del EOA 1b es conocido como nivel Kilian, tanto en la cuenca Vocontian (sección Pré-Guittard; Kennedy *et al.*, 2014; Herrle y Mutterlose, 2003; Herrle *et al.*, 2003a y 2004) como en la cuenca Umbria-Marche (sección Poggio le Guaine; Coccioni *et al.*, 2015). Su edad es Albiense Temprano (~ 113 Ma) y su equivalente en la cuenca de Maracaibo se corresponde con el estrato de roca que marca el inicio de la Formación Lisure (Figuras 87 y 88). Su espesor en el núcleo Z26D-2 es de ~ 77' (23,5 m), de acuerdo a las profundidades del muestreo realizado, mientras que en los pozos TOTUMO-3 y ALPUF-6, el nivel Kilian presenta un espesor de ~ 60' (18 m). En estos dos últimos pozos dicho evento fue identificado a través de la respuesta del registro de rayos gamma, la cual indica una alta radiactividad. Con respecto al nivel Kilian y sus niveles equivalentes, existen discrepancias en cuanto a la edad del evento y la zona de formaminíferos plantónicos en la cual recae. Kennedy *et al.*, (2014), proponen al nivel Kilian como el estrato que marca el límite Aptiense/Albiense y que se corresponde con el tope de la zona *Microherbergella miniglobularis* y la base de la zona *Microhedbergella renilaevis*, ambas definidas por Huber y Leckie., (2011). Por su parte, Coccioni *et al.*, (2015) y Sabatino *et al.*, (2015), le adjudicaron al nivel Kilian la edad de Albiense Temprano, lo cual se corresponde con el inicio de la zona *Microhedbergella renilaevis* propuesta por Huber y Leckie., (2011),

previamente referida como *Hedbergella planispira* por Leckie *et al.*, (2002) y Herrle *et al.*, (2004). En este trabajo el intervalo de lutitas bituminosas que da inicio a la base de la Formación Lisure (nivel Kilian del EOA 1b) es considerado el estrato de roca que marca la base del Albiense, en concordancia con la edad propuesta para la base de la Formación Lisure por Azpirtxaga, (1991); Vahrenkamp *et al.*, (1993); Parnaud *et al.*, (1995); y Erlich *et al.*, (1999).

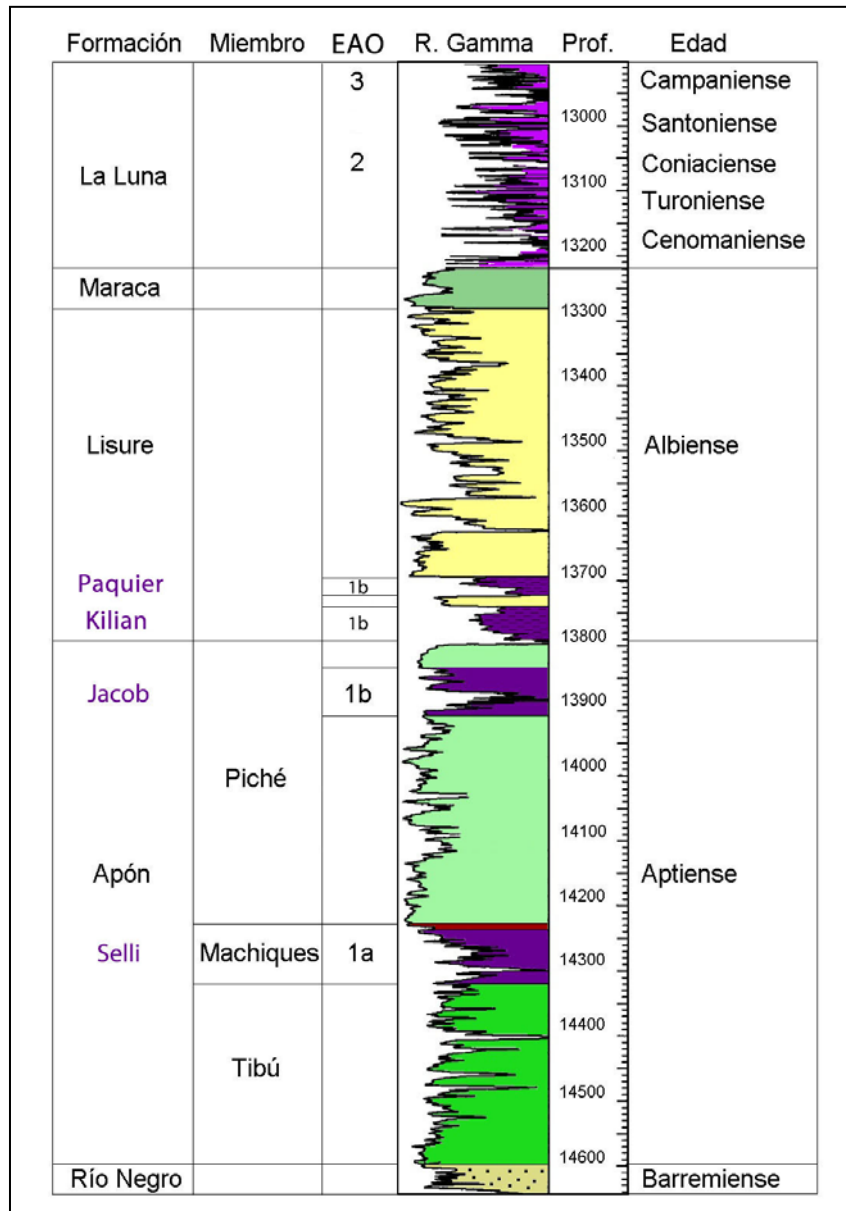


Figura 87. Cronoestratigrafía de los EOAs 1a, 1b, 2 y 3 en el pozo TOTUMO-3. La delimitación de los intervalos anóxicos correspondientes a los EOAs 1a y 1b dentro del registro de Rayos Gamma de este pozo ha sido corroborada mediante la descripción del núcleo correspondiente a este pozo, así como a la determinación del COT (%) en las muestras analizadas y el estudio petrográfico en muestras correspondientes a dichos intervalos.

Autores como Weissert y Lini (1991); Weissert *et al.*, (1998); afirman que en el límite Aptiense-Albiense ocurrió una regresión marina, lo cual coincide con la cronoestratigrafía y la litoestratigrafía del Miembro Piché observadas en este trabajo en el estudio petrográfico de los núcleos SOL-6 y UD-171, el cual indica la presencia de porosidad móldica y de oquedad (“vugs”; la génesis de estas porosidades son discutidas en el Capítulo 11) en facies de packstone y grainstone en el estrato de roca que marca el tope de dicho miembro y que suprayace al evento anóxico ubicado en la parte superior del Miembro Piché (sub-evento 1 del EWOA 1b). Posteriormente, la transgresión eustática del Albiense Temprano ocasionó la sedimentación del nivel Kilian (segundo sub-evento del EOA 1b; Coccioni *et al.*, 2015; Sabatino *et al.*, 2015).

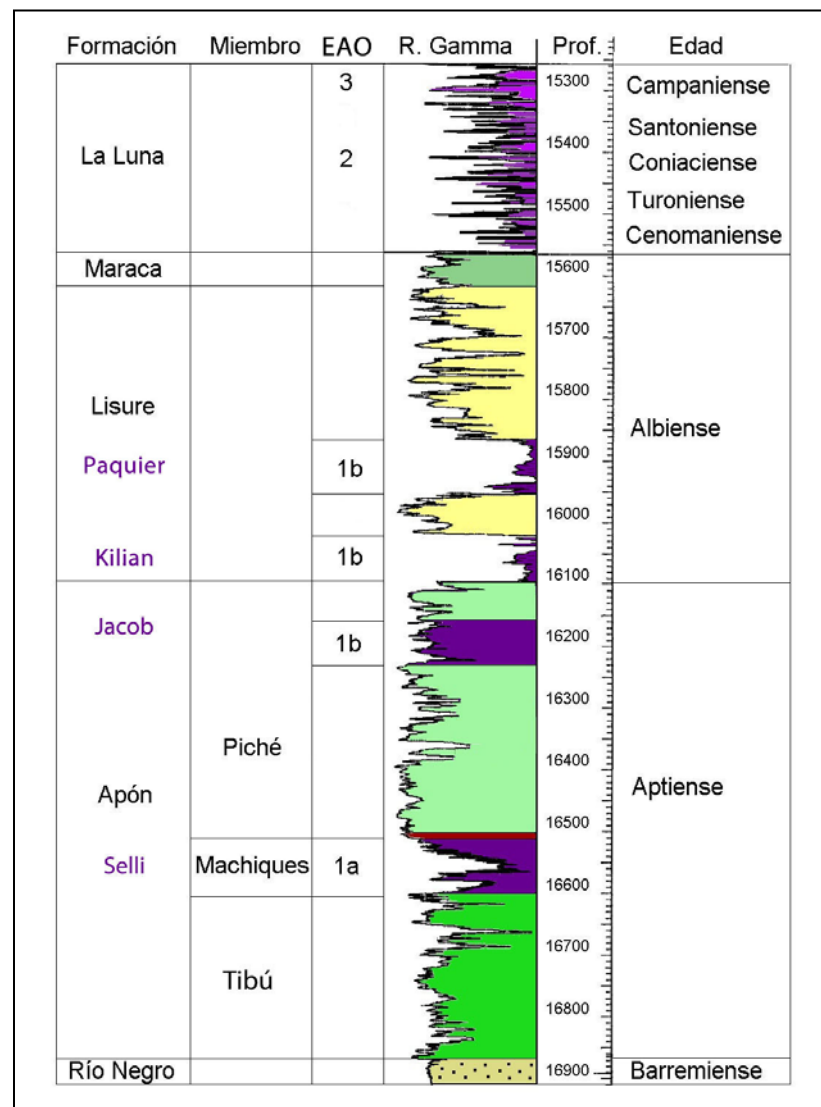


Figura 88. Cronoestratigrafía de los EOAs 1a, 1b, 2 y 3 en el pozo ALPUF-6. La delimitación de los intervalos anóxicos correspondientes a los EOAs 1a y 1b dentro del registro de Rayos Gamma de este pozo ha sido corroborada mediante la descripción del núcleo correspondiente a este pozo, así como a la determinación del COT (%) en las muestras analizadas y el estudio petrográfico en muestras correspondientes a dichos intervalos.

El tercer sub-evento del EOA 1b, el nivel Paquier (~ 111 Ma), está ubicado en la parte inferior de la Formación Lisure y suprayace estratigráficamente al nivel Kilian, pero separado de éste por un estrato de caliza o una caliza arenosa, de acuerdo a la respuesta de los registros de rayos gamma en los pozos TOTUMO-3 y ALPUF-6. En estudios realizados en las cuencas Vocontian y Umbria-Marche, dicho evento anóxico recae en la parte media-superior de la zona *Microhedbergela rischi* (Kennedy *et al.*, 2014; Coccioni *et al.*, 2015; Sabatino *et al.*, 2015), rango anteriormente ocupado por la zona *Hedbergela planispira* (Bralower *et al.*, 1999; Herrle *et al.*, 2004), y al igual que el nivel Kilian, presenta características de sección condensada y cuya sedimentación ocurrió como parte de la transgresión marina del Albiense Temprano (Herrle *et al.*, 2004; Friedrich *et al.* 2005; Wagner *et al.* 2008; Huber y Leckie 2011; Huber *et al.* 2011). Este intervalo anóxico presenta un espesor 40' (12,2 m) en el pozo TOTUMO-3 y 70' (21,3 m) en el pozo ALPUF-6. Dichos intervalos no fueron muestreados, pero la respuesta de la curva de los registros de rayos gamma indica una alta radiactividad, lo que supone un alto contenido de materia orgánica (Figuras 87 y 88).

Foraminíferos planctónicos y los EOAs 1a y 1b en el Grupo Cogollo

Algunos de los géneros y/o especies de foraminíferos planctónicos representativos del Aptiense Temprano, Aptiense Tardío y Albiense Temprano, e identificados por petrografía en las muestras estudiadas en este trabajo, son presentados en las figuras 89 y 90.

Hay que destacar que la identificación de los foraminíferos planctónicos en los intervalos bituminosos dentro del Grupo Cogollo en este trabajo realizó a través de un microscopio de luz polarizada, cuyo objetivo de mayor alcance es de 25X, lo que equivale a fotomicrografías con una escala horizontal de 0,25 mm. Esta técnica sólo permite realizar estimaciones en dos dimensiones, lo cual, según Sliter, (1989b), es una limitación, ya que muchos rasgos morfológicos de los especímenes se solapan y no pueden ser apreciados, por lo cual se pierde resolución bioestratigráfica, ya que con una visual de dos dimensiones se dificulta distinguir especies que pertenecen a un mismo género.

Debido a limitaciones ligadas a alteraciones diagenéticas (dificultad para clasificar los distintos especímenes de foraminíferos planctónicos de acuerdo a su género y especie) y a la baja

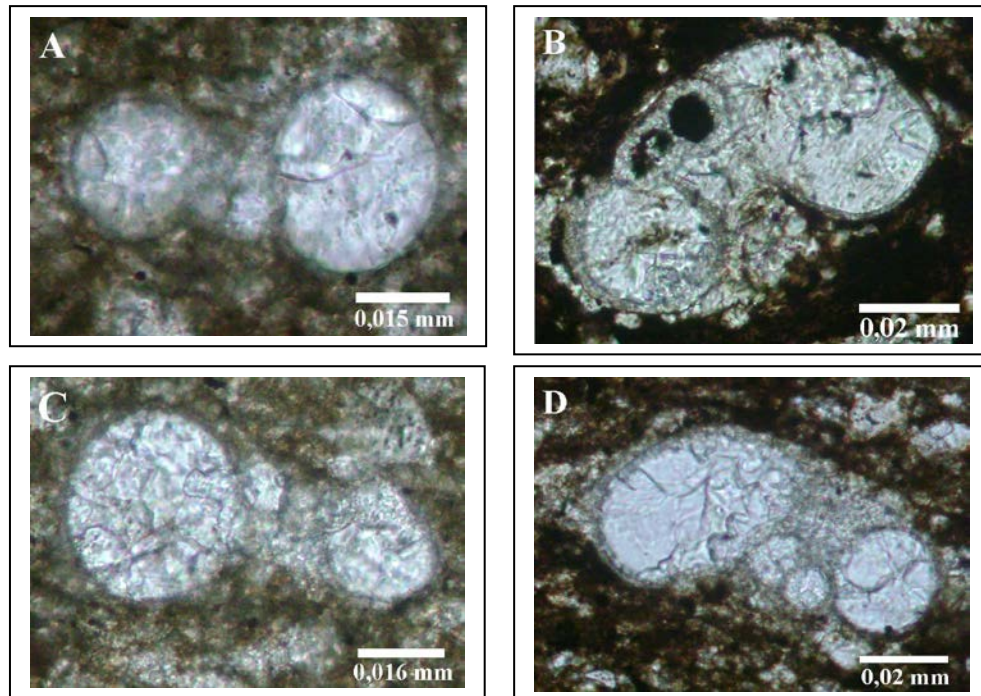


Figura 89. Foraminíferos planctónicos identificados en secciones delgadas correspondientes a muestras del Miembro Machiques. Géneros y/o especies representativas del EOA 1a. (a) *Globigerinelloides barri*; (b) *Hedbergella infracretacea*; (c) *Globigerinelloides ferreolensis*; (d) *Hedbergella* sp.

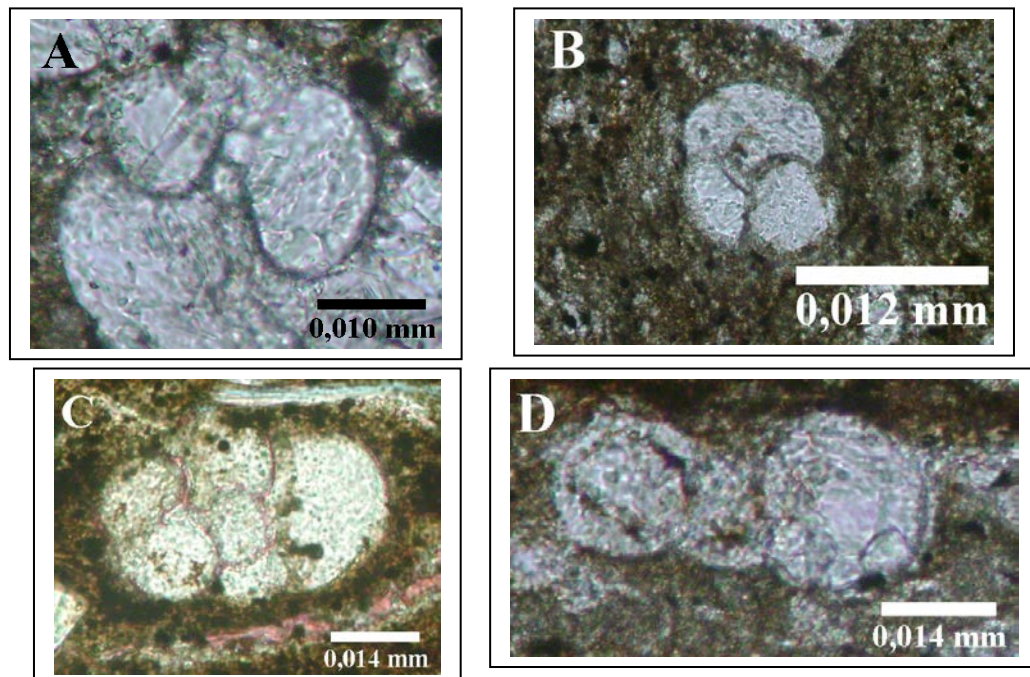


Figura 90. Foraminíferos planctónicos identificados en secciones delgadas correspondientes a muestras de la parte superior del Miembro Piché y base de la Formación Lisure. Géneros y/o especies representativas del EOA 1b. (a) *Biticinella breggiensis*; (b) *Hedbergella* sp; (c) *Microhedbergella* sp; (d) *Globigerinelloides paragottisi*.

resolución en relación al número de secciones finas estudiadas con respecto al espesor total de los niveles bituminosos, los foraminíferos planctónicos identificados han sido clasificados de manera tentativa en base a sus morfologías y de acuerdo a las publicación de Premolli Silva y Verga (2011) y Coccioni et al., (2015).

La Figura 91 muestra el esquema de zonación bioestratigráfica y la ubicación cronoestratigráfica de los sub-eventos del EOA 1b en las cuencas Vocontian y Umbria-Marche, según diversos autores.

Piso límite (Kennedy et al., 2014)		APTIENSE		ALBIENSE	
Niveles Anóxicos		JACOB		KILIAN	
		★		★	
Cuenca Vocontian	(Kennedy et al. 2000)	<i>Ticinella bejaouaensis</i>		<i>Hedbergella planispira</i>	
	(Herrle et al. 2004)	<i>Ticinella bejaouaensis</i>		<i>Hedbergella planispira</i>	
	(Petrizzo et al. 2012; Kennedy et al. 2014)	<i>Paraticinella rohri</i>		<i>Mi. mi.</i> <i>Microhedbergella renillaevis</i>	<i>Mi. rischi</i>
ODP Site 1049C (Huber et al. 2011)		<i>Paraticinella eubejaouaensis</i>		<i>Microhedbergella rischi</i>	
Cuenca Umbria-Marche (Coccioni et al., 2015)		<i>Paraticinella rohri</i>	<i>Mi. minigl.</i>	<i>Mi. renillaevis</i>	<i>Microhedbergella rischi</i>

Figura 91. Esquema de zonación bioestratigráfica del Aptiense Tardío-Albiense Temprano según diversos autores. La ubicación estratigráfica del nivel Jacob en las cuencas Vocontian y Umbria-Marche coincide con el intervalo con alto contenido (%) de COT ubicado en la parte superior del Miembro Piché. De igual forma, el nivel Kilian es un intervalo de roca bituminosa que marca el inicio del Albiense en dichas cuencas, evento representado en la cuenca de Maracaibo por el intervalo lutítico con alto contenido de COT ubicado en la base de la Formación Lisure. Abreviaciones: *Mi.*-*Microgedbergella. minigl.- miniglobularis*. Tomado de Coccioni *et al.*, (2015).

Al comparar la cronoestratigrafía de los intervalos de roca con alto contenido de carbono orgánico en las formaciones Apón y Lisure del Grupo Cogollo, con la correspondiente con los intervalos bituminosos Jacob, Kilian y Paquier del EOA 1b en las cuencas Umbria Marche y Vocontian, es indudable la equivalencia estratigráfica entre los distintos sub-niveles, lo cual indica una gran sincronía, de acuerdo a las edades geocronológicas aceptadas para estos eventos.

CAPÍTULO 9

BIOMARCADORES

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos en 10 muestras a partir de la determinación de las relaciones que involucran a ciertos biomarcadores Esteranos, Terpanos, mono- y tri-aromáticos, así como la relación entre los marcadores aromáticos Dibenzotiofeno/Fenantreno

Biomarcadores Esteranos

Los esteranos son biomarcadores muy usados para diferenciar entre materia orgánica de origen marina y origen terrestre, así como la litología de la roca madre (calizas, lutitas o margas). También son útiles para determinar la madurez térmica alcanzada por el querógeno en rocas madres. Éstos biomarcadores se derivan de los esteroides, compuestos que a su vez se derivan de la ciclización del escualeno (isoprenoide saturado acíclico C₃₀ conformado por unidades isopreno unidas por enlaces cola-con-cola “tail-to-tail”). Los esteranos se derivan de la actividad de organismos eucariotas, principalmente algas y plantas superiores. Los más usados en la geoquímica del petróleo son los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉. Los dos primeros indican materia orgánica de origen marino y derivada de la actividad de algas marinas eucariotas y el último se asocia a materia orgánica de origen terrestre, con excepción de las algas marrones, las cuales contienen al C₂₉ como el esteroil más abundante. En los fragmentogramas de masas, los esteranos se identifican a partir de las señales con relación $m/z = 217$ y $m/z = 218$. Dentro de este grupo de moléculas también se encuentran los diasteranos, los cuales son esteranos re-arreglados, ya que la posición de los grupos metilo cambia durante la diagénesis, desde las posiciones 10 y 13 hasta las posiciones 5 y 14. Estos re-arreglos ocurren durante la diagénesis y son catalizados por sitios ácidos generados por la presencia de minerales de arcillas (illita, montmorillonita, etc), por lo que la abundancia relativa entre diasteranos y esteranos es útil para distinguir rocas madre de litologías lutíticas y carbonáticas (Brocks y Summons, 2004; Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005 a y b; López, 2013).

Distribución del porcentaje (%) de Esteranos a) C₂₇, b) C₂₈ y c) C₂₉ (m/z 218):

La producción del esterano C₂₇ (colestano) es superior a la del esterano C₂₉ en las algas marinas (Cao *et al.*, 2009), por lo tanto es indicativo de materia orgánica marina. La materia orgánica de

origen terrestre es caracterizada por la abundancia del esterano C₂₉ derivado de plantas superiores (López, 2013). La abundancia relativa del esterano C₂₈ puede sugerir la contribución de algas endosimbióticas secundarias, las cuales se originaron a partir de la evolución y fusión de diferentes organismos procariotas (principalmente eubacterias) que coexistían en simbiosis (Kidder y Worsley, 2010). La alta contribución del Esterano C₂₈ puede estar relacionado a un incremento en la diversificación de los ensamblajes del fitoplancton (Peters *et al*, 2005b), principalmente del proveniente de algas verdes, las cuales se adaptaron al uso del NH₄⁺ (especie reducida de nitrógeno) y que representaron especies productoras del esterano C₂₈ más evolucionadas en condiciones de anoxia no sulfúrica dentro de la zona fótica (Kidder y Worsley, 2010). Los resultados de la distribución del porcentaje de esteranos en las 10 muestras estudiadas son mostrados en la Tabla 24.

Prof. (pies)	Núcleo	EOA/Nivel	a) % C ₂₇	b) % C ₂₈	c) % C ₂₉	d) Indice Ester S	e) Indice Ester S+R
13187'	TOTUMO-3	pre-2	37,9	31,3	30,8	3,7	3,47
11.134'	Z26 D2	1b-Kilian	43,1	27,3	29,6	4,07	3,03
16232'	ALPUF-6	1b-Jacob	33,8	27,8	38,4	3,69	3,67
13.852'	TOTUMO-3	1b-Jacob	35,4	27,8	36,8	4,53	4,12
11.230'	Z26D-2	1b-Jacob	35,8	26,3	37,9	4,25	4,05
11.278'	Z26D-2	1b-Jacob	42	25,3	32,7	3,46	3,22
16.544,5'	ALPUF-6	1a-Selli	34,3	27,5	38,2	3,40	3,33
14.262,5'	TOTUMO-3	1a-Selli	34,4	24	41,6	4,48	4,08
11.609'	Z26D-2	1a-Selli	37,3	25,6	37,1	3,73	3,78
11.632'	Z26D-2	1a-Selli	36,8	25,4	37,8	4,34	4,31

Tabla 24. Muestras estudiadas mediante Cromatografía de Gas por Espectrometría de masa (GCMS). Biomarcadores Esteranos indicadores de fuente de la materia orgánica y la litología de la roca. Se incluyen los valores de IH.

Cuadro 1
Esteranos (*m/z* 217; 218)

- a) % C₂₇ αββS (218)
- b) % C₂₈ αββS (218)
- c) % C₂₉ αββS (218)
- d) C₃₀ αββS Indice Esterano (218)
- e) C₃₀ S+R Indice Esterano (218)

a) El esterano C_{27} presentó concentraciones de 42,0 % y 43,1 % en las muestras de los niveles Jacob (11.278') y Kilian (11.134'), respectivamente y correspondientes al núcleo Z26D-2, siendo las mayores dentro de las muestras estudiadas (Figura 92, fragmentogramas 1C y 1D) y junto a el valor obtenido en la muestra de la base de la Fm. La Luna (37,9 %), conforman las únicas muestras en donde el esterano C_{27} se encuentra en mayor proporción al C_{29} (Tabla 24). Las restantes muestras correspondientes al nivel Jacob (valores de 33,8 %; 35,4 %; 35,8 %) presentan valores similares a las muestras del nivel Selli (porcentaje de 34,3 %; 34,4 %; 37,3 % y 36,8 %; Figura 92, fragmentogramas 1A y 1B).

b) Se observa un comportamiento similar en el Esterano C_{28} en las 10 muestras estudiadas. Los valores son muy similares para las muestras tanto del nivel Selli (valores de 27,5 %; 24,0 %, 25,6 % y 25,4 %) y las muestras del nivel Jacob (valores de 27,8 %; 26,3 % y 25,3 %; 27,8 %). Los mayores valores se presentan en las muestras del nivel Kilian y la base de la Formación La Luna EOA 2 (ambas con 31,3%; Figura 92, fragmentogramas 1C y 1D; Tabla 24).

c) Con respecto al porcentaje del Esterano C_{29} , las muestras del nivel Selli presentan porcentajes del Esterano C_{29} similares (valores de 38,2 %; 41,6 %, 37,1 % y 37,8 %) con respecto a las muestras del nivel Jacob (valores de 36,8 %, 37,9 %; 32,7 %; 38,4%). Estos valores son ligeramente mayores a los determinados en la muestra del nivel Kilian (29,6 %) y en la muestra de la base de la Formación La Luna (30,8%) (Tabla 24).

Los datos indican que las muestras correspondientes al EOA 1a (nivel Selli) presentan un contenido ligeramente menor del Esterano C_{27} (indicativo de materia orgánica marina) y un contenido ligeramente mayor del Esterano C_{29} (indicativo de materia orgánica terrestre), con respecto a las muestras del EOA 1b y la muestra de la base de la Fm. La Luna. A su vez, las muestras del núcleo Z26D-2 presentan un mayor enriquecimiento en el esterano C_{27} y por consiguiente un menor contenido del esterano C_{29} . La suma del porcentaje de los esteranos C_{27} y C_{28} (indicativos de materia orgánica marina) es mayor a la del porcentaje de C_{29} en las 10 muestras, por lo que en lo que respecta a la proporción de los biomarcadores Esteranos, hay un predominio de la materia orgánica marina sobre la de origen terrestre.

d) Índice Esterano C_{30} $\alpha\beta\beta\text{S}$ (218) y; e) Índice Esterano C_{30} S+R (218): estas relaciones son específicas para determinar la presencia de materia orgánica de origen marino y se basa en la

presencia del esterano C_{30} 4-desmetilesterano, cuyo precursor biológico son únicamente las algas marinas Crisofitas (*Sarcinocrysidales*), comunes en invertebrados marinos, presumiblemente por ingestión del alga (Peters *et al.*, 1986). Las relaciones muestran la abundancia de los isómeros S (relación “g”) y S + R (relación “h”) del esterano C_{30} en relación a los esteranos C_{27} , C_{28} , C_{29} . Todas las muestras arrojaron valores positivos en ambas relaciones, con un mínimo de 3,40 y un máximo de 4,53 en la relación “d” y un mínimo de 3,03 y máximo de 4,31 en la relación “e”. Los resultados muestran variabilidad en el aporte de algas crisofitas, debido a la presencia del esterano C_{30} 4-desmetilesterano en cantidades traza (concentraciones entre 5 y 42 ppm) (Tabla 24).

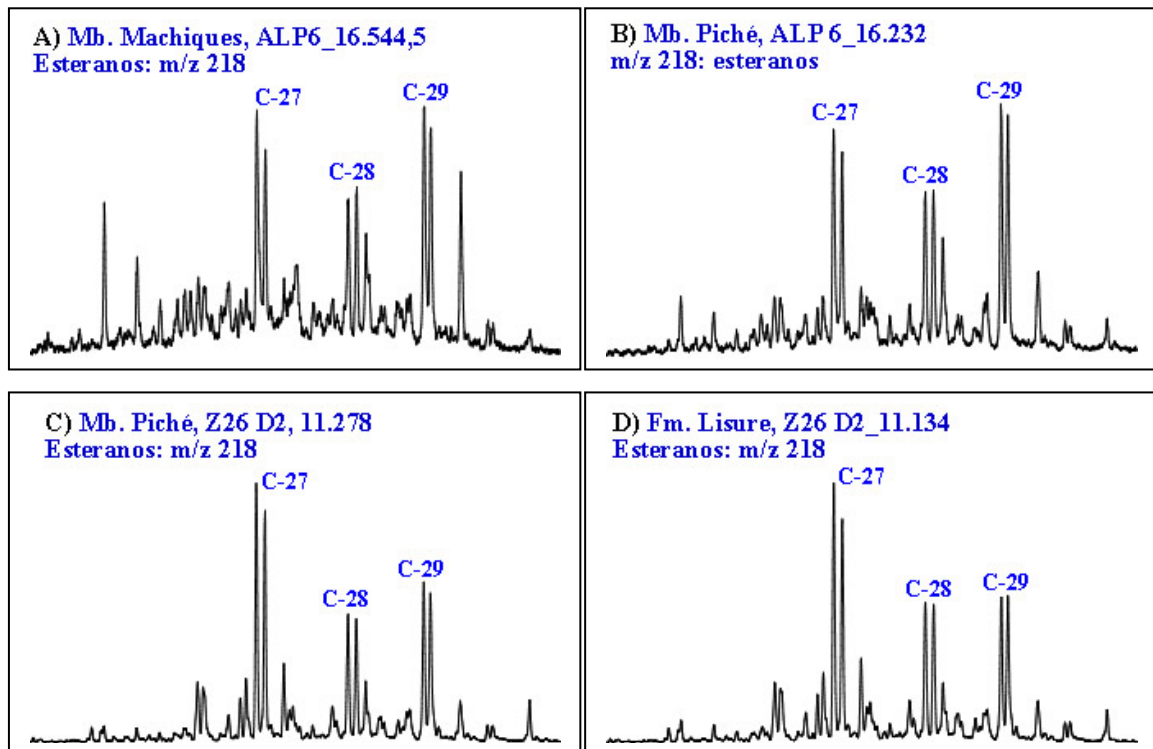


Figura 92. Fragmentogramas de biomarcadores Esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} . La proporción (%) de los esteranos de 27, 28 y 29 átomos de C muestra variaciones en la productividad primaria asociada al fitoplancton, incluso dentro de muestras que pertenecen al mismo EOA, lo cual se observa en la mayor intensidad de la señal del esterano C_{27} en los fragmentogramas C y D en comparación a los fragmentogramas A y B. Aunque el porcentaje del esterano C_{29} (origen terrestre) es mayor a la del Esterano C_{27} (origen marino) en 8 de las 10 muestras estudiadas, el importante aporte del esterano C_{28} de origen marino, indica no sólo el predominio de la materia orgánica derivada de algas marinas sino también una importante diversificación en la producción de materia orgánica derivada de algas endosimbióticas durante la sedimentación de las “black shales” en estudio.

f) Relación $20S/(20S+20R)$ (C_{29} $\alpha\alpha\alpha$) (m/z 217): esta relación logra el equilibrio al alcanzar el 55 % de la reacción (Figura 14), y se basa en la conversión del isómero 20R en el isómero 20S del esterano C_{29} (Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005b; López, 2013). El valor promedio de la relación ubica a las muestras del núcleo Z26D-2 (promedio de 0,43) en la ventana temprana de generación de crudo. Para el núcleo TOTUMO-3 (3 muestras), se obtuvo un valor de 0,30 para la muestra del Mb. Machiques y también para correspondiente a la base de la Fm La Luna, lo cual las ubica dentro del inicio de la ventana temprana de generación de crudo. Por el contrario, la muestra del Mb. Piché (0,21), según esta relación, no alcanzó la ventana temprana de generación (% $R_o=0,68$ en Querógeno Aislado; según este dato la muestra se encuentra en el inicio del pico de la ventana de generación). Con respecto al núcleo ALPUF-6, la muestra del Miembro Machiques arrojó un valor de 0,22 para esta relación, lo cual la ubica en etapa de inmadurez. La muestra del Miembro Piché, siendo la más somera de este núcleo (profundidad de 16.232'), presenta un valor de 0,37; lo cual la ubica en la ventana temprana de generación. Para esta relación, los mayores valores se obtuvieron en las muestras del núcleo Z26D-2, el cual es el pozo de profundidad más somera (Tabla 25).

g) Relación $\beta\beta S/(\beta\beta S+\alpha\alpha R)$ (C_{29}) (m/z 217): esta relación logra el equilibrio al alcanzar el 70 % de la reacción (Figura 14) y la relación se basa en la conversión del isómero $\alpha\alpha R$ en el isómero $\beta\beta S$ del esterano C_{29} (Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005b; López, 2013). Las 5 muestras del núcleo Z26D-2 arrojaron una relación del isómero $\beta\beta S$ del Esterano C_{29} (promedio 0,48) que las ubica en el límite entre la ventana temprana y el pico de generación de crudo. Las muestras del núcleo TOTUMO-3 se encuentran en la ventana temprana de generación de crudo (promedio de 0,30). De igual forma, una muestra del núcleo ALPUF-6 se encuentra en la ventana temprana (valores de 0,34), mientras que la otra muestra está en el límite entre la ventana temprana y el pico de generación de crudo (valor de 0,44). Para esta relación, los mayores valores se obtuvieron en las muestras de núcleo Z26D-2 (Tabla 25).

h) Diasterano/ $\alpha\alpha\alpha$ Esterano (C_{27}): esta relación es usada como parámetro indicador de madurez y, en segunda instancia, como indicador de la litología de la roca (Brocks y Summons, 2004; Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005 a y b; López, 2013). En cuanto al uso de esta relación como parámetro indicador de madurez, no existe concordancia entre los valores obtenidos en las

10 muestras (Tabla 25) y los valores de Reflectancia de Vitrinita medida (% Ro_m). El uso de la relación Diasteranos/Esteranos como indicador de madurez es limitado cuando se compara el bitumen procedente de rocas madre con diferencias litológicas importantes. En este caso, las 10 muestras analizadas presentan variaciones considerables en el contenido de carbonato y de sedimentos de arcillas. Estas últimas representan sitios ácidos para la generación de los diasteranos a partir de los esteranos. Por esto, los valores arrojados por las muestras para esta relación no pueden ser comparados, ya que la concentración de los diasteranos en las muestras analizadas no sólo depende del proceso de maduración de la materia orgánica sino también del contenido de minerales de arcilla.

Prof. (pies)	Núcleo	EOA/ Nivel	f) S/(S+R) C ₂₉	g) S/(S+R) C ₂₉	h) Diast/Ester	T Max °C	% Ro
13187'	TOTUMO-3	pre-2	0,3	0,28	0,47	437	1,08
11.134'	Z26D-2	1b-Kilian	0,42	0,47	0,42	419	0,61
16232'	ALPUF-6	1b-Jacob	0,37	0,44	1,35	435	0,93
13.852'	TOTUMO-3	1b-Jacob	0,21	0,25	0,8	431	1,12
11.230'	Z26D-2	1b-Jacob	0,43	0,5	0,44	426	0,67
11.278'	Z26D-2	1b-Jacob	0,43	0,49	0,34	435	0,85
16.544,5'	ALPUF-6	1a-Selli	0,22	0,34	2,2	445	0,68
14.262,5'	TOTUMO-3	1a-Selli	0,3	0,35	0,83	438	1,24
11.609'	Z26D-2	1a-Selli	0,43	0,47	0,44	441	0,92
11.632'	Z26D-2	1a-Selli	0,43	0,48	0,32	428	0,98

Tabla 25. Muestras estudiadas mediante Cromatografía de Gas por Espectrometría de masa (GCMS). Biomarcadores Esteranos indicadores de la madurez térmica del querógeno.

Cuadro 2	Alcance
Esteranos. Madurez Térmica	
(m/z 217)	
f) S/(S+R) (C ₂₉ ααα)	0,55 (55 %)
g) ββS/(ββS+ααR) (C ₂₉)	0,70 (70 %)
h) Diasterano/ααα Esterano (C ₂₇)	1,00 (100 %)

Biomarcadores Terpanos

Los terpanos son biomarcadores que se utilizan para determinar la fuente de materia orgánica (marina, lacustrina o terrestre), las condiciones redox y la madurez térmica del querógeno. Se originan a partir de los terpenoides, los cuales son los productos más abundantes en bacterias

(procariotas) y plantas. Estos son poli-isoprenoides constituidos por múltiples unidades del hidrocarburo isopreno (2-metil-1,3-butadieno). Los terpanos comprenden numerosas series homólogas que incluyen compuestos acíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos (Brocks y Summos, 2004; Brocks y Pearson, 2005; Killips y Killips, 2005; Peters *et al.*, 2005b; López, 2013)

Terpanos tricíclicos

Los terpanos tricíclicos se originan a partir de los poli-isoprenoides, los cuales son los constituyentes de las membranas de las células procariotas. Este grupo está constituido por compuestos que contienen entre 19 y 45 átomos de carbono y se generan como productos diagenéticos de organismos procariotas (bacterias y algas; Brocks y Summons, 2004). Abundan en crudos y extractos de origen marino o lacustre, por lo que se utilizan para diferenciar la materia orgánica de estos dos orígenes (Peters *et al.*, 2005b; López, 2013). Los compuestos más comunes en esta clase son los quilantanos (13-metil, 14-alkilpodocarpanos). Éstos se consideran biomarcadores “huérfanos”, ya que se desconoce su precursor biológico (Brocks y Summons, 2004; Brocks y Pearson, 2005). Su fuente más común se asocia a las algas *Tasmanitas* (Peters *et al.*, 2005b; López, 2013), aunque no se descarta un origen asociado a otras algas o bacterias (Revill *et al.*, 1994 en Peters *et al.*, 2005b). Los terpanos tricíclicos se utilizan para distinguir crudos y extractos de origen marino o lacustre. También son usados como indicadores de madurez, ya que su concentración se incrementa a medida que aumenta la madurez térmica. Se identifican en el fragmentograma de masa a partir de las señales obtenidas de la relación m/z 191. La señal más abundante en el fragmentograma de masa corresponde al tricíclico C_{23-3} , seguido del C_{24-3} o C_{21-3} (Peters *et al.*, 2005b; López, 2013)

Terpanos pentacíclicos

Los hopanos o terpanos pentacíclicos ($m/z = 191$) son las moléculas orgánicas más comunes en la Tierra. Estos contienen entre 27 y 30 átomos de carbono y se utilizan para identificar la fuente de materia orgánica, las condiciones redox del ambiente de sedimentación y la madurez. Se originan a partir de precursores bacteriales (bacteriohopanopolyols “BHPs”) en membranas procariotas y son componentes ubicuos en la materia orgánica sedimentaria y en el petróleo generado en todas las eras geológicas (Brocks y Summons, 2004). Los terpanos pentacíclicos se

diferencian por el número de átomos de carbono en el anillo. Aquellos con un anillo de cinco miembros representan a los hopanos y moretanos y los que contienen el anillo E de seis átomos de carbono se tipifican con los oleananos y gammaceranos (López, 2013). Por su parte, los homohopanos u hopanos extendidos contienen entre 31 y 35 átomos de carbono y se originan a partir del bacteriohopanetretol presente en bacterias, compuesto derivado de la ciclización de precursores del escualeno. Están presentes en membranas de organismos procariotas y provienen de la actividad de bacterias, cianobacterias, fermentos, líquenes y en algunas plantas superiores y su distribución, basada en la intensidad relativa de la señal de los isómeros C₂₂R y C₂₂S en el fragmentograma de masas de $m/z = 191$, se utiliza para inferir las condiciones redox del ambiente de sedimentación (Peters *et al.*, 2005b; López, 2013).

Oleanano/Hopano C₃₀: el oleanano es indicativo de aporte de materia orgánica terrestre derivada de angiospermas. Existe evidencia de que las angiospermas probablemente se originaron en el Período Triásico o incluso antes, sin embargo éstas incrementaron su diversidad en el Cretácico Temprano y no se volvieron prominentes hasta el Cretácico Tardío (~ 80 Ma; Berner, 1998 en Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005a). No se determinó el valor de la relación ya que el oleanano no fue detectado en ninguna de las 10 muestras estudiadas, por lo tanto, se descarta el aporte de materia orgánica proveniente de angiospermas (plantas florecientes), por lo que es probable que el contenido del esterano C₂₉ obedezca a ginoespermas (coníferas), las cuales aparecieron en el Devónico Tardío (Killops y Killops, 2005)

i) Índice Gammacerano (GAM/[GAM + C₃₀ α -hopano]x 100): el gammacerano en altas concentraciones indica estratificación de la columna de agua (Brocks y Summons, 2004) ligada a una alta salinidad y condiciones anóxicas en la interface agua-sedimento en ambientes marinos y lacustrinos (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995; Peters *et al.*, 2005a). Este biomarcador (triterpenoide pentacíclico) se deriva a partir de la desfuncionización del tetrahimanol, el cual es un producto de las bacterias fijadoras de nitrógeno, de las bacterias sulfurosas púrpura y de organismos heterotróficos marinos y lacustrinos y éste ocurre de manera ubicua en sedimentos marinos. En ambientes marinos de aguas estratificadas, la principal fuente de tetrahimanol se asocia a bacterívoros ciliados que habitan el quimiocloro (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995).

De acuerdo a los valores obtenidos para esta relación (valores entre 1,2 y 10 %; Tabla 26), la identificación del Gammacerano en distintas concentraciones indica que la columna de agua presentaba variaciones en el grado de estratificación, con un quimiocline indicativo de aguas oxigenadas hacia el tope y anóxicas-euxínicas en el fondo. A su vez, los valores obtenidos indican que las condiciones no eran hipersalinas, de acuerdo a la comparación de los valores obtenidos con los publicados por Peters *et al.*, (2005b), con excepción de una de las muestras del nivel Selli (EOA 1a en el núcleo ALPUF-6), cuyo valor obtenido (10 %) indica un ambiente hipersalino. Valores superiores a 5 % son interpretados como propios de un ambiente de aguas estratificadas con condiciones anóxicas e hipersalinas en las aguas profundas (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). La salinidad fue mayor en las muestras del EOA 1a (valores de 2,3; 2,4; 3,3 y 10 %) con respecto al EOA 1b (niveles Jacob y Kilian; valores de 1,6; 1,3; 1,2; 2,1 y 2,9 %). La muestra correspondiente a la base de la Formación La Luna (previo al EOA 2) arrojó un valor de 1,9 %.

Es notorio el valor de 10 % obtenido en la muestra de profundidad 16.544,5' en el núcleo ALPUF-6 (EOA 1a), cuyo contenido de COT es de 3,52 % (valor alto), lo cual indica condiciones de mayor evaporación posteriores a la sedimentación de la materia como consecuencia de una regresión marina menor (disminuyó el espesor de la columna de agua y la parte superior del Miembro Machiques pudo ser afectada en mayor grado que la parte inferior). También este valor se presta al debate sobre cual evento, durante la sedimentación o durante eventos diagenéticos, queda registrado a partir de la determinación del Gammacerano como indicador de estratificación e hipersalinidad.

j) Homohopano C₃₅ / Homohopano C₃₄ (H₃₅/H₃₄): esta relación sirve de indicador de las condiciones redox del ambiente de sedimentación. Las condiciones anóxicas se ven reflejadas por una mayor concentración del homohopano C₃₅ en relación al C₃₄ (Peters *et al.*, 2005 b; López, 2013). Los datos indican condiciones anóxicas (H₃₅ > H₃₄; Figura 93, fragmentogramas 2A, 2B, 2C, 2D, 2E y 2F), tanto en las muestras que se corresponden con el EOA 1a (valores de 1,08; 1,01; 1,04 y 1,08) como en las muestras del EOA 1b (valores de 1,18; 1,34; 1,03; 1,01 y 1,4) y la variabilidad en los valores puede indicar fluctuaciones entre condiciones anóxicas y anóxicas-euxínicas (Tabla 26). La muestra que pertenece a la base de la Formación La Luna también arrojó una mayor concentración del hopano H₃₅ (valor de 1,15).

k) $C_{31}R/C_{30}$ Homohopano/Hopano: esta relación es usada para diferenciar entre crudos y bitúmenes de origen marino y lacustrino. Altos valores de la relación ($C_{31}R/C_{30} > 0,25$) indican un origen marino (Peters et al., 2005b). Los valores obtenidos para las muestras se ubican entre 0,31 y 0,51 (Tabla 26).

l) C_{26}/C_{25} Terpanos Tricíclicos: esta relación es superior a 1 para muestras correspondientes a ambientes lacustrinos (Zumberge, 1987 en Peters *et al.*, 2005b). La relación arrojó valores menores a 1 (entre 0,21 y 0,80) en las 10 muestras estudiadas, lo que indica un ambiente de sedimentación marino (Tabla 26).

m) Índice 2 metil-Hopano (2MHI): esta relación mide la abundancia del 2α -metilhopano C_{31} con respecto al α -Hopano C_{30} ($2MHI = 2 \text{ metil-Hopano } C_{31} / [2 \text{ metil-Hopano } C_{31} + \text{Hopano } C_{30}] * 100$; Summons et al., 1999; Peters *et al.*, 2005b) y la detección de este biomarcador es indicativo de cianobacterias fijadoras de N_2 y/o alfombras de algas que componen a estructuras de estromatolitos (Summons *et al.*, 1999; Brocks y Summons, 2004; Brocks y Pearson, 2005; Peters *et al.*, 2005b; van Breugel *et al.*, 2007). De acuerdo con Summons *et al.*, (1999), el precursor del “BHP” en el 2-metilhopanoide es derivado de cianobacterias oxigénicas y este biomarcador es común en rocas madre sedimentadas en ambientes de plataformas someras y “lagoons” ubicados en latitudes bajas. Los valores del 2MHI en las 10 muestras estudiadas varían (valor máximo de 11,79 % y valor mínimo de 2,36 %; Tabla 26). Valores superiores a 2 % se consideran como un importante aporte de estos organismos en la productividad primaria dentro de una facies orgánica (Kuypers *et al.*, 2004a).

n) Índice 3 metil-Hopano (3MHI): esta relación mide la abundancia del 3β -metilhopano (C_{31}) con respecto al α -Hopano C_{30} ($3MHI = 3 \text{ metil-Hopano } C_{31} / [3 \text{ metil-Hopano } C_{31} + \text{Hopano } C_{30}] * 100$) y la detección del primero es indicativo de la actividad de bacterias metanotróficas (Brocks y Summons, 2004; Brocks y Pearson, 2005; Peters *et al.*, 2005b). Su detección en las 10 muestras estudiadas presenta un valor mínimo de 0,94 % y un valor máximo de 5,61 % (Tabla 26). La metanogénesis es la etapa terminal en la degradación de la materia orgánica, por lo que la identificación del biomarcador 3α -metil-Hopano es indicativo de un ambiente eutrófico, donde la disponibilidad del sulfato (SO_4^{2-}) como agente oxidante fue superada. A su vez, el metano (CH_4)

no se acumula en los sedimentos hasta que el 90% del SO_4^{2-} disuelto haya sido reducido (Konhauser, 2007), por lo que la metanogénesis puede estar ligada a la coexistencia de intensos procesos de piritización y dolomitización en rocas con alto contenido de COT, lo cual fue evidenciado en el estudio petrográfico. El alto contenido de cristales de dolomita dentro de microfacies con un alto contenido de materia orgánica así como de framboides de piritita, aunado a la identificación del 3-metil hopano C_{31} , indican la influencia de procesos como la sulfato-reducción (aumento en la concentración efectiva del Mg^{2+}), la metanogénesis y la oxidación anaeróbica del metano en la formación de fases cristalinas de dolomita organogénica.

Prof. (pies)	Núcleo	EOA/ Nivel	i) Gamma	j) H35/ H34	k) H31R/ H30	l) C26/C25 Tri	m) 2MHI	n) 3MHI	ñ) Norho/ H30
13187'	TOTUMO-3	pre-2	1,9	1,15	0,37	0,79	4,78	0,94	1,19
11.134'	Z26D-2	1b-Kilian	2,1	1,4	0,33	0,57	2,36	0,9	0,46
16232'	ALPUF-6	1b-Jacob	2,9	1,01	0,51	0,21	11,79	2,31	0,52
13.852'	TOTUMO-3	1b-Jacob	1,2	1,03	0,39	0,64	8,3	1,94	0,62
11.230'	Z26D-2	1b-Jacob	1,3	1,34	0,31	0,5	2,44	0,97	0,5
11.278'	Z26D-2	1b-Jacob	1,6	1,18	0,31	0,51	3,87	1,24	0,66
16.544,5'	ALPUF-6	1a-Selli	10	1,08	0,69	0,68	4,09	5,61	0,65
14.262,5'	TOTUMO-3	1a-Selli	3,3	1,04	0,41	0,55	5,21	2,57	0,5
11.609'	Z26D-2	1a-Selli	2,4	1,01	0,35	0,7	4,02	2,7	0,78
11.632'	Z26D-2	1a-Selli	2,3	1,08	0,37	0,66	7,04	3,69	0,84

Tabla 26. Muestras estudiadas mediante Cromatografía de Gas por Espectromería de masa (GCMS). Biomarcadores Terpanos Tricíclicos y Pentacíclicos. Indicadores de la fuente de materia orgánica y condiciones del ambiente de sedimentación.

Cuadro 3
Terpanos (m/z 191): ambiente y fuente

- i) Gamma/ (Gamma + Hopano C-30)*100
- j) $\text{C}_{35}/\text{C}_{34}$ Homohopanos
- k) $\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}$ Hopanos
- l) $\text{C}_{26}/\text{C}_{25}$ Terpanos tricíclicos
- m) Índice 2-metil-hopano (m/z 205)
- n) Índice 3-metil-hopano (m/z 205)
- ñ) Norhopano $\text{C}_{29}/\text{Hopano C}_{30}$

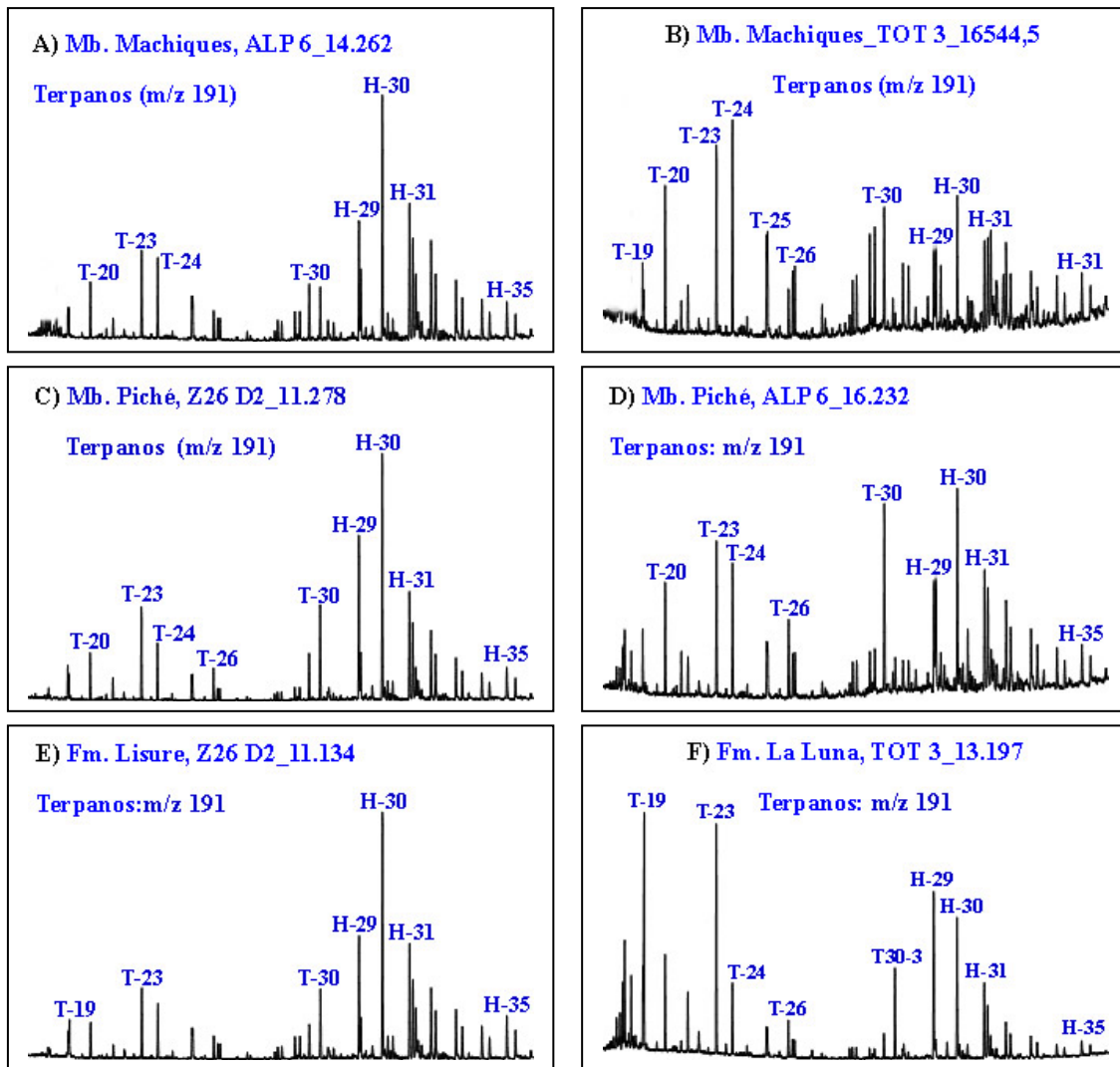


Figura 93. Fragmentogramas de biomarcadores Terpanos Tricíclicos y Terpanos Pentacíclicos u Hopanos. Los terpanos constituyen la clase de biomarcadores más abundante dentro de las muestras estudiadas. Estos a su vez se componen de terpanos tricíclicos (T) y hopanos o terpanos pentacíclicos (H). La proporción de estas geomoléculas indica un predominio de los hopanos (origen bacterial; fragmentogramas A, C, D y E) y variaciones importantes en el aporte de terpanos tricíclicos (biomarcadores “huérfanos), los cuales incluso se encuentran en mayor proporción que los hopanos en las muestras que se corresponden a los fragmentogramas B y F. Una huella diagenética de relevancia es la relación entre las señales correspondientes a los hopanos C_{29} (nor-hopano) y C_{30} (relación C_{29}/C_{30}). La muestra que se corresponde con la base de la Fm. La Luna ($C_{29}/C_{30} = 1,19$) es la única que, de acuerdo a esta relación, no fue afectada por eventos de oxigenación parciales de la columna de agua y que propiciaron que la señal del hopano C_{29} sea de mayor intensidad.

ñ) Norhopano/Hopano (C_{29}/C_{30}): la relación entre el C_{29} Tm 17α - 21β -norhopano y el C_{30} 17α -hopano es un indicador de condiciones anóxicas (relación $H_{29}/H_{30} >$; Peters *et al.*, 2005b). Los valores de esta relación son ligeramente superiores en las muestras que se corresponde con el EOA 1a (valores de 0,84; 0,78; 0,65 y 0,50) con respecto a las muestras que se corresponden con el EOA 1b (0,66; 0,62; 0,52; 0,50 y 0,46) y los valores menores a 1 (Tabla 26) indican que esta

relación ha sido alterada por eventos diagenéticos ligados a la poca profundidad de la columna de agua, como regresiones marinas menores, influjo de agua meteórica y eventos de oxigenación parcial de la columna de agua, ya que el contenido de COT de cada una de las muestras (COT > 3,5) y los valores de la relación entre los homohopanos H_{35}/H_{34} (relación no alterada; huella química primaria), indican condiciones anóxicas. Sin embargo, la muestra de la base de la Formación La Luna (pre-EOA 2) arrojó un valor de 1,19 (Figura 93, fragmentograma 2F), lo cual demuestra que la secuencia bituminosa no fue alterada por regresiones menores y que también los procesos de diagénesis temprana ligados al influjo de agua meteórica no fueron determinantes en la huella química.

Poliprenoide Tetracíclico C_{30} 21R y 21S (m/z 259): la identificación de estos esteroisómeros ha sido ligada a la actividad de algas de agua dulce (agua meteórica; Poinot *et al.*, 1998), por lo que su detección en las muestras estudiadas supone la influencia de aguas meteóricas en el ambiente marino, lo cual indica una estratificación de la columna de agua. Este compuesto fue identificado en cantidades traza en las 10 muestras estudiadas (concentraciones entre 6 y 30 ppm).

Relaciones entre distintas clases de biomarcadores (m/z 191; 217)

El aporte de bacterias, algas procariotas y algas eucariotas como productores primarios de la materia orgánica que compone a un querógeno puede ser comparado mediante las siguientes relaciones:

o) Esteranos/Hopanos: esta relación refleja la contribución de los organismos eucariotas (algas y plantas superiores), representados por los Esteranos, respecto a los procariotas, representados por los hopanos (Tissot y Welte, 1984 y Peters *et al.*, 2005b). Para ello se utiliza la relación correspondiente a los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} $\alpha\alpha\alpha(20S + 20R)$ y $\alpha\beta\beta(20S + 20R)$ y los hopanos de C_{29} a C_{33} , incluyendo los isómeros S y R para los homohopanos C_{31} a C_{33} . Todas las muestras presentan una concentración de Hopanos superior a la de los Esteranos, lo cual indica un predominio de materia orgánica proveniente de bacterias procariotas, representada por los hopanos, sobre la materia orgánica derivada de algas marinas y también el material orgánico de origen terrestre, representada por los esteranos (Tabla 27).

Prof. (pies)	Núcleo	EOA/Nivel	o) Ester/Hop	t) Terp Tri/Hop	u) Terp Tri/Ester	COT (%)	IH	CO ₃ ²⁻ (%)
13187'	TOTUMO-3	pre-2	0,34	0,78	2,27	7,23	425	80,33
11.134'	Z26D-2	1b-Kilian	0,46	0,34	0,74	7,18	559	-
16232'	ALPUF-6	1b-Jacob	0,4	0,58	1,47	5,99	375	47,91
13.852'	TOTUMO-3	1b-Jacob	0,33	0,46	1,4	4,68	721	78,36
11.230'	Z26D-2	1b-Jacob	0,25	0,24	0,99	4,72	487	-
11.278'	Z26D-2	1b-Jacob	0,29	0,31	1,07	13,72	590	-
16.544,5'	ALPUF-6	1a-Selli	0,79	1,11	1,41	3,52	319	31,25
14.262,5'	TOTUMO-3	1a-Selli	0,41	0,4	0,97	6,77	507	77,23
11.609'	Z26D-2	1a-Selli	0,26	0,32	1,25	4,09	490	-
11.632'	Z26D-2	1a-Selli	0,18	0,26	1,49	10,97	395	-
16.612'	ALPUF-6	Pre-1a	0,74	1,23	1,66	3,72	530	6

Tabla 27. Muestras estudiadas mediante Cromatografía de Gas por Espectromería de masa (GCMS). Relaciones entre distintas clases de biomarcadores. Hopanos, Esteranos y Terpanos Tricíclicos. Indicativo de fuente de la materia orgánica.

Cuadro 4
Relaciones entre biomarcadores indicadores de la
fuerza de materia orgánica
Varios (*m/z* 191 y 217): Fuente

- o) Esteranos / Hopanos
p) Hopanos / Terpanos Tricíclicos
q) Terpanos Tricíclicos / Esteranos

p) Terpanos Tricíclicos/Hopanos (parámetro indicador de fuente y madurez): este parámetro es usado en rocas madre para comparar el aporte entre organismos procariontas (algas y/o bacterias procariontas; membranas lipídicas representadas por los terpanos tricíclicos; materia orgánica de origen marino o lacustrino) y diferentes especies de bacterias procariontas (hopanos; Peters *et al.*, 2005b). El valor promedio obtenido indica que el aporte bacteriano (hopanos) es superior en 9 de las 10 muestras (Tabla 27; Figura 93, fragmentogramas 2A, 2C, 2D y 2E), tendencia que no se presenta en la muestra de profundidad 16.544'5" del Miembro Machiques en el núcleo ALPUF-6 (EOA 1a; valor de 1,11; Figura 93, fragmentograma 2B). La muestra perteneciente a la Fm. La Luna también arrojó un valor que indica el predominio de los hopanos sobre los terpanos tricíclicos (valor de 0,78), sin embargo el fragmentograma de esta muestra indica picos de gran intensidad para los terpanos tricíclicos C₁₉ y C₂₃ (Figura 93, fragmentograma

2F). Por otra parte, en el uso de este parámetro como indicador de madurez, los valores de la relación deben aumentar conforme aumenta la madurez térmica de la roca, ya que aumenta la desorción de los terpanos tricíclicos con respecto a los hopanos (López, 2013). Sin embargo, al comparar los valores obtenidos en esta relación y los valores de reflectancia de vitrinita medida, no hay concordancia en la mayoría de las muestras.

q) Terpanos Tricíclicos/Esteranos: la materia orgánica marina proveniente de membranas procariotas está representada por los Terpanos Tricíclicos (indicativos de materia orgánica marina o lacustrina), mientras que la materia orgánica derivada de organismos eucariotas, principalmente algas marinas, o de plantas superiores (en el caso del Esterano C₂₉), está representada por los Esteranos. De acuerdo a estos valores, el predominio de los terpanos tricíclicos sobre los esteranos se obtuvo en 7 de las 10 muestras. La relación es menor a 1 en la muestra del evento Kilian (núcleo Z26D-2), en una muestra del nivel Selli (núcleo TOTUMO-3) y una muestra del nivel Jacob (núcleo Z26D-2), lo que indica fluctuaciones en la fuente de materia orgánica marina durante los EOA 1a y 1b. El predominio de los terpanos tricíclicos es mayor en la muestra de la base de la Fm. La Luna (valor de 2,22), lo cual concuerda con los datos presentados por Pérez Infante *et al.*, (1996), quienes indican que la materia orgánica de la Formación La Luna presenta un alto contenido de terpanos tricíclicos (Tabla 27). De igual forma a lo planteado en la relación anterior, al relacionar los terpanos tricíclicos con otra clase de biomarcadores, se debe tomar en cuenta que los primeros aumentan de concentración conforme aumenta la madurez (López, 2013), lo que puede generar interpretaciones erróneas en cuanto a la proporción entre el aporte de terpanos tricíclicos y esteranos.

Aromáticos

La mayor utilidad que se le da a los biomarcadores aromáticos es la de su uso como indicadores de la madurez térmica. Estos compuestos se originan por la deshidrogenación y posterior aromatización de los esteranos y por la pérdida de la cadena alifática lateral de su estructura durante la catagénesis, o por la alteración diagenética de esteroides insaturados o poli-insaturados. La aromatización de los esteranos incrementa con la madurez térmica y, por lo tanto, son indicadores de ella (Hughes *et al.*, 1995; Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005b; López, 2013).

r) $(C_{21}+C_{22})/MAS$: esta relación (también expresada como $MAS1/[MAS1+MAS2]$) abarca todos los estadios de la ventana de petróleo (la reacción alcanza el equilibrio al completarse en un 100 %; Figura 14) y se basa en la conversión de los esteranos mono-aromáticos C_{27} , C_{28} y C_{29} (MAS 2) en los esteranos mono-aromáticos C_{21} y C_{22} (MAS 1) como consecuencia del craqueo térmico. Los valores obtenidos en las 10 muestras estudiadas (Tabla 28) se ubican entre 0,11 y 1. El primer valor indica el inicio del pico de la ventana de crudo, mientras que el segundo indica que la relación alcanzó el equilibrio, lo que implica una madurez térmica que se corresponde con el fin de la ventana tardía de generación de crudo (generación de gas). Los valores arrojados por las muestras del núcleo Z26D-2 presentan un promedio de 0,18 (valores entre 0,15 y 0,22), al igual que las muestras del núcleo TOTUMO-3 (valores entre 0,14 y 0,26), mientras que las correspondientes al núcleo ALPUF-6 arrojaron un promedio de 0,51 (valores entre 0,23 y 1).

s) $(C_{20}+C_{21})/TAS$: esta relación (también expresada como $TAS1/[TAS1+TAS2]$) abarca todos los estadios de la ventana de petróleo (la reacción alcanza el equilibrio al completarse en un 100 %; Figura 14) y se basa en la conversión de los esteranos tri-aromáticos C_{26} , C_{27} y C_{28} en los esteranos tri-aromáticos C_{20} y C_{21} como consecuencia del craqueo térmico. Los valores obtenidos presentan una gran similitud al agrupar las muestras de acuerdo al núcleo. Las pertenecientes al Z26D-2 arrojaron un valor promedio para esta relación de 0,17 (valores entre 0,15 y 0,22), lo cual las ubica en la ventana temprana de generación. Se observa un comportamiento similar para las muestras del núcleo TOTUMO-3, con un valor promedio de 0,16 (valores entre 0,15 y 0,17). Por el contrario, las muestras del núcleo ALPUF-6 presentan valores mayores para esta relación, con un promedio de 0,55 (valores entre 0,41 y 0,67); ésto indica una alta proporción de formación de los TAS C_{20} y C_{21} a partir de los TAS C_{26} , C_{27} y C_{28} , ubicando a las tres muestras entre el pico y la ventana tardía de generación de crudo (Tabla 28).

t) $TAS/(TAS+MAS)$: esta relación expresa la formación de los esteranos tri-aromáticos (C_{20} , C_{21} , C_{26} , C_{27} , C_{28} y C_{29} ; TAS) a partir de los esteranos mono-aromáticos (C_{21} , C_{22} , C_{27} , C_{28} y C_{29} ; MAS) durante el proceso de maduración del querógeno. Las 10 muestras presentan valores para esta relación que indican una alta conversión de los MAS en TAS (valor mínimo de 0,54 y valor máximo de 0,98). Por lo tanto, al igual que en la relación anterior, la madurez del querógeno

presente en las muestras estudiadas se ubica entre la ventana temprana y el pico de la generación de crudo (Tabla 28).

Prof. (pies)	Núcleo	EOA/ Nivel	r) C ₂₁ +C ₂₂ / MAS	s) C ₂₀ +C ₂₁ / TAS	t) TAS/ MAS+TAS	u) TA ₂₈ / TA ₂₈ +TA ₂₉	T Max °C	% Ro (m)	Bitumen (ppm)	TAI
13187'	Totumo-3	pre-2	0,26	0,17	0,8	0,84	437	1,08	4821	3
11.134'	Z26D-2	1b-Kilian	0,16	0,15	0,79	0,74	419	0,61	1665	3-
16232'	ALPUF-6	1b-Jacob	0,23	0,59	0,71	0,57	435	0,93	19539	3
13.852'	Totumo-3	1b-Jacob	0,14	0,15	0,54	0,57	431	0,68	3310	2/2+
11.230'	Z26D-2	1b-Jacob	0,11	0,15	0,77	0,74	426	0,67	2893	3-
11.278'	Z26D-2	1b-Jacob	0,18	0,19	0,78	0,75	435	0,85	14347	3+
16.544,5'	ALPUF-6	1a-Selli	1	0,41	0,98	0,98	445	1,12	4472	3/3+
14.262,5'	Totumo-3	1a-Selli	0,14	0,17	0,71	0,73	438	1,24	6670	2+/3-
11.609'	Z26D-2	1a-Selli	0,16	0,21	0,71	0,71	441	0,92	3287	3+
11.632'	Z26D-2	1a-Selli	0,18	0,22	0,76	0,76	428	0,98	30472	3+

Tabla 28. Muestras estudiadas mediante Cromatografía de Gas por Espectrometría de masa (GCMS). Relaciones entre biomarcadores mono-aromáticos y tri-aromáticos, indicadores de la madurez térmica del querógeno.

Cuadro 5
Mono y Tri-Aromáticos: madurez

r) $(C_{21} + C_{22})/\Sigma \text{ MAS}$ 1,0 (100 %)

s) $(C_{20} + C_{21})/\Sigma \text{ TAS}$ 1,0 (100 %)

xt) $\text{TAS}/(\text{TAS} + \text{MAS})$

u) $\text{TA}_{28}/(\text{TA}_{28} + \text{MA}_{29})$ 1,0 (100 %)

MAS = Esteranos mono-Aromáticos; C₂₁, C₂₂, C₂₇, C₂₈ y C₂₉

MAS 1 = C₂₁ y C₂₂

MAS 2 = C₂₇, C₂₈ y C₂₉

TAS = Esteranos tri-Aromáticos; C₂₀, C₂₁, C₂₆, C₂₇, C₂₈ y C₂₉

TAS 1 = C₂₀ y C₂₁

TAS 2 = C₂₆, C₂₇, C₂₈ y C₂₉

u) TA₂₈/(TA₂₈+MA₂₉): esta relación comprende toda la ventana de generación (el equilibrio es alcanzado al completarse el 100 % de la reacción; Figura 14) y representa la formación del esterano tri-aromático C₂₈ a partir del esterano mono-aromático C₂₉ como consecuencia del craqueo térmico. La reacción tiene su punto de culminación para un valor de 1 (valor que indica que todos los MAS₂₉ se transformaron en TAS₂₈) pero su alcance dentro de la ventana de petróleo se limita hasta final de la ventana temprana de generación de crudo. Los valores

obtenidos para esta relación en las muestras estudiadas (mínimo de 0,57 y máximo de 0,98) ubica a 8 muestras en el pico de la ventana de generación de crudo (5 de ellas en el inicio del pico y las otras 3 en la etapa final del pico de la generación de crudo), mientras que dos de las cuatro muestras del nivel Jacob (ALPUF-6 16.232'; TOTUMO-3 13.852') se encuentran en la ventana temprana de generación (Tabla 28).

Dinosteranos y Metil-esteranos tri-aromáticos: la contribución de dinoflagelados se puede identificar mediante la determinación de los biomarcadores dinosteranos (dinosteroides tri-aromáticos derivados del 4 α ,23,24-trimetil-5 α -colestano-22E-en-3 β -ol) y metil-esteranos triaromáticos (4-desmetil dinosterano tri-aromático derivados del 4 desmetil 23,24 dimetil-esteroles Rampen *et al.*, 2007). De acuerdo con McKirdy *et al.*, (1994), los biomarcadores dinosteranos y metil-esteranos indican la influencia de aguas meteóricas en el desarrollo de dinoflagelados en ambientes marinos anóxicos. La concentración de los biomarcadores 4 metil C₂₇,C₂₈,C₂₉ (R+S) en las muestras del núcleo ALPUF-6 ronda los 10 ppm. En las muestras del núcleo TOTUMO-3 los valores se ubican entre 12 y 115 ppm, mientras que en las correspondientes al núcleo Z26D-2, las concentraciones se ubican entre 10 y 190 ppm. Por su parte, los dinosteranos se encuentran en bajas concentraciones en las muestras del núcleo ALPUF-6, con un valor máximo de 21 ppm. Estos biomarcadores aumentan de concentración en las muestras del núcleo TOTUMO-3, con un valor máximo de 174 ppm, mientras que los mayores valores se determinaron en las muestras del núcleo Z26D-2, con concentraciones mínimas de 215 ppm y máximas de 513 ppm.

Marcadores aromáticos

Los marcadores aromáticos son hidrocarburos aromáticos cuya estructura no se ha podido relacionar con un precursor biológico específico, sin embargo son de gran utilidad como indicadores del tipo de materia orgánica, las condiciones del ambiente de sedimentación, la litología y la madurez térmica de la roca madre (Hughes *et al.*, 1995; Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005; López, 2013).

v) Dibenzotiofeno / Fenantreno (DBT/F): la molécula Dibenzotiofeno ($m/z = 184$) es común en la fracción de hidrocarburos aromáticos y está constituida por dos anillos de benceno en los

extremos y un tiofeno en el centro, el cual contiene un átomo de azufre (S), por lo que el DBT es un indicador de la disponibilidad de este elemento en el ambiente de sedimentación. Un valor mayor a 1 para esta relación, usando al marcador aromático Fenantreno como normalizador, es indicativo de la incorporación del sulfuro (S^{2-}) a la materia orgánica, lo cual se asocia a ambientes anóxicos-euxínicos (Hughes et al., 1995). Los valores son mayores a 1 en 9 muestras (Tabla 29). El bajo valor de 0,09 obtenido para esta relación en la muestra 16.544,5' del núcleo ALPUF-6 debe estar ligado al mismo evento diagenético que produjo la detección del Gammacerano en altas concentraciones e indicativas de condiciones hipersalinas en dicha muestra. Una regresión marina es la hipótesis más lógica, evento que pudo propiciar un aumento en la evaporación debido a la disminución en el espesor de la columna de agua, aunado a la oxidación del sulfuro (S^{2-}) a sulfato (SO_4^{2-}) y propiciando la precipitación de yeso, considerando que esta muestra pertenece a la parte superior del Miembro Machiques, lo que supuso una mayor susceptibilidad al evento regresivo en comparación con la parte inferior de la sección.

Prof. (pies)	Núcleo	EOA/ Nivel	v) DBT/Fenan
13187'	TOTUMO-3	pre-2	1,16
11.134'	Z26D-2	1b-Kilian	1,21
16232'	ALPUF-6	1b-Jacob	1,49
13.852'	TOTUMO-3	1b-Jacob	1,58
11.230'	Z26 D2	1b-Jacob	1,79
11.278'	Z26 D2	1b-Jacob	2,09
16.544,5'	ALPUF-6	1a-Selli	0,09
14.262,5'	TOTUMO-3	1a-Selli	1,35
11.609'	Z26D-2	1a-Selli	2,63
11.632'	Z26D-2	1a-Selli	2,09

Tabla 29. Muestras estudiadas mediante Cromatografía de Gas por Espectrometría de masa (GCMS). Marcador aromático Dibenzotiofeno. Indicador de las condiciones del ambiente de sedimentación.

Cuadro 6
Marcador Aromático

v) DBT / Fen = Dibenzotiofeno / Fenantreno

Por otra parte, de acuerdo a los valores obtenidos en la relación DBT/P en las 10 muestras estudiadas, se concluye que el azufre (S) está asociado a la materia orgánica (en distintas concentraciones) no sólo en las muestras con un predominio en el contenido de carbonato, sino también en las de litología lutítica y con mayor contenido de pirita. Ejemplo de esto es la muestra

16.232' del núcleo ALPUF-6, con un contenido de carbonato de 47,91 % y un valor de 1,49 para la relación DBT/P. La muestra que se corresponde con el nivel Kilian (profundidad de 11.134' en el núcleo Z26D-2; base de la Formación Lisure) pertenece a un intervalo lutítico y con el mayor contenido de pirita dentro de los distintos intervalos de roca estudiados. El valor de la relación DBT/P (1,21) en esta muestra indica que la concentración del sulfuro (S^{2-}) excedió la disponibilidad de Fe^{2+} . La precipitación de pirita implica un menor gasto energético que la incorporación del sulfuro al material orgánico (Tribovillard *et al.*, 2006; Jenkyns *et al.*, 2007), pero la ausencia o bajas concentraciones de hierro reactivo (Fe_{react}) en el ambiente anóxico en un intervalo de tiempo dado propicia la asociación de este anión a la materia orgánica, proceso denominado “vulcanización” (Mongenont *et al.*, 1996).

La vulcanización, de acuerdo a los valores de la relación DBT/P en las 10 muestras estudiadas, pudo ocurrir incluso en la presencia de grandes cantidades de hierro reactivo, de acuerdo al alto contenido de pirita determinada en el estudio petrográfico en dichas muestras, lo que sugiere que los intensos procesos de reducción de sulfato liberaron grandes cantidades de H_2S/HS^- (Vandenbroucke y Largeau, 2007), propiciando la incorporación del sulfuro a la materia orgánica. Esto indica que en un intervalo de tiempo dado, la concentración de azufre reducido superó a la disponibilidad de hierro reactivo, según Vandenbroucke y Largeau,(2007), mientras que durante los estados transitorios ferruginosos se propició la incorporación del Fe^{2+} a la estructura de la dolomita para generar la dolomita ferrosa, fase mineral identificada por Difracción de Rayos X.

El alto contenido de azufre, de acuerdo al valor de la relación DBT/P, puede ser la causa de las concentraciones de bitumen “buenas”, “muy buenas” y “excelentes” (ppm; Extracción Soxhlet) obtenidas en muestras que presentan un valor bajo de T_{max} o % Ro, ya que a medida que el contenido de azufre aumenta en el querógeno, el proceso de generación ocurre a menores temperaturas (Hunt, 1995). Este es el caso de la muestra 11.632' del Miembro Machiques correspondiente al núcleo Z26D-2 ($T_{Max} = 428$ °C y % Ro = 0,98; DBT/P = 2,09), la cual arrojó una concentración de bitumen de 30.472 ppm; la muestra 11.230' correspondiente al Miembro Piché en ese mismo núcleo ($T_{Max} = 426$ °C y % Ro = 0,67; DBT/P = 1,79), la cual arrojó una concentración de bitumen de 2.893 ppm; o la muestra 11.134' correspondiente al Miembro Piché

en ese mismo núcleo ($T_{Max} = 419 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\% \text{ Ro} = 0,61$; $\text{DBT/P} = 1,21$), la cual arrojó una concentración de bitumen de 1.665 ppm.

Las ecuaciones a partir de las cuales se calcularon los valores de todas las relaciones entre biomarcadores presentados en este trabajo, son presentadas en las tablas 30 y 31.

a) $\%C_{27} \alpha\beta\beta S$ (218)	$100 \cdot C_{27}ABBS / (C_{27}ABBS + C_{28}ABBS + C_{29}ABBS)$
b) $\%C_{28} \alpha\beta\beta S$ (218)	$100 \cdot C_{28}ABBS / (C_{27}ABBS + C_{28}ABBS + C_{29}ABBS)$
c) $\%C_{29} \alpha\beta\beta S$ (218)	$100 \cdot C_{29}ABBS / (C_{27}ABBS + C_{28}ABBS + C_{29}ABBS)$
d) $C_{30} \alpha\beta\beta S$ Índice Esterano (218)	$100 \cdot (C_{30}ABBS) / (C_{27}ABBS + C_{28}ABBS + C_{29}ABBS + C_{30}ABBS)$
e) $C_{30} S+R$ Índice Esterano (218)	$100 \cdot (C_{30}ABBR + C_{30}ABBS) / (C_{27}ABBR + C_{27}ABBS + C_{28}ABBR + C_{28}ABBS + C_{29}ABBR + C_{29}ABBS + C_{30}ABBR + C_{30}ABBS)$
f) $S/(S+R)$ Esterano $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ (217)	$C_{29}S / (C_{29}S + C_{29}R)$
g) $\beta\beta S / (\beta\beta S + \alpha\alpha R)$ C_{29} (217)	$(C_{29}BBS + C_{29}BBS) / (C_{29}R + C_{29}BBS + C_{29}BBS + C_{29}R)$
h) Diaster/Eter (C_{27}) (217)	$(DIA_{27}S + DIA_{27}R) / (C_{27}S + C_{27}R)$
ii) Gammacerano/Hopano	$GAM / (GAM + H_{30}) \cdot 100$
j) H_{35}/H_{34} Homohopano	$(H_{35}R + H_{35}S) / (H_{34}R + H_{34}S)$
k) Hopano 31R/Hopano	$H_{31}R / H_{30}$
l) C_{26}/C_{25} Terpanos Tricíclicos	$(TR_{26}A + TR_{26}B) / (TR_{25}A + TR_{25}B)$
m) Índice 2 Metil-Hopano	$C_{31} - 2\alpha\text{-metilhopano} / (2\alpha\text{-metilhopano } C_{31} + \text{Hopano } C_{30}) \cdot 100$
n) Índice 3 Metil-Hopano	$C_{31} 3\beta\text{-metilhopano} / (3\beta\text{-metilhopano } C_{31} + \text{Hopano } C_{30}) \cdot 100$
ñ) Norhopano/Hopano	H_{29} / H_{30}
o) Esteranos/Hopanos	$(DIA_{27}S + DIA_{27}R + DIA_{28}SA + DIA_{28}SB + DIA_{28}RA + DIA_{28}RB + C_{27}S + BB_D_{29}S + C_{27}BBS + C_{27}R + DIA_{29}R + C_{28}S + C_{28}BBR + C_{28}BBS + C_{28}R + C_{29}S + C_{29}BBR + C_{29}BBS + C_{29}R) / (TS + TM + H_{28} + H_{29} + C_{29}TS + DH_{30} + H_{30} + H_{31}R + H_{31}S + H_{32}R + H_{32}S + H_{33}R + H_{33}S + H_{34}R + H_{34}S + H_{35}R + H_{35}S)$
p) Terpanos Tricíclicos/Hopanos	$(TR_{19} + TR_{20} + TR_{21} + TR_{22} + TR_{23} + TR_{24} + TR_{25}A + TR_{25}B + TR_{26}A + TR_{26}B + TR_{28}A + TR_{28}B + TR_{29}A + TR_{29}B + TR_{30}A + TR_{30}B) / (TS + TM + H_{28} + H_{29} + C_{29}TS + DH_{30} + H_{30} + H_{31}R + H_{31}S + H_{32}R + H_{32}S + H_{33}R + H_{33}S + H_{34}R + H_{34}S + H_{35}R + H_{35}S)$
q) Terpanos Tricíclicos/Esteranos	$(TR_{19} + TR_{20} + TR_{21} + TR_{22} + TR_{23} + TR_{24} + TR_{25}A + TR_{25}B + TR_{26}A + TR_{26}B + TR_{28}A + TR_{28}B + TR_{29}A + TR_{29}B + TR_{30}A + TR_{30}B) / (DIA_{27}S + DIA_{27}R + DIA_{28}SA + DIA_{28}SB + DIA_{28}RA + DIA_{28}RB + C_{27}S + BB_D_{29}S + C_{27}BBS + C_{27}R + DIA_{29}R + C_{28}S + C_{28}BBR + C_{28}BBS + C_{28}R + C_{29}S + C_{29}BBR + C_{29}BBS + C_{29}R)$

Tabla 30. Ecuaciones correspondientes a las relaciones de biomarcadores que involucran a los Esteranos y Terpanos. Ecuaciones proporcionadas por Laboratorios Weatherford.

r) $(C_{20} + C_{21}) / \Sigma \text{ TAS}$	$(231A_{20} + 231B_{21}) / (231A_{20} + 231B_{21} + 231C_{26} + 231D_{26} + 231E_{28} + 231F_{27} + 231G_{28} + C_{29}TA_{3})$
s) $(C_{21} + C_{22}) / \Sigma \text{ MAS}$	$(S_{253}A + S_{253}B) / (S_{253}A + S_{253}B + S_{253}C + S_{253}D + S_{253}E + S_{253}F + S_{253}G + S_{253}H + S_{253}I + S_{253}J + S_{253}K + S_{253}L + S_{253}M + S_{253}N + S_{253}O)$
t) $\text{TAS} / (\text{MAS} + \text{TAS})$	$(231A_{20} + 231B_{21} + 231C_{26} + 231D_{26} + 231E_{28} + 231F_{27} + 231G_{28} + C_{29}TA_{3}) / ((231A_{20} + 231B_{21} + 231C_{26} + 231D_{26} + 231E_{28} + 231F_{27} + 231G_{28} + C_{29}TA_{3}) + (S_{253}A + S_{253}B + S_{253}C + S_{253}D + S_{253}E + S_{253}F + S_{253}G + S_{253}H + S_{253}I + S_{253}J + S_{253}K + S_{253}L + S_{253}M + S_{253}N + S_{253}O))$
u) $TA_{28} / (TA_{28} + MA_{29})$	$(231E_{28} + 231G_{28}) / (231E_{28} + 231G_{28} + S_{253}K + S_{253}L + S_{253}N + S_{253}O)$
v) $\text{DBT} / \text{Fenantreno}$	$(\text{DBT}) / (\text{PHEN})$

Tabla 31. Ecuaciones correspondientes a las relaciones de biomarcadores que involucran a los biomarcadores mono- y tri-Aromáticos y marcadores aromáticos. Ecuaciones proporcionadas por Laboratorios Weatherford.

Biomarcadores. Discusión

El estudio de biomarcadores se realizó en 10 muestras con un alto contenido de COT (valor máximo de 13,72 % y valor mínimo de 3,52 %), por lo tanto los valores obtenidos en las relaciones de biomarcadores se corresponden con intervalos de roca sedimentados bajo condiciones anóxicas-euxínicas, de acuerdo a los valores de las relaciones Hopano C₃₅/HopanoC₃₄ y DBT/Fenantreno, y un predominio de la actividad de productores primarios procariotas sobre los eucariotas, de acuerdo a las relaciones Esteranos/Hopanos y Esteranos/Terpanos Tricíclicos. Algunas estas relaciones indicadoras de las condiciones redox pueden ser alteradas por eventos diagnéticos, dependiendo de la profundidad de la columna de agua, de la influencia de la acción de aguas meteóricas o de eventos de oxigenación parcial o total durante la diagénesis temprana, como es el caso de la relaciones Norhopano/Hopano (H₂₉/H₃₀) o el Índice Gammacenaro. Ésta última puede arrojar información sobre las variaciones en la salinidad en ambientes anóxicos con una columna de agua estratificada y su valor va a depender de la ubicación de la muestra (parte inferior, media o superior) dentro del intervalo de roca en estudio.

Los altos valores de Índice de Hidrógeno (IH) y su relación con el aumento en el porcentaje de COT indica un predominio de materia orgánica marina (querógeno Tipo II) durante los intervalos de tiempo de máxima expansión de la zona de mínimo oxígeno. Algunos valores son tan elevados que incluso deben ser clasificados como querógeno Tipo I (IH > 600), de acuerdo a los rangos propuestos por Peters *et al.*,(2005a). Este es el caso de la muestra 13.852' del núcleo TOTUMO-3 (EOA 1b), con un IH de 721 y un predominio de materia orgánica bacteriana, de acuerdo a las relaciones Esteranos/Hopanos y Terpanos Tricíclicos/Hopanos. El predominio del origen marino del querógeno en las muestras estudiadas se ha constatado con las relaciones C₂₆/C₂₅ Terpanos Tricíclicos y C₃₁R/C₃₀ Hopanos, por lo que el aumento en los valores del IH hasta valores superiores a 600 se debe a los procesos de remineralización de la materia orgánica dentro de la zona fótica, tanto en el ambiente óxico como en el ambiente anóxico, y al predominio de la productividad primaria de bacterias y otros organismos procariotas, en el caso de los terpanos tricíclicos

La influencia del influjo de agua dulce en la estratificación de la columna de agua, en el desarrollo del quimiocline y en el aumento y diversificación de los procesos de productividad primaria en las aguas marinas superficiales se comprobó mediante la determinación de los biomarcadores Gammacerano (estratificación y desarrollo de un quimiocline), el Poliprenoide Tetracíclico (influjo de agua fresca), los metil-Esteranos y Dinosteranos (aporte de dinoflagelados; algas marinas asociadas a eventos de influjo de agua dulce). El predominio de los organismos procariotas sobre las algas eucariotas durante condiciones anóxicas-euxínicas se constató mediante el mayor contenido de Hopanos (bacterias) y Terpanos Tricíclicos (algas y/o bacterias procariotas) en comparación con los Esteranos (eucariotas). Resalta el alto aporte de cianobacterias fijadoras de N_2 , de acuerdo a los valores obtenidos en el Índice 2-metilhopano, e igualmente la alta proporción del Esterano C_{28} , cuya producción es asociada, de acuerdo a Kidder y Worsley (2010), a la biocaptación de N en forma de NH_4^+ durante estados transitorios de anoxia no sulfídica o anoxia ferruginosa. Por su parte, la incorporación, en distintas concentraciones, del sulfuro (S^{2-}) en la materia orgánica, de acuerdo a los valores de la relación DBT/P, indica que la sulfato-reducción fue un proceso predominante e indicativo de condiciones de anoxia-euxinia. Igualmente, la determinación del biomarcador 3-metilhopano indica la generación de metano (CH_4) por parte de bacterias metanogénicas, como consecuencia del agotamiento del SO_4^{2-} debido a los intensos procesos de sulfato-reducción.

El predominio de la materia orgánica de origen marino se ve reflejado en las relaciones Índice Esterano C_{30} ($\alpha\beta\beta S$ y S+R) y la proporción (%) de esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , lo cual corrobora los datos correspondientes al IH en cada una de las muestras (valores entre 319 y 721; querógeno Tipo II). El aumento en el aporte de materia orgánica terrestre debe reflejarse en las muestras estudiadas por pirólisis Rock-Eval 6 a medida que disminuye el valor del IH.

Con respecto a las relaciones de biomarcadores que indican la madurez térmica del querógeno, las relaciones de biomarcadores tri-aromáticos ($[C_{20} + C_{21}]/TAS$), mono-aromáticos ($[C_{21} + C_{22}]/MAS$) y mono-aromáticos y tri-aromáticos ($TA28/[TA28 + MA29]$), indican que la madurez de las 10 muestras se ubica entre la ventana temprana y el pico de generación de crudo.

CAPÍTULO 10

MODELOS DE SEDIMENTACIÓN DE LOS EOAs 1A y 1B EN EL GRUPO COGOLLO

Toda la discusión que engloba las diversas variables geológicas, biogeoquímicas, paleogeográficas, paleo-climáticas y paleo-oceanográficas, convergen dentro del modelo considerado en este trabajo sobre la generación y sostenimiento de la anoxia y la sedimentación de las rocas que se corresponden con los EOAs 1a y 1b en la cuenca de Maracaibo. Este modelo se basa tanto en el análisis del conjunto de evidencias sedimentológicas, estratigráficas y geoquímicas presentadas en este trabajo como en la comparación con respecto a los diversos modelos disponibles en la bibliografía consultada.

El inicio de la sedimentación de los distintos niveles de roca con alto contenido de COT en la plataforma somera del Grupo Cogollo y que generó la transición de ambientes oligotróficos y oxigenados a condiciones eutróficas y anóxicas, ocurrió como consecuencia de sucesivos eventos transgresivos que generaron un mar epicontinental (Figura 94), mecanismo que produjo un aumento en la tasa de soterramiento de carbono orgánico en los ambientes de plataforma somera y que actuó como una gran trampa de nutrientes provenientes de las áreas transicionales y continentales. A su vez, cada uno de los intervalos de roca ricos en materia orgánica dentro del Grupo Cogollo representa una sección condensada y su sedimentación estuvo ligada directamente a eventos transgresivos rápidos que ocurrieron como consecuencia de la expansión térmica de los océanos debido a los emplazamientos de LIPs y al aumento en la tasa de producción de corteza oceánica. Estas transgresiones propiciaron un espesor adecuado de la columna de agua, necesario para que la materia orgánica producida en las capas de aguas oxigenadas fuera degradada por procesos de respiración biológica y por oxidación química en las aguas intermedias, agotando paulatinamente tanto el O_2 como el resto de los agentes oxidantes mediante la degradación aneróbica de la materia orgánica y conllevando a la formación inicial del redoxclino (interfase óxica-anóxica) y posteriormente del quimiocline (interfase O_2 - H_2S). Ésto conllevó a la generación de anoxia-euxinia en la parte inferior de la columna de agua y en la interfase agua-sedimento dentro de la zona fótica (Figura 95), condición que paulatinamente se expandió verticalmente hacia las capas más someras de agua debido a la expansión de la zona de mínimo oxígeno como consecuencia de los intensos procesos de sulfato-reducción y metanogénesis.

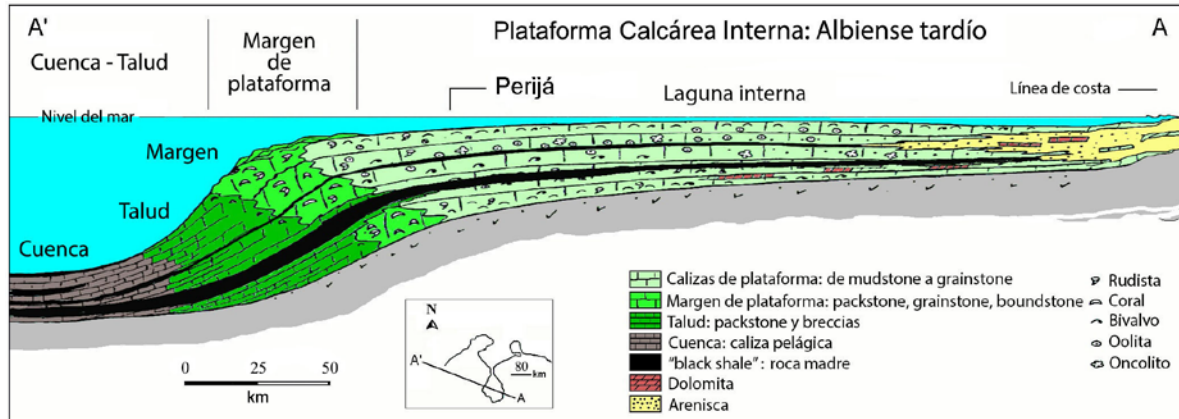


Figura 94. Esquema idealizado que representa la presencia de lutitas negras ("black shales") dentro de la plataforma somera del Grupo Cogollo. Estas rocas ricas en materia orgánica son infrayacidas y suprayacidas por calizas de plataforma con variedades en su textura depositacional. La gran extensión lateral de todas las facies es típico de una sedimentación en ambientes de mares epicontinentales muy someros y desarrollados como consecuencia de transgresiones marinas eustáticas.

La sincronía de estos episodios transgresivos con los eventos de magmatismo ligados a las mesetas oceánicas de Ontong Java en el caso del EOA 1a y Kerguelen, en el caso del EOA 1b, propiciaron una desaceleración de la circulación oceánica debido al aumento de la temperatura por el clima "Greenhouse" extremo o "Hothouse" y a la naturaleza estancada de los mares epicontinentales, mecanismo que redujo paulatinamente el intercambio de O_2 entre la atmósfera y los océanos y que a su vez redujo la solubilidad del O_2 en el ambiente marino. Las condiciones climáticas húmedas características del Aptiense y Albiense Temprano, con altas concentraciones de CO_2 tanto en la atmósfera como en los océanos, propiciaron la intensificación del ciclo hidrológico y de los eventos de meteorización continental, lo cual resultó en un gran influjo de aguas meteóricas ricas en nutrientes (Figura 95), generando la eutrofización de los ambientes marinos, el aumento de la productividad primaria en las aguas superficiales y la generación de un ambiente anóxico-euxínico dentro de la zona fótica.

En este trabajo se excluye la influencia de las corrientes de surgencia en la generación de la anoxia en los ambientes de plataforma somera en el Aptiense y Albiense durante la sedimentación del Grupo Cogollo, ya que este mecanismo requiere de una circulación termohalina muy activa, con el desplazamiento de masas de agua frías y ricas en nutrientes desde profundidades superiores a los 500 m hacia los ambientes neríticos. La naturaleza del mar

epicontinental juvenil que se desarrolló como consecuencia de la apertura iniciada entre Suramérica y el sur de África en ~ 134 Ma, estuvo caracterizada por ambientes muy someros y con muy baja circulación (modo “Halino”), situación que contrasta con la influencia de las corrientes de Surgencia en la mezcla vertical de las aguas. La exclusión de las corrientes de surgencia como fuente de nutrientes hacia ambientes de plataforma somera ha sido una idea

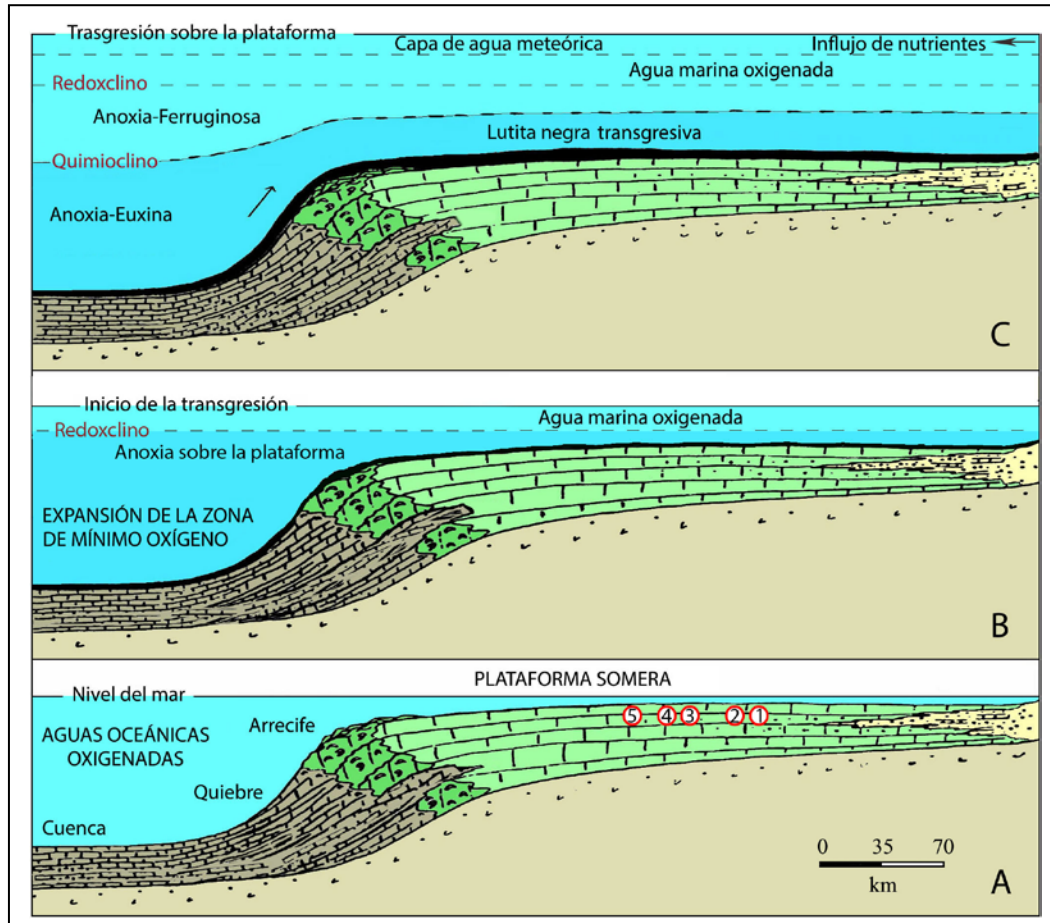


Figura 95. Modelo sedimentológico con implicaciones geoquímicas que ejemplifica la formación de calizas y lutitas bituminosas durante el Aptiense Albiense Temprano en la plataforma somera del Grupo Cogollo de la cuenca de Maracaibo. (A) Aguas oceánicas oxigenadas en toda la columna; (B) Inicio de la transgresión marina eustática así como de la expansión de la zona de mínimo oxígeno y generación de condiciones anóxicas en la plataforma somera (laguna interna), con condiciones “buenas” para la preservación de la materia orgánica y con el desarrollo del redoxclino y el inicio de la sedimentación dentro de la zona fótica de lutitas negras transgresivas; (C) Estratificación de la columna de agua en base a la oxidación y al influjo de agua meteórica; desarrollo de condiciones anóxicas-euxínicas en el fondo, con condiciones “excelentes” para la preservación de la materia orgánica, el desarrollo de condiciones de anoxia ferruginosa en las aguas intermedias; aguas marinas oxigenadas y aguas meteóricas o aguas frescas en el tope de la columna; sedimentación de lutitas negras en ambientes someros debido al desarrollo de condiciones anóxicas dentro de la zona fótica, con un predominio de la productividad primaria bacteriana (organismos procariontes) sobre la productividad primaria derivada de la actividad de organismos eucariotas (principalmente algas marinas). La sedimentación de las lutitas y calizas bituminosas consistió en una alternancia entre condiciones anóxicas (Estadio B) y condiciones anóxicas-euxínicas (estadio C) Ubicación de los pozos en estudio: 1) SOL-6; 2) UD-171; 3) TOTUMO-3; 4) ALPUF-6; 5) Z26D-2.

explorada previamente por Jenkyns (1980), van Cappellen e Ingall (1994); Erbacher *et al.*, (1996); Pancost *et al.*, (2004); Handoh y Lenton (2003); Bjerrum *et al.*, (2006); Slomp y Van Cappellen (2007); Meyer y Kump (2008); Meyers *et al.*, (2009) y Tsandev y Slomp (2009). De acuerdo con James (2000), no es lógico estimar a las corrientes de surgencia como el principal mecanismo responsable del suministro de nutrientes durante la sedimentación de la Formación La Luna, debido a su gran extensión dentro de la cuenca de Maracaibo, por lo que es más lógico estimar un aumento en el influjo de nutrientes como consecuencia de una transgresión marina, aunado a una baja circulación.

La sedimentación anóxica del Miembro Machiques (EOA 1a), parte superior del Miembro Piché (sub-nivel 1 del EOA 1b) y parte inferior de la Formación Lisure (sub-niveles 2 y 3 del EOA 1b), son niveles bituminosos que presentan una extensión que abarca al menos todo el oeste y centro de la cuenca (Figura 96). El mismo modelo de sedimentación en ambientes someros se puede aplicar para al menos los primeros 50' (15,3 m) de La Formación La Luna, sección de roca bituminosa previa al inicio del EOA 2 del Cenomaniense-Turonense. La influencia de las corrientes de surgencia en la sedimentación de la Formación La Luna pudieron representar un fuente importante de nutrientes una vez que la transgresión, iniciada en el Cenomaniense, generó una profundización del ambiente que hizo que éste pasara de nerítico a batial.

Las condiciones de anoxia sostenida durante la sedimentación de estas secciones de rocas con alto contenido de COT y de espesor anómalo, se lograron mediante la conjunción de la desaceleración de la circulación oceánica, no sólo debido al modo climático “Hothouse”, sino también por la estratificación de la columna de agua (influjo de agua dulce) como consecuencia de la intensificación del ciclo hidrológico. Esto supuso tanto un alto influjo de nutrientes que activaron la productividad primaria en las aguas superficiales, como un aumento tanto en la demanda natural de O₂ como en la concentración de fósforo soluble reciclado de la materia orgánica particulada y de los oxi-hidróxidos de Fe-Mn a medida que las condiciones sub-óxicas evolucionaron a condiciones anóxicas y anóxicas-euxínicas. A su vez, la expansión de la zona de mínimo oxígeno hacia profundidades neríticas permitió el desarrollo de un ambiente anóxico dentro de la zona fótica, lo que propició un aumento en la actividad de bacterial y en el

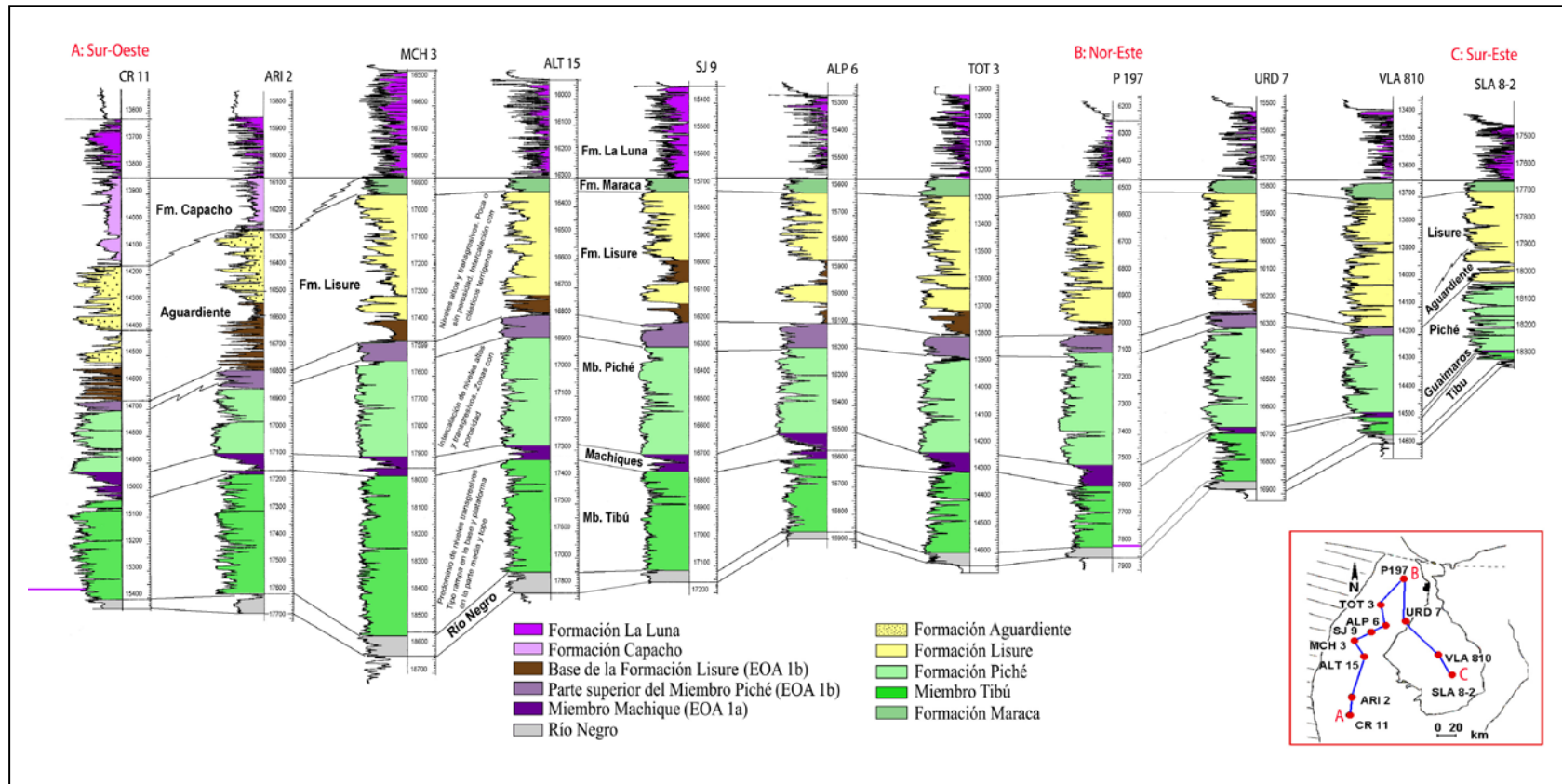


Figura 96. Correlación de pozos ubicados en distintas áreas dentro de la cuenca de Maracaibo, a partir de sus respectivos registros de Rayos Gamma. La amplia extensión lateral regional de los intervalos de roca con alto contenido de COT y que se corresponden con los EOAs 1a y 1b, dentro del Grupo Cogollo, obedeció a la sedimentación en un ambiente somero dentro de un mar epicontinental. El mismo escenario se propone al menos para el inicio de la sedimentación de la Formación La Luna, la cual suprayace a la sedimentación somera de la Formación Maraca y separadas por una discordancia regional (Parnaud *et al.*, 1995) debido a una regresión marina que expuso el tope de esta última.

predominio de la productividad primaria por parte de bacterias procariotas sobre algas eucariotas en ambientes de aguas superficiales estratificadas.

La intensa actividad bacteriana y los procesos de remineralización de la materia orgánica que involucraron al ciclo del P y N propiciaron un “feedback” positivo en el sostenimiento de la anoxia, la producción de materia orgánica enriquecida en lípidos y una relación proporcional entre el aumento en el contenido de COT (materia orgánica preservada) y el aumento en los valores de Índice de Hidrógeno durante condiciones anóxicas y anóxicas-euxínicas, de acuerdo a lo expuesto por Kuypers *et al.*, (2004b) y Meyers (2014), así como las condiciones propicias de pH y alcalinidad para la generación de diversos procesos de mineralización autigénica (sinegética y durante la diagénesis temprana) que involucraron la precipitación de calcita, dolomita, dolomita ferrosa, fluorapatito y pirita. Las fluctuaciones en las condiciones redox pudieron conllevar al desarrollo de condiciones anóxicas-ferruginosas transitorias, momento en que el aumento en la concentración de Fe^{2+} como consecuencia de una disminución en la tasa de precipitación de la pirita, pudo propiciar la incorporación de este catión en la estructura de la dolomita (dolomita férrosa). Las condiciones anóxicas-ferruginosas como característica de los EOAs del Cretácico medio y su relación con los ciclos del Fe y P es una idea que ha sido explorada por Poulton *et al.*, (2015), para el EOA 2 (cuenca Tarfaya, Marruecos) y por März *et al.*, (2008), para el EOA 3 (“Demerara Rise”, Surinam).

Las variaciones en los contenidos (%) de $CaCO_3$ y COT dentro de los intervalos de roca en estudio en latitudes tropicales y que se corresponden con los EOAs 1a y 1b, dependieron de: (a) las variables controladas por los ciclos orbitales, principalmente los ciclos de excentricidad y precesión (Oglesby y Park, 1989; de Boer y Smith., 1994; Fischer *et al.*, 2004; Giorgioni *et al.*, 2015); (b) la alternancia de climas cálidos-húmedos, con predominio de lutitas con alto contenido de COT, debido al ciclo hidrológico intensificado y al influjo de nutrientes, sedimentos silicilásticos y la desaceleración de la circulación termohalina; y climas cálidos-secos con predominio de calizas con menor contenido de COT; (c) las variables locales como la profundidad, tipo de ambiente sedimentario y ubicación paleo-geográfica de la cuenca (paleo-latitud y paleo-longitud; Hofmann y Wagner, 2011; Wagner *et al.*, 2013; Giorgioni *et al.*, 2015).

EOA 1a. Miembro Machiques

Durante el Aptiense Temprano (~ 120 Ma; EOA 1a), el margen pasivo en el borde noroeste de la placa Suramericana estaba ubicado en el océano paleo-Caribe Ecuatorial, a latitudes tropicales de ~ 7° N (Figura 97). Por lo tanto, la sedimentación anóxica en la cuenca de Maracaibo correspondiente a los EOAs 1a y 1b, se caracterizó por fuertes contrastes en las condiciones de sedimentación, debido a una alternancia de ciclos húmedos (característicos de regiones tropicales) y ciclos secos (característicos de regiones subtropicales) en regiones de latitudes tropicales, pero muy cerca del límite con las latitudes sub-tropicales (10°N), y pertenecientes a la zona de alto contraste de sedimentación propuesta por Wagner *et al.*, (2013) (Figura 97), de acuerdo a la ubicación de la zona de convergencia intertropical durante el Cretácico medio propuesta por Hofmann y Wagner (2011), y Wagner *et al.*, (2013), ligeramente al sur del Ecuador geográfico. La conjunción de un ambiente de mar epírico muy somero bajo condiciones climáticas muy alternantes y ligadas a la superimposición de fenómenos climáticos que obedecían al clima “Hothouse”, aunado a la posible influencia de las alternancia de los ciclos de precesión y excentricidad, fueron los factores que gobernaron la sedimentación del Miembro Machiques en la cuenca de Maracaibo, compuesto por una sedimentación con una alta variabilidad tanto en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT como en la calidad de la materia orgánica, lo cual se tradujo en la sedimentación de lutitas, lutitas calcáreas, calizas argiláceas y calizas (Figura 98). Sin embargo, la influencia de los ciclos de Milankovitch debe ser corroborada por estudios de alta resolución y que abarquen un muestreo sistemático de los intervalos de roca en estudio.

Los resultados obtenidos a partir del estudio de las muestras correspondientes al Miembro Machiques en los núcleos TOTUMO-3 y ALPUF-6, indican una alta variabilidad en los contenidos (%) de CO_3^{2-} y COT, así como una relación entre la disminución del contenido (%) de CO_3^{2-} y el aumento en el contenido de (%) COT en la mayoría de las muestras analizadas. Igualmente una alta variabilidad, de acuerdo al estudio petrográfico, en la identificación de framboides de pirita, características que indican variaciones significativas en las condiciones redox del ambiente de sedimentación. También se determinó una tendencia clara entre mayores valores de IH a medida que aumenta el contenido (%) de COT en la mayoría de las muestras analizadas. El efecto de dilución o, lo que es lo mismo, la disminución en el contenido de

carbonato a expensas del aumento tanto del contenido de sedimentos siliciclásticos como de COT, es mayor en las muestras del núcleo ALPUF-6 (contenidos promedio de CO_3^{2-} de 47,26 % y COT de 2,29 %) con respecto a las muestras del núcleo TOTUMO-3 (contenidos promedio de CO_3^{2-} de 63,35 % y COT de 1,66 %). Por su parte, los valores de IH son en promedio muy altos (promedio de 399 y 301 en las muestras de los núcleos TOTUMO-3 y ALPUF-6, respectivamente; querógeno Tipo II), y la tendencia a que este parámetro presente sus mayores

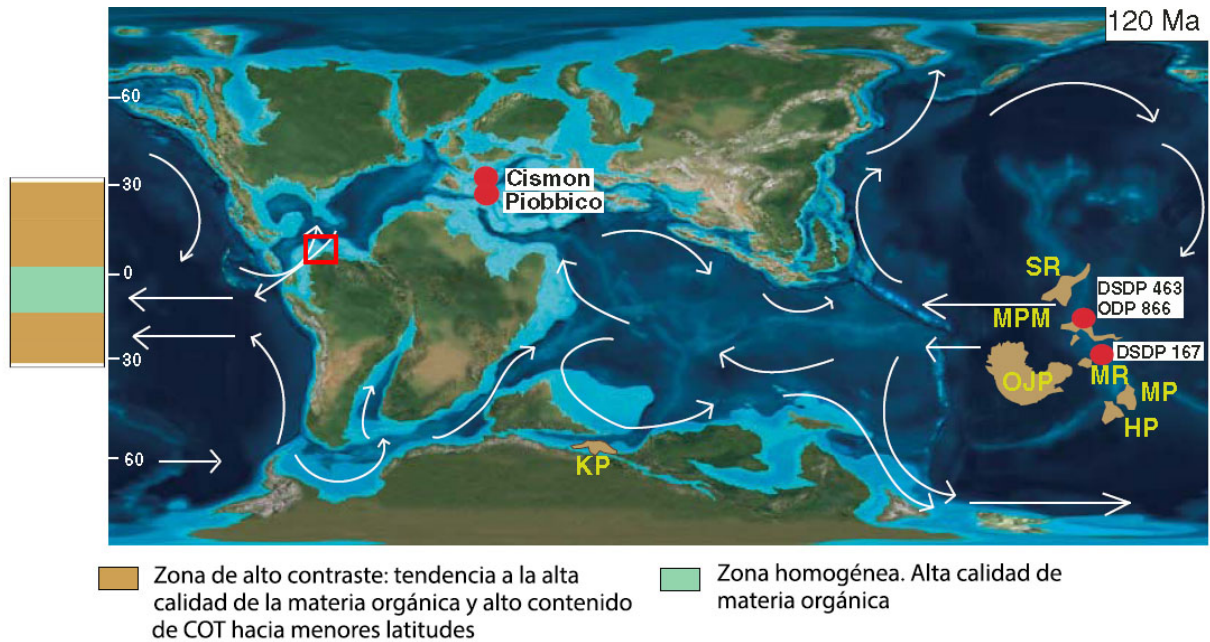


Figura 97. Paleo-latitud del margen pasivo del norte de Suramérica (recuadro rojo) durante la sedimentación del EOA 1a del Aptiense temprano (~ 120 Ma). También se muestran en puntos rojos la ubicación de otras localidades geográficas, para el momento de la sedimentación, donde se ha estudiado dicho EOA (secciones Cismon y Piobbico ubicadas en el norte de Italia; el sitio 866 del ODP y los sitios 463 y 167 del DSDP en el océano Pacífico). La paleo-latitud del margen pasivo del norte de Venezuela se encontraba, dentro del esquema de zonación latitudinal, en la zona de alto contraste, condición que determinó, junto a la profundidad somera y a la conjugación de variables paleo-climáticas y orbitales, las grandes fluctuaciones en las muestras estudiadas y correspondientes al Miembro Machiques (EOA 1a) tanto en los contenidos (%) de COT y CO_3^{2-} , como en la calidad de la materia orgánica (IH), de acuerdo a los valores del Índice de Hidrógeno. SR (Alto de Shatsky); MPM (Montañas del Pacífico Medio); OJP (Meseta Ontong-Java); MP (Meseta Manihiki); MR (Alto de Magellan); HP (Meseta Hikuranyi); KP (Meseta Kerguelen). Mapa paleo-geográfico modificado de Erba *et al.*, (2015). Esquema de zonación latitudinal modificado de Wagner *et al.*, (2013).

valores en las muestras con mayor contenido (%) de COT indica que los eventos de meteorización continental tuvieron una gran influencia en el aporte de sedimentos siliciclásticos y de nutrientes, más no así en el aporte de materia orgánica de origen terrestre, ya que los elevados

valores del IH indican una alta productividad en el ambiente marino. El predominio de la sedimentación carbonática sobre la siliciclástica en las muestras del núcleo TOTUMO-3 es una tendencia inversa a la obtenida en las muestras del núcleo ALPUF-6, lo que evidencia las importantes variaciones en las condiciones de sedimentación dentro de la cuenca.

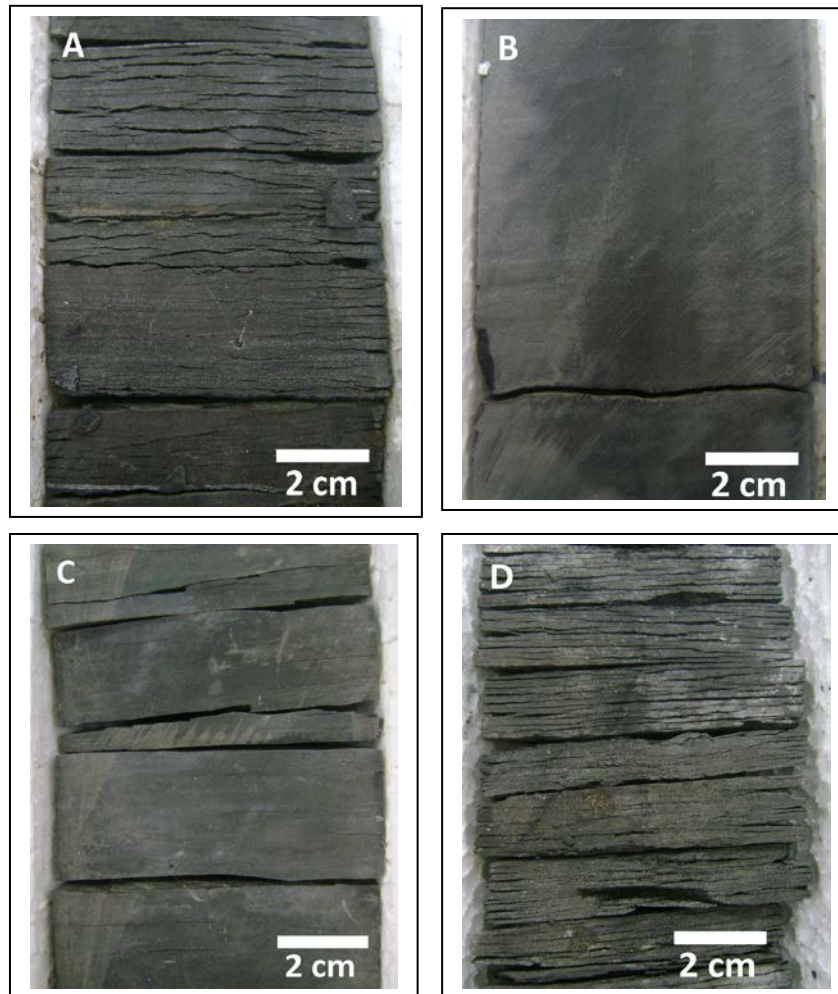


Figura 98. Fotos del núcleo SOL-6. A) Lutita calcárea de la base del Miembro Machiques; B) Caliza de la parte media del miembro Machiques; C) Caliza argilácea de la parte superior del Miembro Piché; D) Lutita de la base de la Formación Lisure. Las variaciones en los contenidos tanto de COT como de CO_3^{2-} y su relación con el contenido de sedimentos siliciclásticos en todos los intervalos de “black shales” estudiados, indican la gran influencia de las alternancias en las condiciones paleo-climáticas y las variaciones en las condiciones redox durante la sedimentación de los EOAs 1a y 1b en la cuenca de Maracaibo.

De igual manera a la tendencia determinada en los núcleos ALPUF-6 y TOTUMO-3, existe una clara relación en las muestras correspondientes al Miembro Machiques (EOA 1a) en el núcleo Z26D-2 entre el aumento en el contenido de COT (valor promedio de 1,76 %) y los altos valores

de IH (promedio de 336), lo cual es evidencia del predominio de la productividad primaria en el ambiente marino sobre el aporte de materia orgánica terrestre.

Tendencias similares a las arrojadas por las muestras correspondientes al Miembro Machiques en los núcleos TOTUMO-3, ALPUF-6 y Z26D-2, fueron obtenidas en las muestras correspondientes a este miembro en los núcleos UD-171 y SOL-6, con una relación directa entre el aumento en los valores de IH (valores promedio de 425 y 355 para las muestras de los núcleos UD-171 y SOL-6, respectivamente) en las muestras con alto contenido de COT (valores promedio de 2,34 % y 2,31 para las muestras de los núcleos UD-171 y SOL-6, respectivamente). Por lo tanto se mantiene la tendencia de un predominio de materia orgánica marina en estos dos núcleos ubicados en la parte occidental del lago de Maracaibo.

La ubicación dentro de la cuenca de los pozos UD-171 y SOL-6, mucho más al este con respecto a los tres núcleos previos, son la causa de que éstos presenten un espesor menor para el intervalo de roca anóxica correspondiente al Miembro Machiques (EOA 1a), así como un mayor contenido de sedimentos siliciclásticos de tamaño arena, lo cual se evidenció en el estudio petrográfico. Las diferencias en el espesor de los intervalos de roca con alto contenido de materia orgánica dentro del Grupo Cogollo, de acuerdo a la ubicación de los pozos dentro de la cuenca, indica que la generación de la anoxia y el sostenimiento de la misma pudo presentar pequeños diacronismos, ya que el evento anóxico tiene un mayor espesor en el núcleo del pozo Z26D-2 (126' = 38 m) con respecto a los pozos ubicados en el área del Lago de Maracaibo. De acuerdo a lo expuesto por Giorgioni *et al.*, (2015), en su estudio sobre varias secciones de roca correspondientes al EOA 1a y basado en la relación entre la sincronía de la anoxia y las variaciones en las profundidades en cuencas adyacentes y ubicadas en el norte de Italia y Suiza, es lógico estimar que la anoxia se haya iniciado primero en las áreas más profundas de la cuenca de Maracaibo, ubicadas al oeste y suroeste del lago de Maracaibo.

Otro punto importante a destacar es el gran espesor de los intervalos de roca que se corresponden con el EOA 1a presentados en este trabajo con respecto a los estratos de roca que se corresponden con este evento en otras cuencas alrededor del mundo. Por ejemplo, el EOA 1 en la cuenca Vocontian, representado por el nivel Goguel en la sección Serre Chaitieu, tiene un

espesor de 2,5 m (Herrle y Mutterlose, 2003). De igual forma, el EOA 1a (nivel Selli) en la sección Cismon del norte de Italia, tiene un espesor de 5 m (Erba *et al.*, 1999 en Coccioni *et al.*, 2006), mientras que en la sección Gorgo y Cerbara de la cuenca Umbria-Marche, el espesor es de 1,92 m en (Baudin *et al.*, 1998). Igualmente el estrato de roca equivalente al EOA 1a en “Shatsky Rise” en el Océano Pacífico tiene un espesor de 1,2 m (Robinson *et al.*, 2004). Los espesores del EOA 1a tanto en la sección Cau (Naafs *et al.*, 2016) en Andalucía, sur de España (paleo-margen sur de la placa Iberiana), en las secciones Cuchía y La Florida (Najarro *et al.*, 2011), cuenca Busque Cantabria, en Cantabria, norte de España, y en la sección El Pui (Sánchez-Hernández y Maurrasse, 2016), cuenca Organyá, en Cataluña, norte de España, representan junto al Miembro Machiques en el oeste de la cuenca de Maracaibo (este trabajo), los mayores espesores correspondientes a los intervalos de roca que se correlacionan con dicho evento. Estos espesores, en las secciones Cau, Cuchía y La Florida, son de ~ 40 m, mientras que en la sección El Pui, éste es de ~ 50 m. Sin embargo el contenido (%) de COT de las lutitas negras presentes en dichas secciones se ubica en promedio entre 0,5 y 1,5 %, valores mucho menores en comparación al Miembro Machiques. Tanto Najarro *et al.*, (2011), como Naafs *et al.*, (2016), y Sánchez-Hernández-Maurrasse (2016), se refieren al espesor del EOA 1a, en dichos estudios, como secciones “expandidas”, debido a su espesor anómalo con respecto al espesor promedio de los intervalos de roca que se corresponden con el EOA 1a. Dicho término también es usado por Kuhnt *et al.*, (1997), Kuhnt *et al.*, (2001) y Kolonic *et al.*, (2002) así como por Meyers *et al.*, (2006 y 2009), para referirse a las secciones de roca de espesor anómalo y con alto contenido (%) de COT sedimentadas en la cuenca Tarfaya (suroeste de Marruecos; paleo-latitud entre 15° y 18° N) y en la localidad “Demerara Rise” (costas de Surinam; paleo-latitud entre 2° y 5° N), respectivamente, las cuales abarcan a los EOAs 2 y 3. La sedimentación de las secciones expandidas del Miembro Machiques y la sección Cau estuvo ligada a una gran tasa de subsidencia y a una tasa de sedimentación superior a las propuestas por otros autores para la sedimentación del EOA 1a en cuencas ubicadas otras localidades geográficas

El estudio de cronología orbital realizado por Li *et al.*, (2008), indica que el nivel Selli (EOA 1a), tanto en la sección Cismon (cuenca Belluno, norte de Italia), como en el Cañón Santa Rosa (noroeste de México) y en el sitio 398 del “Deep Sea Drilling Project” en el margen Este del Océano Atlántico Norte, tuvo una duración entre 1,0 y 1,3 Ma, con una tasa de sedimentación

entre 0,5-1,2 cm/ka (Channel *et al.*, 2000) o 1,7-2,2 cm/ka (Li *et al.*, 2008), ésto de acuerdo a la sección de roca en estudio, su espesor y el número de ciclos identificados a través de estudios de alta resolución y análisis espectrales. Un resultado similar fue obtenido por Malinverno *et al.*, (2010), quienes adjudicaron una duración de 1,1 Ma para el EOA 1a en la sección Cismon en el norte de Italia. Según Naafs *et al.*, (2016), la tasa de sedimentación en la sección Cau del EOA 1a (espesor de 40 m) fue calculada entre 2,5-4 cm/ka.

De acuerdo a Li *et al.*, (2008), los patrones de ciclicidad observados a escala centimétrica en las secciones de roca que se corresponden al EOA 1a, pueden ser interpretados como ciclos de precesión (~ 21 ka) modulados por los ciclos cortos de excentricidad o, ciclos cortos de excentricidad (~ 95 ka) modulados por ciclos largos de excentricidad (~ 405 ka). En este trabajo no se propone una tasa de sedimentación específica ni una ciclicidad asociada a los ciclos de Milankovitch para los intervalos de roca en estudio, ya que se requeriría de un estudio de alta resolución. Sin embargo, a partir de los datos propuestos por Naafs *et al.*, (2016), y asumiendo una duración de 1,0-1,3 Ma para el EOA 1a (Li *et al.*, 2008), la tasa de sedimentación del Miembro Machiques, de acuerdo a su espesor y a la ubicación dentro de la cuenca, puede ser estimada entre ~ 2,5 cm/ka y 4 cm/Ka. También hay que considerar la posibilidad de una menor tasa de sedimentación y una mayor duración del evento en el oeste de la cuenca con respecto al área del lago de Maracaibo, debido a las mayores paleobatimetrías (ambiente de rampa en su estadio final) y una mayor tasa de subsidencia, lo cual pudo conllevar al desarrollo de condiciones anóxicas previas a los ambientes más someros hacia el este de la cuenca.

EOA 1b. Parte superior del Miembro Piché y base y parte inferior de la Formación Lisure

Durante el Aptiense Tardío-Albiense Temprano (~ 114-109 Ma; EOA 1b), el margen pasivo en el borde noroeste de la placa de América del sur se encontraba en el océano paleo-Caribe Ecuatorial, a latitudes tropicales de ~ 9° N (Figura 99). El intervalo de roca con alto contenido de materia orgánica que se encuentra en la parte superior del Miembro Piché es el equivalente, en la cuenca de Maracaibo, del sub-evento 1 del EOA 1b (~ 114 Ma), conocido como nivel Jacob. En el núcleo del pozo TOTUMO-3, este intervalo de roca con alto contenido (%) de COT presenta un espesor de 84' (~ 25,6 m), siendo éste el mayor espesor reportado para los equivalentes del nivel Jacob a escala global. Por su parte, este intervalo de roca anóxica tiene 43' (~13 m) representando una diferencia notoria con respecto a su equivalente en el núcleo TOTUMO-3

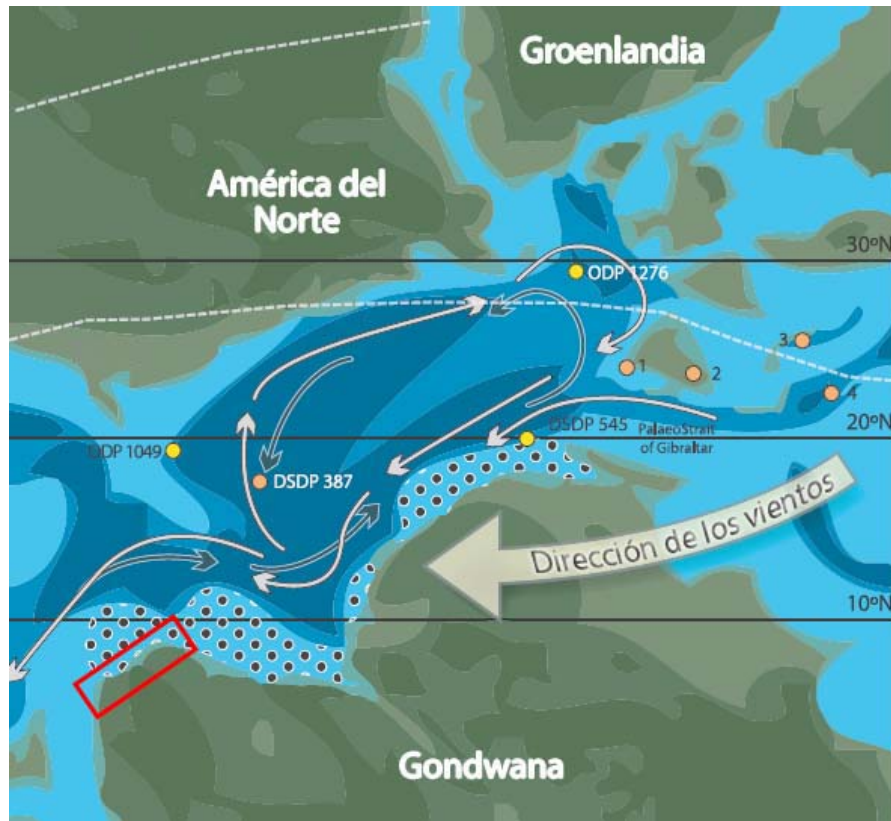


Figura 99. Mapa paleo-geográfico del Aptiense Tardío-Albiense temprano que resalta la franja de margen pasivo (área punteada) donde pudo concentrarse la sedimentación del EOA 1b (~ 113-109 Ma) en el área hoy día comprendida por el norte de Suramérica y el nor-occidente de África. El margen pasivo del noroeste de América del Sur, ubicado dentro del recuadro rojo, se encontraba aproximadamente a una paleo-latitud de ~ 9 °N, lo que indica que la sedimentación de las rocas bituminosas correspondientes al EOA 1b dentro del Grupo Cogollo también ocurrió en la zona de alto contraste. Los puntos amarillos indican la ubicación, para el momento de la sedimentación de algunas localidades donde se ha estudiado el EOA 1b: 1. Sección Luz en Portugal; 2. Cuenca Iberiana; 3. Cuenca Vocontian; 4. Cuenca Umbria-marche. Modificado de Trabucho-Alexandre *et al.*, (2011).

De acuerdo a las muestras estudiadas que se corresponden al nivel Jacob (parte superior del Miembro Piché) en los núcleos TOTUMO-3 y ALPUF-6, el predominio de calizas argiláceas y calizas (contenido promedio de CO_3^{2-} de 73,43 % y 76,45 %, respectivamente) indica que la disminución en el contenido de carbonato a expensas del aumento en el contenido de COT (contenido de promedio de 1,55 % y 2,24 %, respectivamente) y de sedimentos siliciclásticos no fue tan severa como en las muestras estudiadas y que se corresponden con el EOA 1a (Miembro Machiques) en dichos núcleos, en los cuales las muestras con el mayor contenido (%) de COT se corresponden con lutitas calcáreas y lutitas, lo cual se relaciona a las mayores paleo-temperaturas

ligadas al clima “Hothouse” durante el Aptiense Temprano, con un ciclo hidrológico más intenso con respecto al Aptiense Tardío, de acuerdo a lo expuesto por Bottini *et al.*, (2015).

El nivel Jacob en el núcleo Z26D-2 presenta un espesor de ~ 80' (24,4 m) y de acuerdo al estudio de 38 muestras, tanto el contenido promedio de COT de 3,16 % como el valor promedio de IH de 475, son los más elevados presentados en este trabajo para este nivel bituminoso. Los valores de IH se mantienen elevados incluso en muestras que contienen menos de 1 % de COT, lo cual indica un muy bajo influjo de materia orgánica de origen terrestre, tendencia ligada a la ubicación del pozo dentro de la cuenca, en el oeste de la misma.

En los pozos UD-171 (Figura 100) y SOL-6, ubicados en el occidente del lago de Maracaibo (campo Urdaneta Oeste), el nivel Jacob del EOA 1b, ubicado en la parte superior del Miembro Piché, presenta espesores de ~ 35' (10,6 m) y ~ 50' (15,2 m), respectivamente. Es evidente la disminución en el espesor del nivel Jacob (sub-nivel 1 del EOA 1b) en los pozos ubicados en el lago de Maracaibo con respecto a los ubicados en el oeste de la cuenca. De igual forma a lo expresado para el EOA 1a (Miembro Machiques) en la cuenca de Maracaibo, es lógico estimar un inicio previo de la anoxia en los ambientes de sedimentación ligeramente más profundos y que abarcaron lo que es hoy el oeste de la cuenca y piedemonte de la Sierra de Perijá, lo cual se tradujo en los mayores espesores, como por ejemplo, en los núcleos TOTUMO-3 y Z26D-2, con espesores para el nivel Jacob de 84' (~ 25,6 m) y ~ 80' (24,4 m), respectivamente, lo cual representa una gran diferencia con respecto al nivel Jacob en la sección Tarendol de la cuenca Vocontian, con un espesor de ~ 75 cm y un contenido de COT máximo de 2,5 % (Herrle *et al.*, 2004; Heimhofer *et al.*, 2006) o el nivel 113, equivalente al nivel Jacob en la sección Poggio le Guaine de la cuenca Umbria Marche, con un espesor de ~ 80 cm y un valor máximo de COT de 5,9 (Coccioni *et al.*, 2006). La duración del sub-evento 1 del EOA 1b (nivel Jacob), de acuerdo con Ogg *et al.*, (2004) y Wagner *et al.*, (2004), basada en estudios en diversas cuencas, ha sido estimada en ~ 400 Ka. Esta duración, de acuerdo al espesor de los intervalos, debe ser mucho mayor para los equivalentes al nivel Jacob en la cuenca de Maracaibo.

El sub-evento 2 del EOA 1b, nivel Kilian, está representado en la cuenca de Maracaibo por la base de la Formación Lisure, de edad Albiense Temprano. Este es un nivel bituminoso de predominio lutítico, a diferencia del resto de los niveles ricos en materia orgánica dentro del

Grupo Cogollo, los cuales están compuestos principalmente por alternancias de calizas, calizas argiláceas, lutitas calcáreas y lutitas. Este evento fue estudiado en el núcleo Z26D-2 a partir de 12

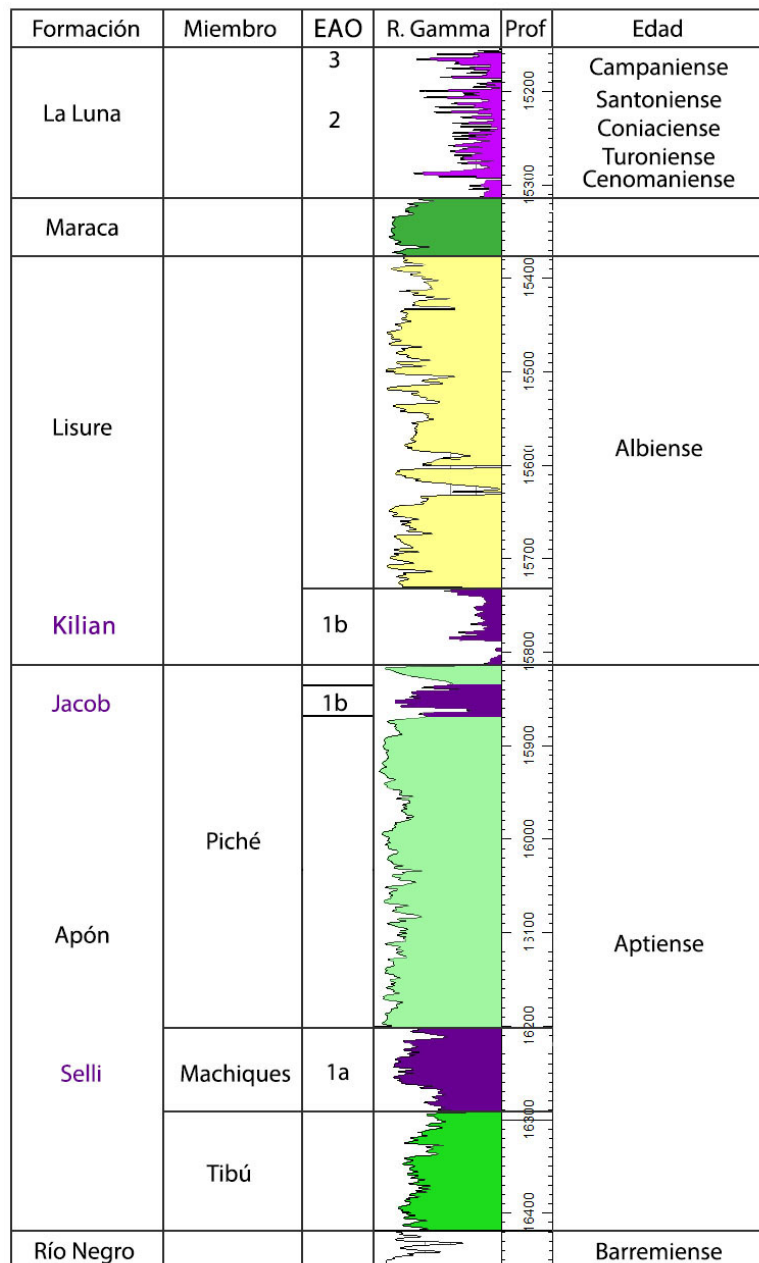


Figura 100. Cronoestratigrafía de los EOAs 1a, 1b, 2 y 3 en el pozo UD-171. La delimitación de los intervalos anóxicos correspondientes a los EOAs 1a y 1b dentro del registro de Rayos Gamma ha sido corroborada mediante la descripción del núcleo correspondiente a este pozo, así como a la determinación del COT (%) y el estudio petrográfico en muestras correspondientes a dichos intervalos. El nivel Jacob del EOA 1b es suprayacido por un intervalo de roca de entre 20' y 25' que marca el fin del Aptiense. Por su parte el nivel bituminoso en la base de la Formación Lisure que representa el inicio del Albiense, es un intervalo de ~ 80' (24,4 m), dentro del cual no se diferencian los niveles Kilian y Paquier, característica identificada en diversos pozos dentro del campo Urdaneta Oeste por medio de la respuesta de los registros de Rayos Gamma. Por conveniencia, en este trabajo, dicho intervalo es nombrado nivel Kilian.

muestras, las cuales presentaron un contenido de COT promedio de 2,77 % y un valor promedio de IH de 323. El predominio de la materia orgánica marina (querógeno Tipo II) de acuerdo a los valores de IH, indican que la materia orgánica de origen bacterial y fitoplanctónica (principalmente algas marinas) predomina sobre la materia orgánica de origen terrestre, incluso en facies con una litología dominada por minerales de arcillas. Esto indica que la intensificación de los procesos de meteorización continental fueron determinantes en: (a) el influjo de sedimentos siliciclásticos, lo cual repercutió en la litología de la roca; (b) el aporte de nutrientes que activaron la productividad en el ambiente marino y; (c) el influjo de agua meteórica, responsable en gran medida de la estratificación de las aguas y de los procesos de precipitación de microesparita, esparita, dolomita y sílice.

De igual forma a lo expresado anteriormente para los distintos equivalentes de los niveles Selli y Jacob dentro del Grupo Cogollo, el espesor del nivel Kilian (sub-evento 2 del EOA 1b) es muy superior dentro de las secciones de roca estudiadas en este trabajo en comparación con sus equivalente en otras cuencas alrededor del mundo. En el núcleo Z26D-2, este evento presenta un espesor de 77' (23,5 m) de acuerdo a las profundidades correspondientes a las muestras estudiadas. En los pozos TOTUMO-3 y ALPUF-6, este evento fue identificado en los registros de Rayos Gamma, con un espesor aproximado de 60' (21 m) en ambos pozos. En el registro de Rayos Gamma del pozo UD-171, la base de la Formación Lisure está compuesta por un intervalo bituminoso de ~ 80' (24,3 m), y no se observa un estrato de roca carente de materia orgánica que separe a los niveles Kilian y Paquier (Figura 100).

Posible influencia de la crisis de biocalcificación durante la sedimentación de los EOAs en el Grupo Cogollo

Weissert y Erba (2004) y Erba (2004) concluyeron que las crisis de biocalcificación durante los EOAs 1a y 2 fue sincrónica a escala global, sin embargo estos autores no consideraron la paleo-profundidad y la paleo-latitud de las cuencas sedimentarias, ya que su estudio se centró en rocas sedimentadas en ambientes abisales en el dominio del Tetis.

La naturaleza somera de las facies bituminosas dentro del Grupo Cogollo implicó una mayor respuesta de los ciclos biogeoquímicos en comparación con ambientes profundos (de Boer y

Smith, 1994; Wagner *et al.*, 2013). A su vez, la paleo-latitud del margen pasivo tanto para la sedimentación del EOA 1a como del EOA 1b en la plataforma somera del Grupo Cogollo, supuso una sedimentación dentro del ecuador calórico (de Boer y Smith., 1994), por lo que la alta cantidad de energía solar recibida representó un mecanismo de extracción del exceso de CO₂, de acuerdo al efecto “Kettle”, el cual explica la extracción térmica del CO₂ en plataformas carbonáticas someras debido a las altas temperaturas (Skelton y Gigli, 2012 en Erba *et al.*, 2015). Este fenómeno fue responsable de la disminución en los efectos de disolución del carbonato en plataformas carbonáticas someras que estaban ubicadas en paleo-latitudes tanto sub-tropicales como en latitudes medias dentro del dominio del Tetis durante el intervalo geocronológico que abarcó el EOA, de acuerdo a lo expuesto por Erba *et al.*, (2015). Por consiguiente, es lógico estimar una mayor influencia del efecto “Kettle” en latitudes tropicales, debido al mayor grado de insolación recibida. Ésto podría explicar el alto contenido de carbonato biogénico (foraminíferos planctónicos y cianobacterias cocoides) dentro de los intervalos bituminosos en el Grupo Cogollo, incluso en facies de lutitas y lutitas calcáreas, las cuales se sedimentaron durante los intervalos de tiempo con clima húmedo y con un ciclo hidrológico intensificado.

Fluctuaciones paleo-climáticas y ciclos de dilución

Las variaciones en el contenido (%) de COT y carbonato dentro de los distintos intervalos de roca en estudio estuvieron sujetas a las variaciones en las fluctuaciones climáticas (ciclos redox y la posible superimposición de los ciclos de Milankovitch con las alternancias de climas cálidos-húmedos y cálidos-secos) y a las variaciones en el infujo de sedimentos siliciclásticos (ciclos de dilución).

Hay que destacar que aunque existe una relación entre la disminución en el contenido de carbonato y el aumento en el contenido de materia orgánica en la mayoría de las muestras estudiadas, la productividad primaria de acuerdo al contenido (%) de COT en las muestras no disminuyó de manera tan drástica durante los intervalos de clima seco y con alta tasa de precipitación de CO₃²⁻, esto de acuerdo a los resultados obtenidos en algunas de las muestras estudiadas. Ejemplo de ésto es el mayor contenido de COT de 3,72 % en el Miembro Machiques, núcleo TOTUMO-3, el cual fue determinado en una muestra clasificada como caliza argilácea y con un contenido de carbonato de 77,23 %. Igualmente en el nivel Jacob de la parte superior del

Miembro Piché en ese mismo núcleo, el mayor valor de COT obtenido fue de 3,52 %, determinado en una muestra con 78,36 % de carbonato. Claramente existe una relación entre la profundidad del ambiente de sedimentación y la capacidad para sostener la precipitación de carbonato, lo cual está ligado al efecto “Kettle” (extracción del CO₂ por efectos de la insolación) y a la mayor tasa de precipitación de carbonato de calcio en ambientes neríticos dentro de la zona fótica en comparación con ambientes batiales.

De igual forma es evidente la influencia de la intensificación del ciclo hidrológico y los ciclos de dilución en la eutrofización de las aguas superficiales, en la estratificación de la columna de agua y en la generación de anoxia, lo cual está ligado a la sedimentación de facies de lutitas y lutitas calcáreas, lo que aunado a los factores locales dentro de la cuenca de Maracaibo, resultó en una tendencia contraria en las muestras del núcleo ALPUF-6. Ejemplo de esto es el mayor contenido de materia orgánica determinado en el Miembro Machiques en una muestra con 5,55 % de COT y 34,22 % de carbonato (lutita calcárea) y, en general, los mayores valores de COT se determinaron en lutitas y lutitas calcáreas. Igualmente, en la parte superior del Miembro Piché en este núcleo, el mayor contenido de COT es 7,23 %, obtenido en una muestra compuesta por 47,91 % de carbonato.

Un punto importante a destacar es el alto contenido de carbonato biogénico y de dolomita en las muestras clasificadas como lutitas y lutitas calcáreas en todos los niveles correspondientes a los EOAs en estudio. Esto indica que la relación entre el contenido de carbonato de calcio y sedimentos siliciclásticos fue controlada por las variaciones en la tasa de influjo de éstos últimos (ciclos de dilución) y no por la disolución o la instauración de los minerales de carbonato. A su vez, el alto contenido de dolomita indica condiciones de alta alcalinidad requeridas para la precipitación de este mineral de carbonato.

Paleo-profundidades y tipos de lutitas negras transgresivas en el Grupo Cogollo

Las paleoprofundidades de los ambientes anóxicos durante la sedimentación del Grupo Cogollo probablemente no superaron los 60 metros durante la sedimentación del Miembro Machiques. Esta conclusión está basada en: (a) la naturaleza somera de los ambientes de sedimentación del Grupo Cogollo pero principalmente del Miembro Tibú de la Formación Apón, (infrayacente al

Miembro Machiques), sedimentación que se corresponde con la fase inicial de un mar epicontinental o “juvenil”, de acuerdo a las etapas del Ciclo de Wilson (1968); (b) la coexistencia de biota calcárea típica de ambientes pelágicos como foraminíferos planctónicos oportunistas con la aparición esporádica de organismos calcáreos típicos de aguas someras como ostreas, pelecípodos y equinodermos; (c) evidencias de procesos de mineralización autigénica típicos de ambientes someros, como la precipitación de microesparita, esparita y los diversos procesos de dolomitización; (d) el alto contenido de materia orgánica de origen bacterial, típico de ambientes anóxicos dentro de la zona fótica (Kuypers *et al.*, 2001 y 2004 a y b; Kashiyama *et al.*, 2008 y Jenkyns, 2010) y; (e) la amplitud de las transgresiones marinas de entre 20 y 30 m propuestas por Kidder y Worsley (2010) durante los episodios HEATT, y; (f) la identificación por Petrografía Orgánica de puntos de hematita, generados por procesos de oxidación de la pirita.

Realizando el mismo análisis tanto para la roca madre en la parte superior del Miembro Piché, como en los dos niveles lutíticos en la base y parte inferior de la Formación Lisure, las profundidades fueron aún menores y probablemente no superaron los 30 metros, ya que estos intervalos bituminosos suprayacen a sistemas de niveles altos de sedimentación (HST).

Por todo lo expresado anteriormente, el Miembro Machiques es una sección condensada que suprayace a un sistema transgresivo (facies de mudstone y wackestone del Miembro Tibú), por lo que su sedimentación obedece a una superficie de máxima inundación, característica que permite clasificar a esta roca madre como una lutita negra transgresiva de máxima inundación (Figura 101). A su vez, tanto los tres sub-eventos del EOA 1b como la base de la Formación La Luna, son secciones condensadas clasificadas como lutitas negras transgresivas basales (Figura 101), ya que suprayacen a facies que se corresponden con niveles altos de sedimentación (límites de secuencia) y que en muchos pozos presentan porosidades debido a la exposición sub-aérea, lo que indica la presencia de discordancias tanto en el tope del Miembro Piché, límite Aptiense-Albiense, como en el tope de la Formación Maraca, límite Albiense-Cenomaniense.

Sostenimiento de la anoxia por la actividad bacterial y los ciclos del fósforo y nitrógeno

La generación de un ambiente anóxico dentro de la zona fótica con la presencia de un quimiocline somero como consecuencia de la estratificación de las aguas superficiales, generó las

condiciones idóneas para la actividad de diversas comunidades de bacterias durante la sedimentación de los EOAs 1a y 1b dentro del Grupo Cogollo. La biolaminación como característica textural más relevante dentro de muchas de las muestras estudiadas por petrografía, la identificación de precipitados de carbonato de origen bacteriano de origen *in situ*, el alto contenido de pirita como producto de la intensa actividad de las bacterias sulfato-reductoras, así

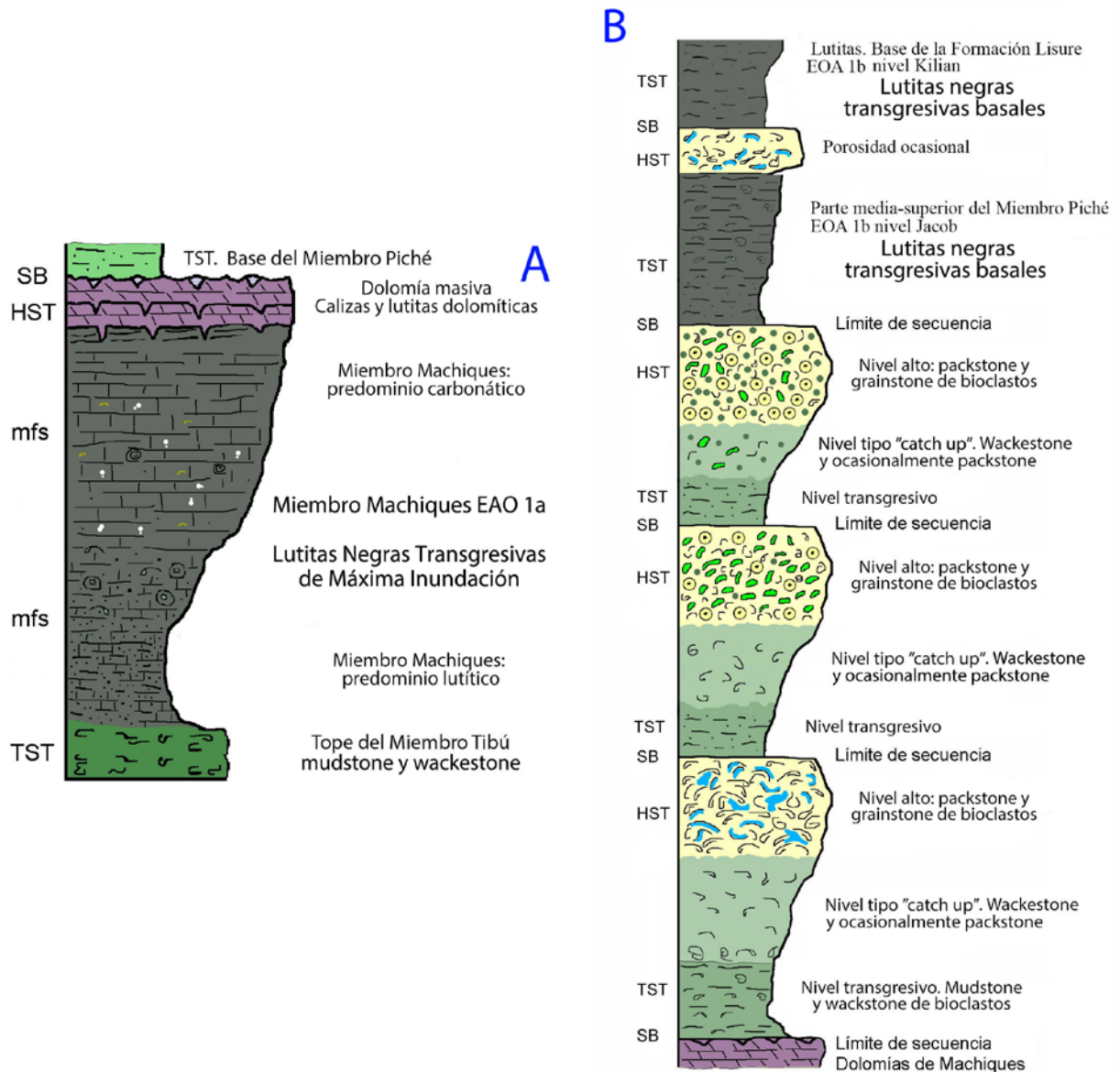


Figura 101. Esquema idealizado que muestra la estratigrafía de las lutitas negras dentro del Grupo Cogollo. A) El Miembro Machiques (EOA 1a), es una sección condensada (mfs) que suprayace a un sistema transgresivo (TST), el Miembro Tibú, compuesto por facies de mudstone y packstone. Por lo tanto y de acuerdo a la clasificación propuesta por Wignall (1994), éste se corresponde con una lutita negra transgresiva de máxima inundación. B) Un escenario distinto ocurrió en la sedimentación de los sub-niveles del EOA 1b en la parte superior del Miembro Piché y la base de la Formación Lisure, los cuales suprayacen a niveles altos de sedimentación (HST) y compuestos por facies de packstone y grainstone (límites de secuencias; SB). Por lo tanto y de acuerdo a la clasificación nombrada previamente, dichas secciones condensadas se corresponden con lutitas negras transgresivas basales.

como el alto contenido de materia orgánica de origen bacterial, representada por los biomarcadores hopanos, son indicativos de la gran influencia bacterial.

La actividad de las cianobacterias fijadoras de N_2 así como de bacterias anoxigénicas fotoautótrofas como productoras de materia orgánica ha sido constatada en este trabajo por la determinación del biomarcador 2-metil hopano en concentraciones que indican un importante aporte de estos microorganismos, de acuerdo a lo expuesto por autores como Kuypers *et al.*, (2002a y 2004a), Brocks y Summons (2004); Brocks y Pearson (2005); Dumitrescu y Brassell (2005), Ohkouchi *et al.*, (2006); Kashiyama *et al.*, (2008), Meyers *et al.*, (2009); Jenkyns (2010), Ruvalcaba-Baroni *et al.*, (2014) y Bottini *et al.*, (2015).

El suministro constante de fósforo reciclado debido a su solubilidad reductiva en el ambiente anóxico, también fue un proceso clave para el sostenimiento de la anoxia. Muchos de los procesos de fosfatización autigénica identificados en este trabajo por petrografía son producto de la actividad bacterial, de acuerdo a lo expuesto por Tribovillard *et al.*, (2006). A su vez, la asociación petrográfica entre la piritita y los distintos procesos de dolomitización, aunado a la identificación del biomarcador 3 metil-hopano (actividad de bacterias metanogénicas) en muestras con alto contenido de COT (%), indica una importante actividad de las bacterias sulfato-reductoras (aumento en la concentración efectiva del Mg^{2+}) y las bacterias metanogénicas en la precipitación de piritita y dolomita (metanogénesis y posterior oxidación anaeróbica del metano), lo cual también indica que durante los intervalos de tiempo en los que las condiciones fueron eutróficas, la degradación de la materia orgánica alcanzó sus etapas terminales, luego de la utilización de todos los agentes oxidantes sustitutos del oxígeno.

La degradación anaeróbica y la remineralización de la materia orgánica dentro de la zona fótica fueron procesos llevados a cabo principalmente por bacterias y que conllevaron a la reutilización del C, fosfato y nitrato, lo cual se tradujo en biomasa compuesta principalmente por lípidos y con un alto contenido de hidrógeno, de acuerdo a la relación proporcional entre el aumento en el contenido de COT y los valores del IH determinada en la mayoría de las muestras analizadas por Pirólisis Rock-Eval 6.

Del estudio de Petrografía Orgánica realizado en las muestras correspondientes a los núcleos ALPUF-6, TOTUMO-3 y Z26D-2, se pudo constatar la alta proporción de materia orgánica amorfa dentro del querógeno, lo cual es indicativo de macromoléculas alifáticas derivadas de la actividad de las cianobacterias (Chalansonnet *et al.*, 1988). A su vez, la actividad de cianobacterias y otras colonias de bacterias epibióticas productoras de carbonato han sido descritas en este trabajo mediante la identificación de estructuras de cianobacterias cocoides (calcimicrobios esferulíticos y fibrosos) de tamaño entre 25 y 50 μm . Estructuras similares han sido descritas por Kazmierczak y Kempe (1992); Duque-Botero y Maurrasse (2004), Dupraz *et al.*, (2008) y Robin *et al.*, (2015).

Sedimentación de la base de la Formación La Luna previo al inicio del EOA 2

Las variaciones en las concentraciones de CO_2 tanto en los océanos como en la atmósfera es una variable determinante en el contenido de carbonato dentro de un intervalo de roca madre. Los intervalos de tiempo dentro de un período “Greenhouse” durante el cual se sedimentaron facies ricas en materia orgánica pero fuera de los EOAs por definición (“Hothouse”) pueden ser considerados como intervalos de clima “Greenhouse” cálidos (de acuerdo a datos proxy que indican una alta $p\text{CO}_2$; esta clasificación también incluye intervalos de climas “Greenhouse” fríos; Kidder y Worsley, 2010 y 2012; Hay y Floegel, 2012). Este es el caso de las rocas madre sedimentadas en el Jurásico Tardío, las cuales se caracterizan por una mayor relación $C_{\text{carb}}/C_{\text{org}}$ con respecto a las sedimentadas durante los EOAs del Cretácico medio. Dicha relación fue producto de una alta tasa de soterramiento tanto de carbono carbonático como de carbono orgánico, con niveles del mar en ascenso y con un clima seco en latitudes tropicales con bajo aporte de sedimentos siliciclásticos (Weissert *et al.*, 1998; Weissert y Erba, 2004). Esta hipótesis se puede aplicar para estimar las condiciones de sedimentación de la base y parte inferior de la Formación La Luna, intervalo de roca bituminosa previo al EOA 2, de acuerdo a los datos presentados en este trabajo en las 9 muestras estudiadas y correspondientes a la base de dicha formación en el núcleo TOTUMO-3, las cuales arrojaron un contenido promedio de carbonato de $90,04 \pm 6,92 \%$ y un contenido promedio de COT de 2,69 %. Estos datos concuerdan con los presentados por Pérez-Infante *et al.*, (1996), quienes dividieron a la Formación La Luna en 5 unidades de base a tope, siendo la unidad 1 la de mayor contenido de carbonato, ya que en 18 muestras estudiadas el contenido de carbonato promedio es de $78,4 \pm 12,3 \%$ y el contenido

promedio de COT es de 2,84 %), mientras que el intervalo de roca que se corresponde con el EOA 2 se encuentra dentro de la unidad 3 (en 14 muestras estudiadas el contenido promedio de carbonato de $31,3 \pm 23,0$ % y el contenido promedio de COT es de 3,29 %) y el correspondiente al EOA 3 se encuentra en la unidad 5 (en 14 muestras estudiadas el contenido promedio de carbonato de $42,2 \pm 19,0$ % y el contenido promedio de COT es de 3,75). Los resultados obtenidos por Rey, (2004), y Rey *et al.*, (2004), en el estudio del intervalo de roca de la Formación la Luna que se corresponde con el EOA 3 en la quebrada San Miguel, indican que las facies de margas con contenido de carbonato entre 35 y 59 %, presentan un mayor contenido de COT con respecto a las facies de calizas argiláceas (porcentaje de carbonato entre 60 y 77 %) y a las facies de calizas (contenido de carbonato mayor a 80 %).

Al proponer un ambiente anóxico somero para la base de la Formación La Luna, también es lógico estimar un importante aporte del fósforo reciclado a través de su solubilidad reductiva, como mecanismo que aportó nutrientes y que produjeron el aumento de la productividad primaria. Ésto aunado al hecho de que la base de la Formación La Luna es de predominio carbonático y a la ausencia casi total de granos de cuarzo detrítico, indica un bajo aporte de nutrientes provenientes de los sistemas fluviales. El modelo sedimentológico creado por Galea-Álvarez (1989) para la Formación La Luna indica que las paleo-profundidades eran someras en la base (~50 m) y éstas fueron incrementando hacia el tope hasta alcanzar entre 400-700 m. Ésto coincide con lo expuesto por Méndez Baamonde (1989b) y Pérez Infante *et al.*, (1996), quienes afirman que la presencia de la Formación La Luna suprayacente a la sedimentación somera de la Formación Maraca, e indican que el inicio de la sedimentación anóxica fue en una plataforma muy somera y consecuencia de una transgresión marina que generó la expansión de la zona de mínimo oxígeno y que propició las condiciones anóxicas y de alta productividad en toda la plataforma.

CAPÍTULO 11

LITOFACIES CALCÁREAS POROSAS DENTRO DEL GRUPO COGOLLO

La capacidad del Grupo Cogollo para generar y almacenar hidrocarburos y su relación estratigráfica con la Formación La Luna se deriva de la presencia de al menos 2 intervalos ricos en materia orgánica y hasta cuatro intervalos con porosidad que actúan como rocas reservorio. Los intervalos de roca con alto contenido (%) de COT estudiados en este trabajo son las rocas madre efectivas o rocas generadoras, mientras que los intervalos de roca porosa y que actúan como reservorios de crudo son:

- Facies de packstone y grainstone en el Miembro Piché (entre 1 y 3 niveles con porosidad, dependiendo del pozo y su ubicación dentro de la cuenca), las cuales suprayacen al intervalo bituminoso que se corresponde con el Miembro Machiques e infrayacen y suprayacen al intervalo bituminoso ubicado en la parte superior del Miembro Piché. Estos reservorios almacenan el crudo generado por dichas rocas generadoras.
- Facies de packstone ubicadas en la parte media y superior de la Formación Maraca, las cuales sirven de reservorio para el crudo generado por la base de la Formación La Luna, inmediatamente suprayacente.

Los reservorios presentes en las partes inferior y superior del Miembro Piché y en la parte media y superior de la Formación Maraca almacenan el crudo generado por los niveles bituminosos adyacentes, de manera que la migración de los hidrocarburos se produjo a cortas distancias (Figura 102).

Litofacies porosas en el Miembro Piché y la Formación Maraca

Las porosidades en litofacies carbonáticas presentes tanto en el Miembro Piché como en la Formación Maraca son principalmente del tipo secundario, ya que se crearon en ambientes diagenéticos superficiales como consecuencia de las regresiones marinas que afectaron a la plataforma somera (Figura 103). Este mecanismo permitió la exposición de los niveles altos de sedimentación (HST) dentro del Miembro Piché y la Formación Maraca, propiciando los procesos diagenéticos en el ambiente meteórico (zona vadosa y zona freática), conllevando a la disolución, debido a la acción de las aguas meteóricas de pH ligeramente ácido, tanto en organismos de aragonito como de calcita magnesiana (Sibley, 1980) en facies de packstone y

grainstone y generando tanto porosidades secundarias del tipo móldica, y oquedad (“vugs”), como la disolución localizada de la matriz. También hay un aporte de porosidad primaria de tipo interpartícula (equivalente a la porosidad intergranular en facies de areniscas), pero en menor proporción, ya que la precipitación de cemento de esparita ocluyó gran parte de ésta. La disolución de organismos de mineralogía metaestable también puede conllevar a la posterior precipitación de cemento de esparita (calcita con baja concentración de magnesio) en ambientes superficiales a medida que el fluido se va saturando paulatinamente en carbonato de calcio, ocluyendo de esta manera las porosidades previamente formadas.

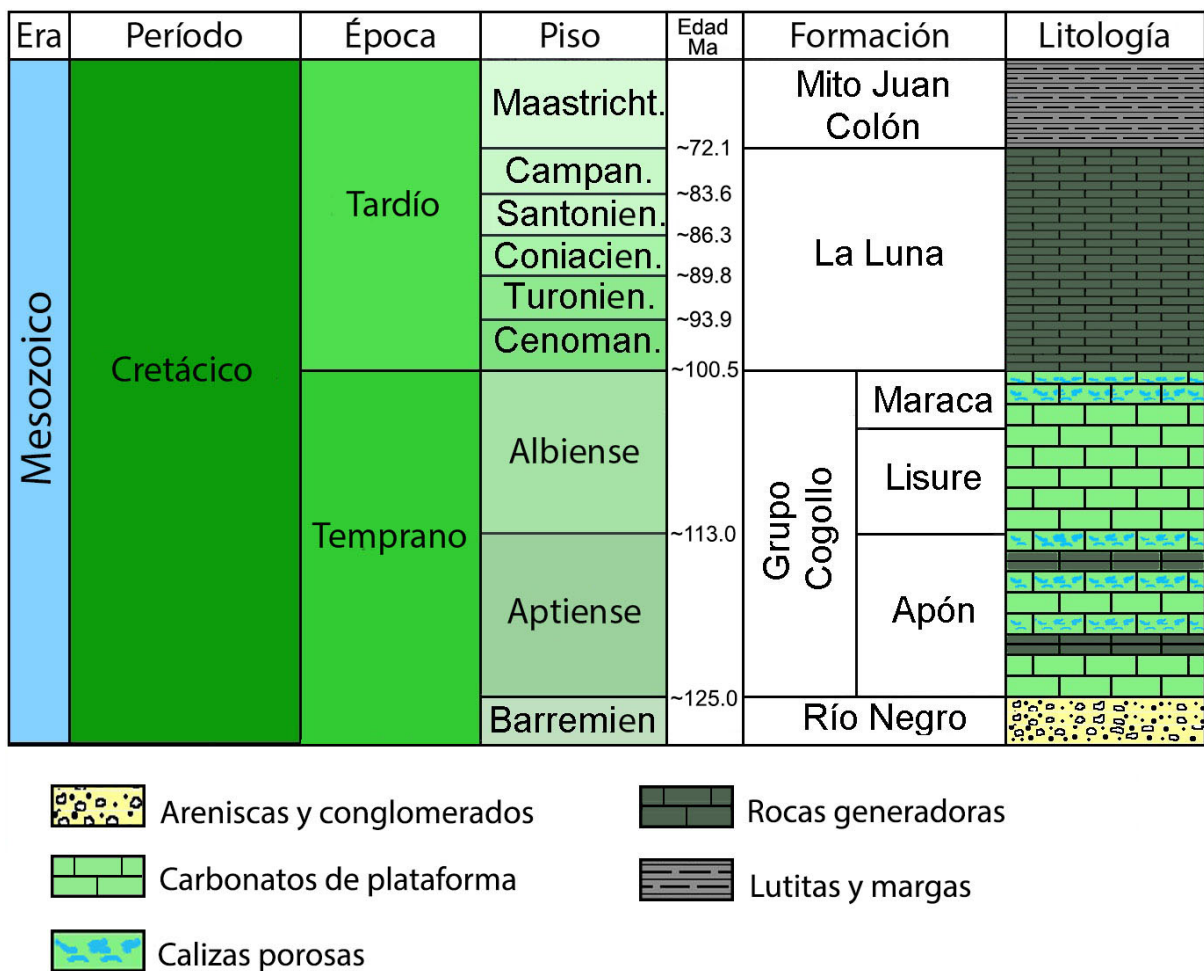


Figura 102. Esquema que muestra la ubicación estratigráfica de los intervalos de rocas tanto generadoras como de litofacies calcáreas porosas que actúan como reservorio dentro del Grupo Cogollo. La cercanía entre los intervalos bituminosos, incluyendo a la base de la Formación La Luna, y los intervalos porosos, indica distancias cortas de migración desde las rocas madre hasta los reservorios adyacentes. Abreviaciones: Cenoman.- Cenomaniense; Turonien.- Turoniense; Coniacien.- Coniaciense; Santonien.- Santoniense; Campan.- Campaniense; Maastricht.- Maastrichtiense.

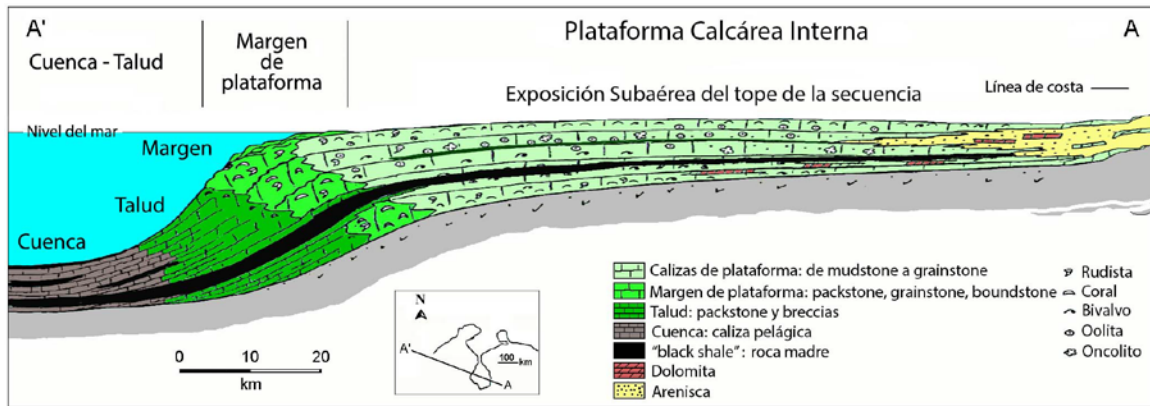


Figura 103. Esquema idealizado que ejemplifica el mecanismo de regresión marina a escala regional durante el Albiense Tardío y que afectó el tope de la secuencia calcárea del Grupo Cogollo, representada por la Formación Maraca. La exposición de estas rocas calcáreas propició la creación de porosidad secundaria por procesos de disolución sobre los bioclastos de aragonito y calcita magnesiana, debido a la diagénesis temprana tanto en la zona vadosa como en la zona freática meteórica y en la zona de mezcla de aguas marina y meteórica. Este mecanismo también es el propuesto para la creación de porosidad secundaria en los distintos intervalos porosos dentro del Miembro Piché.

Los valores de porosidad dentro del Grupo Cogollo son relativamente bajos si se comparan con los habitualmente establecidos para las areniscas. Las facies con porosidades en los pozos del campo ALPUF en el Miembro Piche no son superiores al 8 %, siendo un valor de 4 % el mínimo requerido para que ocurra una acumulación sustancial de crudo (Rosneft, 2013; datos internos). En la Formación Maraca se han encontrado localmente valores de 12 % en algunos pozos del campo URDANETA OESTE (José Méndez Baamonde; comunicación personal). Dentro de este campo, los intervalos productores en el Miembro Piché y la Formación Maraca presentan valores de porosidad no menores al 3 % (“cut off values”) (Petroregional del Lago, datos internos).

Los espesores de los intervalos porosos dentro del Miembro Piché pueden alcanzar en el campo URDANETA OESTE (Figura 104) hasta 50' (15 m). Las porosidades son principalmente del tipo móldica y de oquedad en facies de packstone y grainstone de bivalvos, peloides y algas verdes y en menor proporción ostreas y ooides. Generalmente el intervalo que presenta mayor espesor es el ubicado en la parte inferior de dicho miembro. Por su parte, la Formación Maraca presenta dos intervalos porosos de packstone de pelecípodos y ostreas, los cuales entre ambos pueden alcanzar los 35' (10,7 m). Estos datos están basados en estudios petrofísicos realizados por PDVSA-SHELL (datos internos) en numerosos pozos del campo Urdaneta Oeste: UD 098, UD 140, UD 141, UD-171, UD 494, UD 564, UD-605, entre otros.

Por su parte, en los pozos del campo ALPUF (Figura 104), los intervalos porosos dentro del Miembro Piché no superan los 25' (7,6 m), sin embargo los espesores de roca porosa dentro de la Formación Maraca se mantienen cercanos a los 30' (9m) (Rosneft, datos internos).

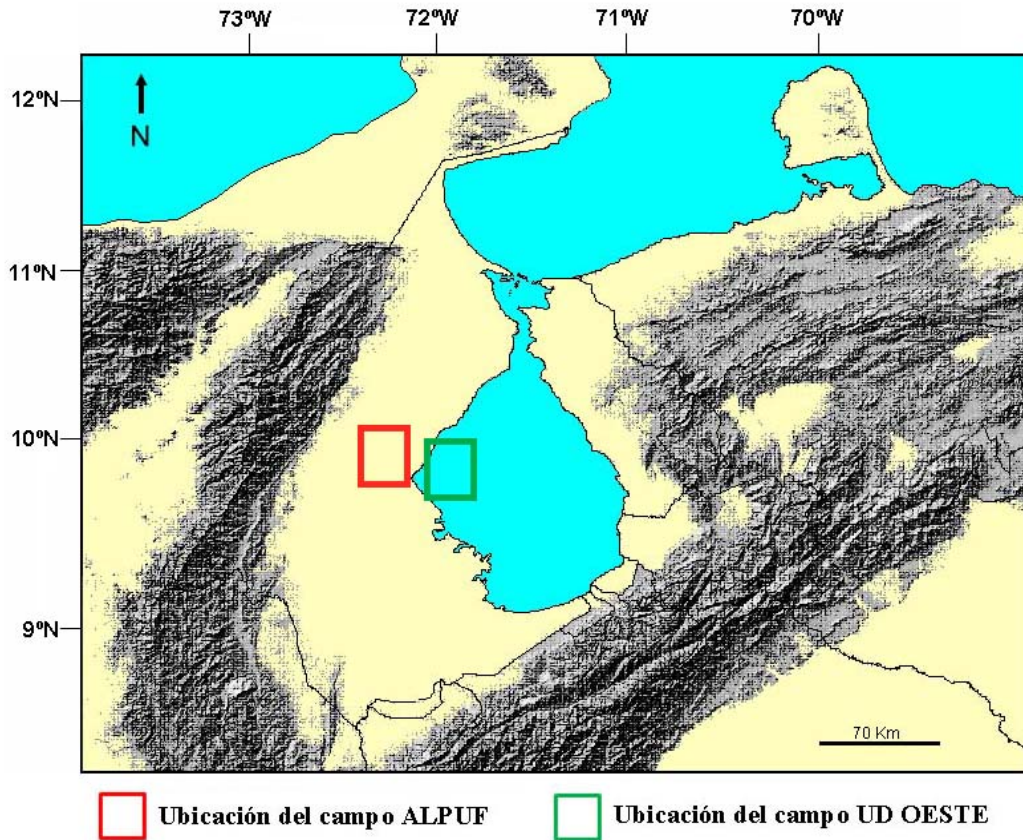


Figura 104. Ubicación de los campos Urdaneta Oeste y Alpuf dentro de la cuenca de Maracaibo. Abreviación: UD OESTE- URDANETA OESTE. Modificado de Méndez-Dot et al., 2015.

La Figura 105 muestra fotomicrografías de litofacies porosas del Miembro Piché (A y B) y la Formación Maraca (C y D) en los pozos UD-171 y SOL-6.

Gravedad API y contenido de H₂S de los crudos almacenados en el Grupo Cogollo

Otros parámetros importantes a tomar en cuenta son la gravedad API y el contenido de H₂S de los crudos almacenados en los reservorios del Grupo Cogollo. Los eventos de generación de los crudos almacenados en los distintos yacimientos de la cuenca de Maracaibo ocurrieron durante el Paleógeno (~ 60 – 40 Ma), debido a la colisión oblicua entre las placas Caribe y Suramérica, con la subsidencia de rocas cretácicas a profundidades de 4-5 Km; y el Mioceno-Holoceno (20-0 Ma),

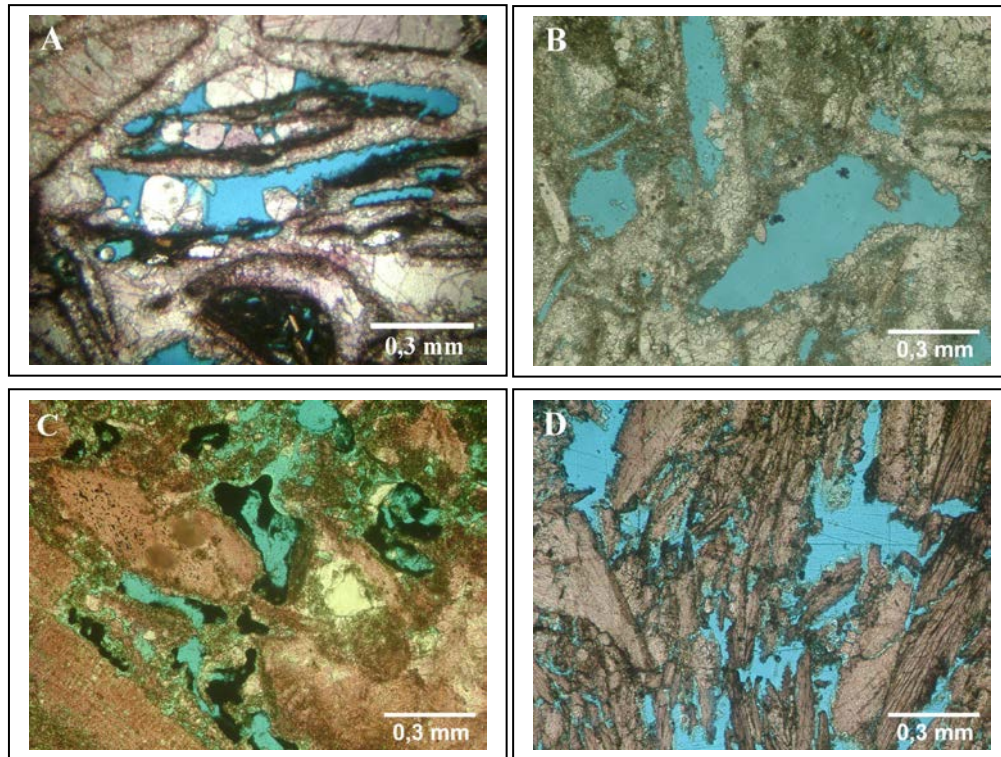


Figura 105. Fotomicrografías de litofacias calcáreas porosas dentro del Grupo Cogollo. A) grainstone de pelecípodos con porosidad móldica , Miembro Piché; B) grainstone con porosidad móldica y de oquedad, Miembro Piché; C) packstone de ostras con porósidad móldica y de oquedad, con crudo residual en los espacios porosos, Formación Maraca; D) packstone de ostras con porosidad de oquedad, Formación Maraca.

debido a la orogénesis Andes de Mérida-Sierra de Perijá, con la subsidencia de rocas del Cretácico y Paleoceno a profundidades de 2-6 Km. Las rocas cretácicas se encontraban a profundidades entre 5-6 Km durante los eventos de migración y entrapamiento de los crudos durante el Paleoceno y Eoceno Temprano (Escalona y Mann, 2003a y 2006). Dichas profundidades y temperaturas asociadas impidieron los procesos de biodegradación por parte de bacterias (Talukdar y Marcano, 1994; Gallango et al., 2002), por lo que los crudos almacenados en los reservorios del Grupo Cogollo son livianos y presentan una gravedad API entre 29° y 35° (Gallango y Tocco, 1994; Petroregional del Lago, datos internos; Rosneft, 2013, datos internos). De acuerdo a la literatura consultada en este trabajo y en base a los resultados obtenidos, el alto contenido de pirita en los intervalos de roca bituminosos dentro del Grupo Cogollo y el menor contenido de esta fase mineral en la base y parte inferior de la Formación La Luna, con un mayor contenido (%) promedio de CO_3^{2-} , supone una mayor concentración de sulfuro (S^{2-}) asociado al querógeno que compone a las rocas de ésta última formación. Ésto implica una mayor

concentración de H_2S en los crudos generados por la Formación La Luna y almacenados en la Formación Maraca, en comparación con los crudos generados tanto por el Miembro Machiques y la parte superior del Miembro Piché y almacenados en los distintos intervalos porosos de este miembro. Esto ha sido corroborado mediante la determinación del porcentaje de H_2S en crudos producidos en distintos campos dentro de la cuenca de Maracaibo tanto por la Formación Maraca (~ 1 % de H_2S) como por el Miembro Piché de la Formación Apón (~ 0,25 % de H_2S) (Gallango y Tocco, 1994; Petroregional del Lago, datos internos; Rosneft ,2013, datos internos).

CAPÍTULO 12

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Durante el Aptiense y Albiense, los factores globales como el clima "Hothouse", los pulsos transgresivos mayores dentro de un período de ascenso eustático del nivel del mar, el emplazamiento de LIPs y la intensificación del ciclo hidrológico, se conjugaron para propiciar una expansión de la zona de mínimo oxígeno y generar condiciones anóxicas dentro de la zona fótica en un ambiente de plataforma somera dentro de un mar epicontinental desarrollado en el borde noroeste de la placa de Suramérica durante el Cretácico medio, lo que permitió la sedimentación dentro del Grupo Cogollo en la cuenca de Maracaibo, de los intervalos de rocas con alto contenido de materia orgánica que se corresponden con los EOAs 1a del Aptiense Temprano (Miembro Machiques) y 1b del Aptiense Tardío-Albiense Temprano (parte superior del Miembro Piché y parte inferior de la Formación Lisure).

La cronoestratigrafía y geocronología de los distintos intervalos de roca con alto contenido de materia orgánica dentro del Grupo Cogollo, su relación estratigráfica con respecto a los intervalos de roca que los infrayacen y suprayacen, así como las edades propuestas tanto para el Grupo Cogollo como para el límite entre sus formaciones y miembros, permite afirmar que dichas rocas bituminosas se corresponden con los EOAs 1a y 1b. La correlación con respecto a la cronoestratigrafía y geocronología de los EOAs 1a y 1b en diversas secciones de las cuencas Vocontian (Francia) y Umbria-Marche (Italia), permite considerar a la cuenca de Maracaibo como una referencia para el estudio tanto de estos eventos como para toda la sedimentación correspondiente al Aptiense y Albiense.

La expansión de la zona de mínimo oxígeno dentro del mar epicontinental somero durante episodios transgresivos propició la sedimentación de estos intervalos de rocas, caracterizados por una gran continuidad lateral y compuestos por facies con alto contenido de materia orgánica y una biota calcárea compuesta por foraminíferos planctónicos y la aparición ocasional de bioclastos típicos de ambientes someros, así como por una variedad de características indicativas de procesos de mineralización autigénica típicos de ambientes someros.

Estas secciones condensadas están compuestas por una litología caracterizada por una alta variabilidad tanto en el contenido (%) de CO_3^{2-} , el contenido (%) de COT, así como en la calidad de la materia orgánica, lo cual fue consecuencia de las variaciones en las condiciones paleoclimáticas, las cuales controlaron los ciclos de dilución, la productividad primaria, la precipitación del carbonato y las variaciones en las condiciones redox del ambiente de sedimentación.

Las facies de lutitas y lutitas calcáreas presentan un mayor contenido de materia orgánica y de mayor calidad, en comparación a las facies de calizas y calizas argiláceas. Esto indica un aumento en la estratificación debido al influjo de agua dulce durante los intervalos de clima cálido-húmedo en paleo-latitudes tropicales, acompañado por el incremento en el aporte de nutrientes y de sedimentos siliciclásticos, el desarrollo de condiciones anóxicas-euxínicas, la somerización del quimioclineo y el predominio de la materia orgánica marina y de la productividad primaria por parte de organismos procariotas.

El gran espesor de los intervalos de roca bituminosa estudiados indica la gran capacidad del ambiente de plataforma somera tanto para generar y sostener las condiciones anóxicas como para producir y preservar grandes volúmenes de materia orgánica, lo cual se tradujo en la sedimentación de secciones expandidas de espesor anómalo con respecto a los intervalos de roca correspondientes a los EOAs 1a y 1b en otras localidades geográficas. Estas propiedades fueron intrínsecas de los mares epicontinentales y ubicados en paleo-latitudes tropicales y sub-tropicales durante el Cretácico medio. Dichos espesores anómalos dentro del Grupo Cogollo son mayores en el oeste de la cuenca de Maracaibo con respecto al área central de la misma, lo que indica mayores paleo-profundidades y un posible diacronismo en el inicio de anoxia.

La generación y el sostenimiento de las condiciones anóxicas que permitieron la sedimentación de intervalos bituminosos dentro del Grupo Cogollo fue un fenómeno ligado a los ciclos del nitrógeno y fósforo, los cuales abarcaron diversos procesos tanto de reciclaje de nutrientes como de remineralización de la materia orgánica y la producción de materia orgánica enriquecida en lípidos, principalmente dentro de la zona fótica.

La determinación y el análisis de biomarcadores en muestras con alto contenido de COT indican que la anoxia-euxinia prevaleció durante los intervalos de tiempo de máxima expansión de la zona de mínimo oxígeno, siendo la materia orgánica de origen marina, principalmente la de origen bacterial, sobre la derivada del fitoplancton, principalmente algas marinas, la predominante sobre la de origen terrestre. A su vez, el estudio de petrografía orgánica igualmente arrojó un predominio del querógeno Tipo II, siendo este el predominante en la mayoría de las muestras estudiadas, seguido por el querógeno Tipo II-III.

Los resultados obtenidos a partir de los distintos parámetros de madurez térmica y de generación determinados, indican que los intervalos bituminosos que componen al Miembro Machiques y a la parte superior del Miembro Piché, son rocas madre efectivas, ya que su madurez térmica se ubica entre la ventana temprana y el pico de generación de crudo. Esto implica distancias cortas de migración de los hidrocarburos desde los intervalos de rocas bituminosas hasta los intervalos de rocas compuestas por litofacies calcáreas porosas y ubicadas estratigráficamente en las partes inferior y superior del Miembro Piché de la Formación Apón. De igual forma, el crudo generado por la base de la Formación La Luna migró hacia los intervalos de litofacies calcáreas porosas dentro de la Formación maraca inmediatamente infrayacente.

Recomendaciones

Para complementar el estudio realizado en este trabajo, se recomienda realizar un muestreo sistemático (toma de muestra cada 20 a 25 cm) de los intervalos de roca con alto contenido (%) de COT en los núcleos estudiados y que permita realizar estudios de alta resolución en las siguientes áreas de la geología y la geoquímica:

Petrografía: determinación de la textura depositacional, procesos de mineralización autigénica tanto en los intervalos de rocas de color oscuro y correspondientes a los EOAs como en los intervalos de rocas porosas y que sirven de rocas reservorio dentro del Grupo Cogollo.

Bioestratigrafía: la extracción de los foraminíferos planctónicos de las muestras de roca ricas en materia orgánica, a través del tratamiento con ácido acético según la metodología propuesta por Lirer (2000), permitirá establecer una bioestratigrafía precisa del Aptiense y el Albiense en la

cuenca de Maracaibo, la cual abarque tanto las primeras y últimas apariciones y la diversidad y predominio de determinados géneros y especies, como la abundancia de determinadas morfologías durante los EOAs 1a y 1b.

Geoquímica Isotópica: la determinación de la relación entre los isótopos estables $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) en el carbono orgánico permitirá identificar las excursiones de mayor envergadura (tanto positivas como negativas) y su relación con los contenidos (%) de COT y CO_3^{2-} y realizar las correlaciones con respecto a las curvas isotópicas estándar construidas para las rocas que se corresponden con los EOAs 1a y 1b en las cuencas Vocontian y Umbria-Marche, así como en otras localidades geográficas en Europa, los océanos Pacífico y Atlántico, en México y Colombia y en el norte y costa occidental de África.

Geoquímica inorgánica: la determinación del contenido (%) de CO_3^{2-} en las muestras de rocas bituminosas permitirá determinar tanto la influencia del efecto de dilución del carbonato como la ciclicidad ligada a la alternancia de fenómenos paleo-climáticos. A su vez, la determinación de ciertos elementos traza como el V, U, Ni, Mo, Cu, Zn, Co, Cu, Mn y otros en mayores concentraciones como el Fe, permitirán determinar las fluctuaciones en las condiciones anóxicas, anóxicas-euxínicas, sub-óxicas o dis-óxicas en la columna de agua y en la interface agua-sedimento. Las concentraciones de dichos elementos deben ser normalizadas con respecto al Al, ya que este elemento es indicativo de la fracción de minerales aluminosilicatos. El grado de enriquecimiento o empobrecimiento de un elemento traza en una lutita negra debe ser evaluado con respecto a su concentración en una serie de facies de lutitas que son usadas como referencia estándar “average shale composition” (Wedepohl, 1971, 1991; Taylor y McLennan, 1985; McLennan, 2001; todos citados en Tribovillard *et al.*, 2006). La normamización con respecto al Al es muy útil para comparar la concentración de elementos traza en muestras con una amplia variabilidad en el contenido (%) de CO_3^{2-} y de sedimentos aluminosilicatos (Pedersen y Calvert, 1993). Por su parte, el influjo de estos últimos y del cuarzo puede ser estimado a partir de la determinación de la concentración de elementos como el Si, Al, K, Na y Mg.

Geoquímica orgánica: la aplicación de la técnica Pirólisis Rock-Eval 6 a las muestras de roca con alto contenido de materia orgánica y la respectiva determinación del contenido (%) de COT y

del resto de los parámetros Rock-Eval, permitiría atar la información obtenida sobre el contenido de carbonato y la influencia del efecto de dilución y las variaciones en las condiciones redox en la sedimentación de los distintos intervalos de “black shales” dentro del Grupo Cogollo, lo que aunado a los valores de Índice de Hidrógeno, permitirá identificar la relación entre los valores de este parámetro, el contenido de COT y los valores de $\delta^{13}\text{C}$. De igual forma, la determinación de los biomarcadores ya determinados en las muestras estudiadas en este trabajo, así como otros de particular interés como el isorenieratano, clorobactano, licopano, isoprenoides tetraéteres con estructuras GDGT y ciertas relaciones entre biomarcadores *n*-alcanos, permitirá determinar: (a) las fluctuaciones en las condiciones del ambiente de sedimentación, de acuerdo a las variaciones en la oxicidad en la interface agua-sedimento (licopano); (b) el desarrollo o no de las condiciones anóxicas dentro de la zona fótica (isorenieratano y clorobactano); (c) las fluctuaciones en la estratificación de las aguas, el desarrollo de condiciones hipersalinas, el desarrollo del quimiocline y su relación con la expansión de la zona de mínimo oxígeno y el predominio de condiciones anóxicas-euxínicas (conjunción de datos obtenidos a partir de los biomarcadores gammacerano, isorenieratano, clorobactano y dibenzotiofeno); (c) las alternancias de períodos con un predominio de la productividad de materia orgánica marina y períodos con un predominio del influjo de materia orgánica terrestre, así como el predominio de la productividad de organismos procariotas o eucariotas (relación entre las distintas clases de biomarcadores como los hopanos, terpanos tricíclicos y esteranos); (d) el posible florecimiento de arqueas (microorganismos unicelulares procariotas) y su aporte como productores primarios durante la sedimentación de los EOAs 1a y 1b en la cuenca de Maracaibo (isoprenoides GDGT) y; (e) el aporte de materia orgánica derivada de cianobacterias, algas marinas, zooplancton, y materia orgánica terrestre (*n*-alcanos).

BIBLIOGRAFÍA

- Alberdi-Genolet, M., Tocco, R., 1999. Trace metals and organic geochemistry of the Machiques Member (Aptian-Albian) and La Luna Formation (Cenomanian-Campanian), Venezuela. *Chemical Geology*, 160, 19-38.
- Amores, D, R., Warren, L. A., 2007. Identifying when microns biosilicify: The interconected requiremnts of acidic pH, colloidal SiO₂ and exposed microbial Surface. *Chemical Geology*, 240, 298-312.
- Ando, A., Huber, B. T., Premoli Silva, I., 2013. *Paraticinella rohri* (Bolli, 1959) as the valid name for the latest Aptian zonal marker species of planktonic foraminifera traditionally called *bejaouensis* or *eubejaouensis*. *Cretaceous Research*, 45: 275–287.
- Arthur, M. A., Premoli Silva, I., 1982. Development of widespread organic carbon-rich strata in the Mediterranean Tethys, in *Nature of Cretaceous Carbon-Rich Facies*, edited by S. O. Schlanger and M. B. Cita, pp. 7 – 54, Academic, San Diego, California.
- Arthur, M. A., Jenkyns, H. C., Brumsack, H. J., Schlanger, S. O., 1990. Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic-rich Cretaceous sequences, in *Cretaceous Resources, Events and Rhythms*, NATO ASI Ser., 304, edited by R. N. Ginsburg and B. Beaudoin, p. 75-119, Kluwer Acad., Dordrecht, Netherlandns.
- Arthur, M. A., Sageman, B. B., 1994. Marine black shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 22, 499– 551.
- Audemard, F. A., 2002. Ruptura de los grandes sismos históricos venezolanos de los siglos XIX y XX, revelados por la sismicidad instrumental contemporánea. XI Congreso Venezolano de Geofísica, Caracas, Venezuela, Nov. 17-20, 2002.
- Audemard, F. E., Audemard, F. A., 2002. Structure of the Mérida Andes, Venezuela: relations with the South América-Caribbean geodynamic interaction. *Tectonophysics*, 345, 299-327.
- Azpirixaga, I., 1991. Carbonate depositional styles controlled by siliciclastic influx and relative sea level changes, Coger Cretaceous, Central Lake Maracaibo, Venezuela. Unpublished MA Thesis, University of Texas at Austin.
- Bachmann, R., 2001. The Caribbean plate and the question of its formation. Institute of Geology, University of Mining and Technology Freiberg. Department of Tectonophysics. P. 1 – 17.
- Baquero, M., 2015. Evolución geodinámica del noroccidente de Venezuela, basado en nuevos datos de geocronología, geoquímica e isotópicos. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, 355 p.
- Bartok, P., Reijers, T. J . A., Juhasz, I., 1981. Lower Cretaceous Cogollo Group, Maracaibo Basin, Venezuela: *Sedimentology, Diagenesis and Petrophysics*. *AAPG Bulletin*. 65, N^o.6, 1110-1134.
- Bartok, P., 1993. Prebreakup geology of the Gulf of Mexico-Caribbean: its relation to Triassic and Jurassic rift systems of the regio. *Tectonics*, 12, 441-459.
- Bartok, P., Mejia-Hernandez, M. C., Ismael, M., 2015. Paleogeographic constraints on Middle- to Late-Jurassic tectonic reconstruction of the Maya Block of southern Mexico and equivalent strata of northwestern South America, in C. Bartolini and P. Mann, eds., *Petroleum Geology and potential of the Colombian Caribbean Margin: AAPG Memoir 108*, p. 201–216.
- Bates, R. L., Jackson, J. A., 1980. *Glossary of Geology*. Second Edition. American Geological Institute, Falls Church, Virginia, U.S.A, 751 p.
- Baudin, F., Fiet, N., Coccioni, R., Galeotti, S., 1998. Organic matter characterization of the Selli Level (Umbria-Marche Basin, central Italy), *Cretaceous Research*, 19, 701-714.

- Beerling, D. J., Lomas M. R., Grocke, R. D. R., 2002, On the nature of methane gas-hydrate dissociation during the Toarcian and Aptian oceanic anoxic events. *Am. J. Sci.*, 302, 28–49.
- Behar, F., Beaumont, V., Penteado, H.L. De B., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performance and Developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56, 2, 111-134.
- Bellanca, A., Erba, E., Neri, R., Premoli Silva, I., Sprovieri, M., Tremolada, F., Verga, D., 2002. Paleooceanographic significance of the Tethyan “Livello Selli” (Early Aptian) from the Hybla Formation, northwestern Sicily: biostratigraphy and high-resolution chemostratigraphic records. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 185, 175– 196.
- Bjerrum, C. J., Bendtsen, J., Legarth, J. J. F., 2006. Modeling organic carbon burial during sea level rise with reference to the Cretaceous. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 7(5), 24 p.
- Bird, D. E., Hall, S. A., Burke, K., Casey, J. F., Sawyer, D. S., 2007. Early Central Atlantic Ocean seafloor spreading history. *Geosphere*, 3 (5): 282-298.
- Blättler, C. L., Jenkyns, H. C., Reynard, L. M., Herderson, G. M., 2011. Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 309, 77-88.
- Bottini, C., Cohen, A. S., Erba, E., Jenkyns, H. C., Coe, A. L., 2012. Osmium isotope evidence for volcanism, weathering and ocean mixing during the early Aptian OAE 1a. *Geology*, 40, p. 583–586.
- Bottini, C., Erba, E., Tiraboschi, D., Jenkyns, H. C., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2015, Climate variability and relationship with ocean fertility during the Aptian Stage. *Climate of the Past Discussion*, v. 11, p. 383-402.
- Bralower, T. J., Fullagar, P. D., Paull, C. K., Dwyer, G. S., Leckie, R. M., 1997. Mid-Cretaceous strontium-isotope stratigraphy of deep-sea sections, *GSA Bulletin*, 109(10), 1421-1442.
- Bralower, T. J., Cobabe, E., Clement, B., Sliter, W. V., Osburn, C. L., Longoria, J., 1999. The record of global change in mid-Cretaceous (Barremian-Albian) sections from the Sierra Madre, northeastern Mexico. *Journal of Foraminiferal Research*, v. 29, n. 4, p. 418-437.
- Bralower, T. J., Lorente, M. A., 2003. Paleography and stratigraphy of La Luna Formation and related Cretaceous anoxic depositional systems, *Palaios*, 18, 301-304.
- Brocks J. J., Summons R. E., 2004. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. *In: Treatise on Geochemistry Vol 8, Biogeochemistry*. Schlesinger WH (ed) Elsevier - Pergamon, Oxford, p 63-115
- Brocks, J. J., Pearson, A., 2005. Building the Biomarker Tree of Life. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 59, 233-258.
- Campos Alvarez, N. O., Roser, B. P., 2007. Geochemistry of black shales from the Lower Cretaceous Paja Formation, Eastern Cordillera, Colombia: Source Weathering, provenance, and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences*, 23, 271-289.
- Cao, C., Love, G. D., Hays, L. E., Wang, W., Shen, S., Summons, R. E., 2009. Biogeochemical evidence for euxinic oceans and ecological disturbance presaging the end-Permian mass extinction event. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 281, n. 3–4, p. 188–201.
- Calvert, S. E; Pedersen, T. F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67-88.
- Carvajal-Chitty, H. I., 2015. Paleoecología del Aptiense-Albiense del Oriente de Venezuela. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 163 P. (no publicado)

- Chacartegui, F. J., 1985. Estudio Sedimentológico en el Grupo Cogollo del Cretáceo Inferior. VI Congreso Geológico Venezolano, Caracas, *Memorias*, V. 2891 -1921.
- Chalansonnet S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C., Peniguel G., Couderc R., 1988. Cyanobacterial resistant biopolymers. Geochemical implications of the properties of *Schizothrix sp.* resistant material. *Org. Geochem.* 13, 1003–10.
- Channell, J. E. T., Erba, E., Muttoni, G., Tremolada, F., 2000. Early Cretaceous magnetic stratigraphy in the APTICORE drill core adjacent outcrop at Cismon (Southern Alps, Italy), and correlation to the proposed Barremian–Aptian boundary stratotype. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 112, 1430–1443.
- Coccioni, R., Luciani, V., Marsili, A., 2006. Cretaceous oceanic anoxic events and radially elongated chambered planktonic foraminifera: Paleocological and paleoceanographic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology*, 235, 66-92.
- Coccioni, R., Sabatino, R., Frontalini, F., Gardin, S., Sideri, M., Sprovieri, M., 2015. The neglected history of the Oceanic Anoxic Event 1b: insights and new data from the Poggio le Guaine section (Umbria-Marche basin), *Stratigraphy*, v. 11, nos. 3-4, 245-282.
- Coffin, M. F., Pringle, M. S., Duncan, R. A., Gladchenko, T.P., Storey, M., Müller, R.D., and Gahagan, L.A., 2002. Kerguelen hotspot magma output since 130 Ma. *Journal of Petrology*, v. 43, p. 1121–1137.
- de Boer, P. L., Smith, D. G., 1994. Orbital forcing and cyclic sequences. In: Orbital forcing and cyclic sequences (Eds P.L. de Boer and D.G. Smith), *Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment.*, 19, 1–14. Blackwell.
- de Boer, P. L., Trabucho Alexandre, J., 2012. Orbitally forced sedimentary rhythms in the stratigraphic record: is there room for tidal forcing?, *Sedimentology*, 59, 379-392.
- Decho, A. W., 2009. Overview of biopolymer-induced mineralization: What goes on in biofilms?. *Ecological Engineering*. 8 p.
- de Gea, G. A., Castro, J. M., Aguado, R., Ruiz-Ortiz, P. A., Company, M., 2003. Lower Aptian isotope stratigraphy from distal carbonate shelf setting: the Cau section, Prebetic zone, SE Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology*, 200, 207-219.
- De La Rocha, C. L., 2011. The Biological Pump. In: *Geochemistry of Earth Surface Systems*. Edited by H. D. Holland and K. K. Turekian. First Edition. Elsevier, 426-452.
- Demaison, G. J., Moore, G. T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis, *AAPG Bulletin.*, 64, 1179-1209.
- De Romero, L. M., Galea-Alvarez, F. A., 1995, Campanian *Bolivinoidea* and microfacies from the La Luna Formation, western Venezuela, *Marine Micropaleontology*, v. 26, p. 385–404.
- De Romero, L. M., Truskowski, I., Bralower, T. J., Bergen, J. A., Odreman, O., Zachos, J. C., Galea-Alvarez, F. A., 2003. An integrated calcareous microfossil biostratigraphic and carbon-isotope stratigraphic Framework for the La Luna Formation, Western Venezuela, *Palaios*, 18, 349-366.
- Didyk, B. M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, C., 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Dilek, Y., 2003. Ophiolite pulses, mantle plumes and orogeny. En: Dilek Y. & P.T. Robinson (eds) *Ophiolites in Earth History*. Geological Society, London, Special Publication, 218: 9-19.

- Dumitrescu, M., Brassell, S. C., 2005. Biogeochemical assessment of sources of organic matter and paleoproductivity during the early Aptian Oceanic Anoxic Event at Shatsky Rise, ODP Leg 198. *Organic Geochemistry*, 36, 1002-1022.
- Dumitrescu, M., Brassell, S. C., 2006. Compositional and isotopic characteristics of organic matter for the early Aptian oceanic anoxic event at Shatsky Rise, ODP Leg 198, *Palaeogeography. Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 235, 168-191.
- Dunham, R. J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Classification of Carbonate Rocks. Memoir 1. AAPG, 108-121.
- Duncan, R. A., 2002. A time for construction of the Kerguelen Plateau and Broken Ridge. *Journal of Petrology*, 43, 1109-1119.
- Duque-Botero, F., Maurrasse, F.J-M.R., 2004. Cyanobacterial productivity, variations in the organic carbon, and facies of the Indidura Formation (Cenomanian-Turonian), northeastern Mexico, *Journal of Iberian Geology*, 31, 85-98.
- Dupraz, C., Visscher, P.T., 2005. Microbial lithification in marine stromatolites and hypersaline mats. *Microbiology*, 13, 9, 429-439.
- Dupraz, C., Reid, P. R., Braissant, O., Decho, A. W., Norman, R. S., Visscher, P. T., 2008. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats, *Earth Science Reviews*, 96, 141-162.
- Emeis, K. C., Weissert, H., 2009. Tethyan-Mediterranean organic carbon-rich sediments from Mesozoic black shales to sapropels. *Sedimentology* 56, 247-266.
- Erba, E. 2004. Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events, *Marine Micropaleontology*, 52., 85-106.
- Erba, E., Bottini, C., Weissert, H.J., Keller, C.E., 2010. Response to comment on "Calcareous nannoplankton response to Surface-water acidification around Oceanic Anoxic Event 1a". *Science* 332, 175.
- Erba, E., Duncan, R. A., Bottini, C., Tiraboschi, D., Weissert, H., Jenkyns, H. C., Malinverno, A., 2015, Environmental consequences of Ontong Java Plateau and Kerguelen Plateau volcanism, in Neal, C.R., Sager, W.W., Sano, T., and Erba, E., eds., The Origin, Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large Igneous Provinces: *Geological Society of America, Special Paper 511*
- Erbacher, J., Thurow, J., Littke, R. 1996. Evolution patterns of radiolaria and organic matter variations: A new approach to identify sea level changes in mid-Cretaceous pelagic environments. *Geology*, 24, 499-5022.
- Erbacher, J., Huber, B. T., Norris, R. D., Markey, M., 2001. Increased thermohaline stratification as a possible cause for an ocean anoxic event in the Cretaceous period, *Nature*, 409, 325-327.
- Erbacher, J., Friedrich, O., Wilson, P. A., Birch, H., Mutterlose, J., 2005. Stable organic carbon isotope stratigraphy across Oceanic Anoxic Event 2 of Demerara Rise, western tropical Atlantic. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6, Q06010, doi:10.1029/2004GC000850.
- Erlich, R., Macsotay, O., Nederbragt, A., Lorente, M., 1999. Palaeoecology, palaeogeography and depositional environments of Upper Cretaceous rocks of western Venezuela. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 153, 203-238.
- Escalona, A., Mann, P., 2003. Paleogene depocenter along the northeast margin of the Maracaibo Basin: Structure along an exhumed Eocene age lateral ramp fault in western Venezuela (abs.): AAPG Annual Meeting Program, 12, 50-51.

- Escalona, A., Mann, P., 2006. An overview of the petroleum system of the Maracaibo basin. *AAPG Bulletin*, 90, 4, 657-678
- Espín-Gil, M. G., 2009. A sedimentological and stratigraphic study of the Cogollo Group limestones (Lower Cretaceous), Maracaibo Basin, Western Venezuela. Doctoral Dissertation, Kingston University (no publicado).
- Falkowski, P. G., 2003. Biochemistry of Primary Production in the Sea. *Treatise on Geochemistry*, 8, 185-213.
- Fischer, A. G., D'Argenio, B., Premoli Silva, I., Weissert, H., Ferreri, V., 2004. Cyclostratigraphic approach to Earth's history. In: *Cyclostratigraphy: approaches and case histories* (Eds B. D'Argenio, A.G. Fischer, I. Premoli Silva, H. Weissert and V. Ferreri), *SEPM Spec. Publ.* 81, 5-13.
- Flögel, S., Wallmann, K., Poulsen, C. J., Zhou, J., Oschlies, A., Voigt, S., Kuhnt, W., 2011. Simulating the biogeochemical effects of volcanic CO₂ degassing on the oxygen-state of the deep ocean during the Cenomanian/Turonian Anoxic Event (OAE2). *Earth and Planetary Science Letters*, 305, 371-384.
- Flügel, E., 2010. *Microfacies of carbonate rocks*. Springer-Verlag. Second Edition, 924 p.
- Föllmi, K. B., 2012. Early Cretaceous life, climate and anoxia, *Cretaceous Research*, 35, 230-257.
- Ford, A., Houbolt, J. J. H. C., 1963. Las microfácies del Cretáceo de Venezuela Occidental: Leiden, The Netherlands, E. J. Brill, 6, 109 p.
- Frey, F., Coffin, M., Wallace, P.J., 1999. Origin and evolution of a submarine large igneous province: the Kerguelen Plateau and Broken Ridge, southern Indian Ocean. *Eos. Trans. AGU* 80 (46), F1103 (Fall Meet. Suppl., 1103).
- Frey, F. A., Coffin, M. F., Wallace, P. J., Quilty, P. J., 2003. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 183: College Station, Texas, Ocean Drilling Program.
- Friedman, G. M., 1980. Dolomite is an evaporate mineral: evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the red sea. *SEPM Special Publication No. 28*, 69-80.
- Friedrich, O., Nishi, H., Pross, J., Schmiedl, G., Hemleben, C., 2005. Millennial- to Centennial-Scale Interruptions of the Oceanic Anoxic Event 1b (Early Albian, mid-Cretaceous) inferred from benthic foraminiferal repopulation events. *Palaios*, 20, 64-77.
- Friedrich, O., Erbacher, J., Moriya, K., Wilson, P. A., Kuhnert, H., 2008. Warm saline intermediate waters in the Cretaceous tropical Atlantic Ocean. *Nature Geoscience*, 1, 453-457.
- Galea-Álvarez, F.A., 1989. Microfacies, edad y ambiente de sedimentación de la Formación La Luna, Flanco Norandino, Venezuela: Contribuciones de los Simposios sobre el Cretácico de América Latina, Parte A, Eventos y Registro Sedimentario, Buenos Aires, 57-73.
- Gaona-Narváez, T., Maurrased, F. J., Moreno-Bedmar, J. A., 2013a. Stable carbon-isotope stratigraphy and ammonite biochronology at Madotz, Navarra, northern Spain: implication for the timing and duration of oxygen depletion during OAE-1a. *Cretaceous Research*, 40, 143-157.
- Gaona-Narváez, T., Maurrased, F. J., Etayo-Serna, F., 2013b. Geochemistry, palaeoenvironments and timing of Aptian organic-rich beds of the Paja Formation (Curití, Eastern Cordillera, Colombia). *Geological Society, London, Special Publication*, 382, 18 p.
- Gallango, O., Tocco, R., 1994. Análisis geológico integrado de las cuencas Barinas-Maracaibo. Síntesis Geoquímica de Crudos. Informe Técnico INTEVEP, S.A. Filial de Petroleos de Venezuela, S.A. (no publicado).
- Gallango, O., Novoa, E., Bernal, A., 2002. The petroleum system of the central Perijá belt, western Venezuela. *AAPG Bulletin*, 86, N^o.7, 1263-1284.

- Giorgioni, M., Keller, C. E., Weissert, H., Hochuli, P., Bernasconi, S., 2015. Black shales – from coolhouse to greenhouse (early Aptian), *Cretaceous Research*, 56, 716-731.
- Giunta, G., Beccaluva, L., Coltorti, M., Siena, F., 2002a. The peri-Caribbean ophiolites: structure, tectono-magmatic significance and geodynamic implications. *Caribbean Journal of Earth Science*, 36, 1-20.
- Giunta G., Beccaluva, L., Coltorti, M., Siena, F., Vaccaro, C., 2002b. The southern margin of the Caribbean plate in Venezuela: tectono-magmatic setting of the ophiolitic units and kinematic evolution. *Lithos*, 63, 19-40.
- Goddard, D.A., Talukdar, S.C., 2002. Cretaceous fine-grained Mudstones of the Maracaibo Basin, Venezuela. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, V 52, 1093-1101.
- González De Juana, C., Iturralde De Orozema, J. y Picard Cadillat, X., 1980. Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones FONINVES. Tomos I y II.
- Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Hilgen, F. J., 2012. On the Geologic Time Scale, *Newsletters on Stratigraphy*, 45, 2, 171-188.
- Gregg, J. M., Howard, S. A., Mazullo, S. J., 1992. Early diagenetic recrystallization of Holocene (< 3000 years old) peritidal dolomites, Ambergris Cay, Belize. *Sedimentology*, 39, 143-160.
- Handoh, I. C., Lenton, T. M., 2003. Periodic mid-Cretaceous oceanic anoxic events linked by oscillations of the phosphorus and oxygen biogeochemical cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 17, 4.
- Handoh, I. C., Bigg, G. R., Jones, E. J. W., 2003. Evolution of upwelling in the Atlantic Ocean basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 202, 1, 31-58.
- Haq, B. U., Hardenbol, J., Vail, P. R., 1988. Mesozoic and Cenozoic chronostratigraphy and cycles of sea-level change, in *Sea-Level Changes: An Integrated Approach*, edited by C. K. Wilgus et al., Spec. Publ. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., 42, 71-108.
- Haq, B. U., 2014. Cretaceous eustacy revisited. *Global and Planetary Change*, 113, 44-58.
- Hay, W. W., 2009. Cretaceous oceans and ocean modeling. *SEPM Special Publication*, 91, 243-271.
- Hay, W. W., 2011. Can humans force a return to a 'Cretaceous' climate? *Sedimentary Geology*, 235, 5-26.
- Hay, W. W., Floegel, S., 2012. New thoughts about the Cretaceous climate and oceans. *Earth-Science Reviews*, 115, 262-272.
- Heimhofer, U., Hochuli, P. A., Herrle, J. O., Weissert, H., 2006. Contrasting origins of Early Cretaceous black shales in the Vocontian basin: Evidence from palynological and calcareous nannofossil records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 235, 93-109.
- Herrle, J. O., Mutterlose, J., 2003. Calcareous nannofossils from the Aptian-Lower Albian of southeast France: palaeoecological and biostratigraphic implications. *Cretaceous Research*, 24, 1-22.
- Herrle, J. O., Pross, J., Friedrich, O., Köbller, P., Hemleben, C., 2003a. Forcing mechanisms for mid-Cretaceous black shale formation: Evidence from the Upper Aptian and Lower Albian of the Vocontian Basin (SE France), *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 190, 399-426.
- Herrle, J. O., Pross, J., Friedrich, O., Hemleben, Ch., 2003b. Short-term environmental changes in the Cretaceous Tethyan Ocean: micropaleontological evidence for the early Albian OAE 1b. *Terra Nova*, 15, 14-19.

- Herrle, J. O., Kößler, P., Friedrich, O., Erlenkeuser, H., Hemleben, H., 2004. High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): A stratigraphic tool for the paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. *Earth Planetary Science. Letters*, 218, 149-161.
- Herrle, J.O., Kössler, P., Bollmann, J., 2010. Palaeoceanographic differences of early Late Aptian black shale events in the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 297, 367-376.
- Hilgen, J., Krijgsman., 1999. Ciclostratigraphy and astrochronology of the Tripoli diatomite formation (pre-evaporite Missinian, Sicily, Italy). *Terra Nova*, 11, 16-22.
- Hoernle, K., Hauff, F., van den Bogaard, P., Werner, R., Mortimer, N., Geldmacher, J., Garbe-Schönberg, D., Davy, B., 2010. Age and geochemistry of volcanic rocks from the Hikurangi and Manihiki oceanic Plateaus. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 7196–7219.
- Hofmann, P., Wagner, T., 2011. ITCZ controls on Late Cretaceous black shale sedimentation in the tropical Atlantic Ocean. *Paleoceanography* 26, 4.
- Huang, C., Hinnov, L., Fischer, A. G., Grippo, A. and Herbert, T., 2010. Astronomical tuning of the Aptian Stage from Italian reference sections. *Geology*, 30: 899–902.
- Huber, B. T., Hodell, D. A., Hamilton, C. P., 1995. Middle-Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: Stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 107, 1164– 1191.
- Huber, B. T., Leckie, R. M., Norris, R. D., Bralower, T. J., CoBabe, E., 1999. Foraminiferal assemblage and stable isotopic change across the Cenomanian-Turonian boundary in the subtropical North Atlantic. *Journal of Foraminiferal Research.*, 29, 392–417.
- Huber, B. T., Norris, R. D., MacLeod, K. G., 2002. Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous, *Geology*, 30, 123–126.
- Huber, B.T., Leckie, R.M., 2011. Planktic foraminiferal species turnover across deep-sea Aptian/Albian Boundary sections. *Journal of Foraminiferal Research*, 41, 1, 53-95.
- Huber, B. T., Macleod, K. G., Gröcke, D. R., Michal Kucera, M., 2011. Paleotemperature and paleosalinity inferences and chemostratigraphy across the Aptian/Albian boundary in the subtropical North Atlantic. *Paleoceanography*, 26, 4
- Hughes, W., Holba, A., Dzou, L., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3581–3598.
- Hunt, J. M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman. New York, Second Edition, 743 p.
- International Commission on Stratigraphy., 2016. International Stratigraphic Chart.
- Jahren, A. H., 2002. The biochemical consequences of the mid-Cretaceous superplume. *Journal of Geodynamic*, 34, 177-191.
- James, K. H., 2000. The Venezuelan Hydrocarbon habitat, part 1: Tectonics, Structure, Palaeoceanography and Source Rocks. *Journal of Petroleum Geology*, 23, 1, 5-53
- James, K. H., 2009. Evolution of Middle America and the in situ Caribbean plate model. In: James K.H., M.A. Lorente & J.L. Pindell (eds) The origin and evolution of the Caribbean plate. *Geological Society, London, Special Publications*, 328, 127-138.

- Jenkyns, H. C., 1980. Cretaceous Anoxic Oceanic Events: From Continents to Oceans. *Journal of Geological Society*, 137, 171-188.
- Jenkyns, H. C., Wilson, P. A., 1999. Stratigraphy, paleoceanography, and evolution of Cretaceous Pacific guyots: Relics from a greenhouse Earth. *American Journal of Science*, 299, 341-392.
- Jenkyns, H. C., 2003. Evidence for rapid climate change in the Mesozoic-Paleogene greenhouse world, *Philosophical Transactions of the Royal Society, Ser. A*, 361, 1885-1916.
- Jenkyns, H. C., Matthews, A., Tsikos, H., Erel, Y., 2007. Nitrate reduction, sulfate reduction, and sedimentary iron isotope evolution during Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, 22, 3.
- Jenkyns, H. C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic event. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11, 3.
- Jones, C. E., Jenkyns, H. C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and sea floor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science*, 301, 2, 112-140.
- Karakitsios, V., Tsikos, H., Van Breugel, Y., Bakopoulos, I., Koletti, L., 2004. Cretaceous oceanic anoxic events in western continental Greece. *Bulletin of Geological Society of Greece*, 36, 2, 846-855
- Karakitsios, V., Tsikos, H., van Breugel, Y., Koletti, L., J. S. Sinninghe Damsté, J. S., Jenkyns, H. C., 2007. First evidence for the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE 2, 'Bonarelli' event) from the Ionian Zone, western continental Greece. *International Journal of Earth Science*, 96, 343-352.
- Kashiyama, Y., Ogawa, N. O., Kuroda, J., Shiro, M., Nomoto, S., Tada, R., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2008. Diazotrophic cyanobacteria as the major photoautotrophs during mid-Cretaceous oceanic anoxic events: Nitrogen and carbon isotopic evidence from sedimentary porphyrin. *Organic Geochemistry*, 39, 532-549.
- Kazmierczak, J., Kempe, S., 1992. Recent cyanobacterial counterparts of Paleozoic *Wetheredella* and related problematic fossils. *Palaios*, 7, 3, 294-304.
- Kennedy, W. J., Gale, A. S., Bown, P. R., Caron, M., Davey, R. J., Gröcke, D., Wray, D. S., 2000. Integrated stratigraphy across the Aptian-Albian boundary in the Marnes Bleues, at the Col de Pré-Guittard, Arnyon (Drome), and at Tartonne (Alpes-de-Haute-Provence), France: a candidate Global Boundary Stratotype Section and Boundary Point for the base of the Albian Stage. *Cretaceous Research*, 21, 591-720.
- Kennedy, W. J., Gale, A. S., Huber, B. T., Petrizzo, M. R., Bown, P., Barchetta, A., Jenkyns, H. C., 2014. Integrated stratigraphy across the Aptian/Albian boundary at Col de Pré-Guittard (southeast France): A candidate Global Boundary Stratotype Section. *Cretaceous Research*, 51: 248-259.
- Kerr, A. C., 1998. Oceanic plateau formation: A cause of mass extinction and black shale deposition around the Cenomanian-Turonian boundary?. *Journal of Geological Society of London*, 155, 4, 619-626.
- Kidder, D. L., Worsley, T. R., 2010. Phanerozoic large igneous provinces (LIPs), HEATT (Haline Euxinic Acidic Thermal Transgression) episodes and mass extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 295, 1, 162-191.
- Kidder, D. L., Worsley, T. R., 2012. Human-induced hothouse climate?. *GSA Today* 22, 2, 4-11.
- Killops, S., Killops, V., 2005. Introduction to Organic Geochemistry. Blackwell Publishing. U.S.A, 393 p.
- Konhauser, K., 2007. Introduction to Geomicrobiology. Blackwell Science Ltd. 425 p.
- Kolonics, S., Sinninghe-Damsté, J. S., Böttcher, M., Kuypers, M. M. M., Kuhnt, W., Beckmann, B., G. Scheeder, G., Wagner, T., 2002. Geochemical characterization of Cenomanian/Turonian black shales from the Tarfaya Basin (SW Morocco). *Journal of Petroleum Geology*, 25, 3, 325-350.

Kolonis, S., Wagnet, T., Forster, A., Sinninghe Damsté, J. S., Walsworth-Bell, B., Erba, E., Turgeon, S., Brumsack, H., Chellai, E., Tsikos, H., Kuhnt, W., Kuypers, M. M. M., 2005. Black shale deposition on the northwest African shelf during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event: Climate coupling and global organic carbon burial, *Paleoceanography*, 20, 1.

Kraal, P., Slomp, C.P., Forster, A., Kuypers, M.M.M., 2010. Phosphorus cycling from the margin to abyssal depths in the proto-Atlantic during oceanic anoxic event 2. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 295, 1, 42-54.

Kuhnt, W., Nederbragt, A., Leine, L. 1997. Cyclicity of Cenomanian/ Turonian organic-rich sediments in the Tarfaya Atlantic Coastal Basin (Morocco). *Cretaceous Research*, 18, 587–601.

Kuhnt, W., Chellai, E. H., Holbourn, A., Luderer, F., Thurow, J., Wagner, T., El Albani, A., Beckmann, B., Herbin, J.-P., Kawamura, H., Kolonis, S., Nederbragt, S., Street, C., Ravillious, K., 2001. Morocco Basin's sedimentary record may provide correlations for Cretaceous paleoceanographic events worldwide. *Eos*, 82, 33, 361–364.

Kuroda, J., Ogawa, N. O., Tanimizu, M., Coffin, M. F., Tokuyama, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2007. Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters*, 256, 211–223.

Kuypers, M. M. M., Blokker, P., Erbacher, J., Kinkel, H., Pancost, R. D., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J. S., 2001. Massive Expansion of Marine Archaea during a Mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Event. *Science*, 293, 92, 92-94.

Kuypers, M. M. M., Blokker, P., Hopmans, E. C., Kinkel, H., Pancost, R. D., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J. S., 2002a. Archaeal remains dominate marine organic matter from the early Albian oceanic anoxic event 1b. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 185, 211-234.

Kuypers, M. M. M., Pancost, R. D., Nijenhuis, I. A., Sinninghe Damsté, J. S., 2002b. Enhanced productivity led to increased organic carbon burial in the euxinic North Atlantic basin during the late Cenomanian oceanic anoxic event, *Paleoceanography*, 17, N°4, 1051.

Kuypers, M. M. M., Sliemers, A. O., Lavik, G., Schmid, M., Jørgensen, B. B., Kuenen, J. G., Sinninghe Damsté, J. S., Strous, M., Jetten, M. S. M., 2003. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea, *Nature*, 422, 608-611.

Kuypers, M. M. M., van Breugel, Y., Schouten, S., Erba, E., Sinninghe Damsté, J. S., 2004a. N₂-fixing cyanobacteria supplied nutrient N for Cretaceous oceanic anoxic events. *Geology*, 32, 853-856.

Kuypers, M. M. M., Lourens, L. J., Rijpstra, W. I. C., Pancost, R. D., Nijenhuis, I. A., Sinninghe Damsté, J. S., 2004b. Orbital forcing of organic carbon burial in the proto-North Atlantic during oceanic anoxic event 2. *Earth and Planetary Science Letters*, 228, 465-482.

Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. 53: 421-37.

Larsen, G., Schillingar, G. V., 1979. Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks. Elsevier. 579 p.

Larson, R. L., 1991. Geological consequences of superplumes. *Geology*, 19, 963-966.

Larson, R., Erba, E., 1999. Onset of the mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-Aptian: Igneous events and the biological, sedimentary and geochemical responses. *Paleoceanography*, 14, 6, 663-678.

Leckie, R. M., Bralower, T. J., Cashman, R., 2002. Oceanic anoxic events and plankton evolution: Biotic response to tectonic forcing during the mid-Cretaceous, *Paleoceanography*, 17, 623-642.

- Lenton, T. M., Watson, A. J., 2000. Redfield revisited 2. What regulates the oxygen content of the atmosphere? *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 1, 249–268.
- Ministerio de Energía y Minas., 1997. Ministerio de Energía y Minas. Dirección de Geología. Dirección General Sectorial de Servigeomín. Tercera Edición. Caracas. Venezuela.
- Li, Y.-X., Bralower, T. J., Montañez, I. P., Osleger, D. A., Arthur, M. A., Bice, D. M., Herbert, T. D., Erba, E., Premoli Silva, I., 2008. Toward an orbital chronology for the early Aptian oceanic anoxic event (OAE 1a, ~ 120 M.a), *Earth and Planetary Science Letters*, 271, 88-100.
- Lirer, F., 2000. A new technique for retrieving calcareous microfossils from lithified lime deposits. *Micropaleontology*, 46, 365–369.
- López, L., 2013. Biomarcadores. Aplicaciones en la Geoquímica del Petróleo. Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca – EBUC. Caracas. 122 p.
- Luciani, V., Cobianchi, M., Fabbri, S., 2007. The regional record of Albian Oceanic Anoxic Events at the Apulian Platform (Gargano Promontory, southern Italy). *Revue de Micropaléontologie*, 50, 239-251.
- Lüning, S., Kolonic, S., Belhadj, E. M., Belhadj, Z., Cota, L., Baric, G., Wagner, T., 2004. Integrated depositional model for the Cenomanian-Turonian organic-rich strata in North Africa, *Earth Science Reviews*, 64, 51-117.
- Macellari, C., 1988. Cretaceous paleoceanography and depositional cycles of western South America. *Journal of South America Earth Sciences*, 1, 4, 373-418.
- Macsotay, O., Erlich, R., Peraza, T., 2003. Sedimentary structures of the La Luna, Navay and Querecual Formations, Upper Cretaceous of Venezuela. *Palaaios*, 18, 334-348.
- März, C., Poulton, S. W., Beckmann, B., Küster, K., Wagner, T., Kasten, S., 2008. Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: Dynamics of sulfidic and anoxic, nonsulfidic bottom waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 3703–3717.
- McKirdy, D. M., Summons, R. E., Padley, D., Serafini, K. M., Boreham, C., Struckmeyer, H. I. M., 1994. Molecular fossils and coastal bitumens from southern Australia: signatures of precursor biota and source rock environments. *Organic Geochemistry*, 21, 3-4, 265-286.
- Malinverno, A., Erba, E., Herbert, T. D., 2010. Orbital tuning as an inverse problem: Chronology of the early Aptian Oceanic Anoxic Event 1a (Selli Level) in the Cismon APTICORE. *Paleoceanography* 25, 2.
- Méhay, S., Keller, C. E., Bernasconi, S. M., Weissert, H., Erba, E., Bottini, C., Hochuli, P.A., 2009. A volcanic CO₂ pulse triggered the Cretaceous Oceanic Anoxic Event 1a and a biocalcification crisis. *Geology*, 37, 9, 819–822.
- Méndez-Baamonde, J. 1989a. Modelo depositacional del Grupo Cogollo. Talud externo, márgenes y plataforma interna. VII Congreso Geológico Venezolano. Memorias Tomo II. Barquisimeto. p. 827-851.
- Méndez-Baamonde, J., 1989b. La Formación La Luna. Características de una cuenca anóxica en una plataforma de aguas someras. VII Congreso Geológico Venezolano. Memorias Tomo II. Barquisimeto. p. 851-866.
- Méndez-Baamonde, J., Escandon M., Lagazzi R. 1990. Sedimentos Ricos en Carbono Orgánico en el Grupo Cogollo. El Miembro Machiques como Resultado de Eventos Transgresivos de Carácter Anóxico. II Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica. Caracas, 1990.
- Méndez-Baamonde., J., 2007. Aspectos generales de la sedimentación del Grupo Cogollo durante el Aptiense y Albiense en la Cuenca del Lago de Maracaibo y Perijá. Venezuela. IX Congreso Geológico de Venezuela. Caracas.

- Méndez-Baamonde., J., Baquero, M. y Méndez-Dot, J. A., 2008. Calizas pelágicas derivadas de Eventos Oceánicos Anóxicos 1A y 1B en la Formación Apón del Grupo Cogollo. Cuenca de Maracaibo. Venezuela. Congreso Latinoamericano de Geoquímica Organica. ALAGO 2008. Porlamar. Venezuela.
- Méndez-Baamonde., J., 2009. Carbonatos Sedimentarios. Imprenta Universitaria de la Universidad Central de Venezuela. 289 p.
- Méndez-Baamonde, J., Baquero, M., Méndez-Dot, J. A., 2009. Eventos Oceánicos Anóxicos OAE 1a y OAE 1b en la Formación Apón del Grupo Cogollo durante el Cretácico Temprano. Cuenca de Maracaibo, Venezuela. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica*, 1, 6-18.
- Méndez-Dot, J. A., 2011. Modelos del Holoceno en Venezuela para la formación de dolomita singenética en ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas del archipiélago Los Roques y su utilidad para interpretar facies de dolomita del pasado geológico. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. 194 p. (no publicado)
- Méndez-Dot, J. A., Méndez Baamonde, J., Reyes, D., Whilchy, R., 2015. The Cogollo Group and the Oceanic Anoxic Events 1a and 1b, Maracaibo basin, Venezuela. *Brazilian Journal of Geology*, 45(Suppl 1), 41-61.
- Menegatti, A. P., Weissert, H., Brown, R. S., Tyson, R. V., Farrimond, P., Strasser, A., Caron, M., 1998. High resolution $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphy through the early Aptian "Livello Selli" of the Alpine Tethys, *Paleoceanography*, 13, 5, 530-545.
- Meschede, M., Frish, W., 1998. A plate-tectonic model for the Mesozoic and early Cenozoic history of the Caribbean plate. *Tectonophysics*, 296, 3, 269-291.
- Meschede, M., Frish, W., 2002. The evolution of the Caribbean plate and its relation to global plate motion vectors: geometric constraints for an inter-American origin. In: *Caribbean geology into the third millennium: transaction of the fifteenth Caribbean Geological Conference. University of the West Indies Press, Mona, Jamaica (pp. 1-14).*
- Meyer, K. M., Kump, L. R., 2008. Oceanic euxinia in Earth history: Causes and consequences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36, 251-288.
- Meyers, P. A., 2014. Why are the $\delta^{13}\text{C}$ values in Phanerozoic black shales more negative than in modern marine organic matter. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15, 3085-3106.
- Meyers, P.A., 2006. Paleooceanographic and paleoclimatic similarities between Mediterranean sapropels and Cretaceous black shales. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 235, 305-320.
- Meyers, P.A., Bernasconi, S.M., Forster, A., 2006. Origins and accumulation of organic matter in Albian to antonian black shale sequences on the Demerara Rise, South American Margin. *Organic Geochemistry*, 37, 1816-1830.
- Meyers, P. A., Bernasconi, S. M., Yum, J.-G., 2009. 20 My of nitrogen fixation during deposition of mid-Cretaceous black shales on the Demerara Rise, equatorial Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry*, 40, 158-166.
- Mittchel, R. N., Bice, D. M., Montanari, A., Cleaveland, L. C., Christianson, K. T., Coccioni, R., Hinnov, L. A., 2008. Oceanic Anoxic Cycles?. Orbital prelude to the Bonarelli Level (OAE 2). *Earth and Planetary Science Letters*, 267, 1, 1-16.
- Mongenot, T., Tribovillard, N.P., Desprairies A., Lallier-Vergés, E., Laggoun-Defarge, F., 1996. Trace elements and paleoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rock: the Cretaceous La Luna Formation of Venezuela. *Sediimentary Geology*, 103, 23-37.
- Morel, F. M. M., Price N. M., 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 300, 5621, 944-947.

- Mort, H. P., Adatte, T., Föllmi, K. B., Keller, G., Steinmann, P., Matera, V., Berner, Z., Stüben, D., 2007. Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2. *Geology* 35, 6, 483–486.
- Moulin, M., Aslanian, D., Unternehr, P., 2010. A new starting point for the South and Equatorial Atlantic Ocean. *Earth-Science Reviews*, 98 (1-2), 1-37.
- Naafs, B. D. A., Castro, J. M., De Gea, G. A., Quijano, M. L., Schmidt, D. N., Pancost, R. D., 2016. Gradual and sustained carbon dioxide release during Aptian Oceanic Anoxic Event 1a. *Nature Geoscience*, 9, 2 135-139.
- Najarro, M., Rosales, I., Moreno-Bedmar, J. A., de Gea, G. A., Barrón, E., Company, M., Delanoy, G., 2011. High resolution chemo- and biostratigraphic records of the Early Aptian oceanic anoxic event in Cantabria (N Spain): Paleooceanographic and paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 299, 137-158.
- Noguera, M., 2009. Analysis of provenance of Late Cretaceous-Eocene turbidite sequences in northern Venezuela, tectonic implications on the evolution of the Caribbean. University of Georgia, Athens, USA. Maestría en Ciencias, 202 p.
- Noguera, M., Wright, J. E., Urbani, F., Pindell, J. L., 2011. U-Pb geochronology of detrital zircons from the Venezuelan passive margin: Implications for an Early Cretaceous Proto-Orinoco river system and Proto-Caribbean oceanic basin paleogeography. *Geologica Acta*, 9, 3-4: 1-22.
- Núñez-Useche F., Barragan R., Moreno-Bedmar J. A., Canet, C., 2014. Mexican archives for the major Cretaceous Oceanic Anoxic Events. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 66, 3, 491-505.
- Núñez-Useche F., Canet, C., Barragán, R., Alfonso, P., 2016. Bioevents and redox conditions around the Cenomanian-Turonian anoxic event in Central Mexico. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 449, 205-226.
- Oglesby, R and Park, J., 1989. Cyclic sedimentation, climate and orbital insolation changes in the Cretaceous. *Encyclopedia of Earth System*, 2, 13-27.
- Ogg, J., Agterberg, F. P., Gradstein, F. M., 2004. The Cretaceous Period, In: Gradstein, F., Ogg, J., Smith, A. (eds.), *A Geologic Time Scale*: Cambridge, Cambridge University Press, 344-383.
- Ogg, J. C., Hinnov, L. A., 2012. Cretaceous. In: Gradstein, F. M., et al., Eds., *The geologic time scale 2012*, 793–853. Cambridge: Cambridge University Press.
- Ohkouchi, N., Kashiya, Y., Kuroda, J., Ogawa, N. O., Kitazato, H., 2006. The importance of diazotrophic cyanobacteria as a primary producers during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Biogeoscience*, 3, 467-478.
- Orihuela, N., 2012. Análisis de la placa caribe a partir de modelos integrados de anomalías de campos potenciales. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. 101 p. (no publicado)
- Pancost, R. D., Crawford, N., Magness, S., Turner, A., Jenkyns, H. C., Maxwell J. R., 2004. Further evidence for the development of the photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events. *Journal of Geological Society*, 161, 353-364.
- Parnaud, F., Passalacqua H., De Toni, B., Loureiro, D., Gou, Y., Gallango, O., Capello, M.A., Tocco, R., Pascual, J., Colleta, B., Roure, F., 1994. Análisis geológico integrado de las cuencas de Barinas y Maracaibo. Informe Gerencial. PDVSA. INTEVEP S.A. Los Teques (Informe interno no publicado).
- Parnaud F., Gou, Y., Pascual, J. C., Capello, M. A., Truskowski, I., Passalacqua, H., 1995. Stratigraphic synthesis of western Venezuela. In: Tankar, A.J, Suarez, R., and Welsink, H.J., eds., *Petroleum Basins of South America: AAPG Memoir 62*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, p. 681–698.

- Parra, M., Moscardelli, L., Llorente, M. A., 2003. Late Cretaceous anoxia and lateral microfacies changes in the Tres Esquinas Member, La Luna Formation, Western Venezuela. *Palaeos*, 18, 321-333.
- Pearson, S., 1963. Handbook of Well Logs Analysis. Prentice Hall. 326 p.
- Perez-Infante, J., Farrimond, P., Furrer, M., 1996, Global and local controls influencing the deposition of the La Luna Formation (Cenomanian–Campanian), western Venezuela. *Chemical Geology*, 130, 271– 288.
- Peters, K. E., Moldovan, J. M., Schoell, M., Hempkins, W. B., 1986. Petroleum isotopic and biomarker composition related to source rock organic matter and depositional environment. *Organic Geochemistry*, 10, 10-27.
- Peters K. E., Walters, C., Moldowan J. M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17, 47-61.
- Peters K. E., Walters C., Moldowan J. M., 2005a. The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in the environmental and human history. Volume I. Second Edition. Cambridge University Press, 471 p.
- Peters K. E., Walters C., Moldowan J. M., 2005b. The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history. Volume II. Second Edition. Cambridge University Press, 1155 p.
- Petrash, D. A., Gueneli, N., Brocks, J. J., Méndez, J. A., González-Arismendi, G., Poulton, S. W., Konhauser, K., 2016. Black shale deposition and early diagenetic dolomite cementation during Oceanic Anoxia Event 1: The mid-Cretaceous Maracaibo Platform, north-western South America. *American Journal of Science*, 316, 7, 669-711.
- Philander, S. G. H., Gu, D., Halpern, D., Lambert, G., Lau, N.-C., Li, T., Pacanowski, R. C., 1996. Why the ITCZ is Mostly North of the Equator? *Journal of Climate*, 9, 2958-2972.
- Pindell, J. L., 1994. Evolution of the Gulf of Mexico and the Caribbean. In: Donovan S.K. and Jackson, T. A. (eds.) Caribbean Geology: an introduction, University of the West Indies Publishers Association/University of the West Indies Press, Kingston, Jamaica, 13-39.
- Pindell, J., Kennan, L. 2001. Kinematic Evolution of the Gulf of Mexico and Caribbean. GCSSEPM Foundation 21st Annual Research Conference Transactions, Petroleum Systems of Deep-Water Basins, December 2-5, 2001, 193-220.
- Poinsot, J., Schneckenburger, P., Adam, P., 1998. Novel polyprenoid sulphides derived from regular polyprenoids in sediments: characterization, distribution, and geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 805-814.
- Poulton, S. W., Canfield, D.E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214, 209-221.
- Poulton, S. W., Canfield, D. E., 2011. Ferruginous Conditions: A dominant feature of the ocean through Earth's history. *Elements*, 7, 107-112.
- Poulton, S.W., Henkel, S., März, C., Urquhart, H., Flögel, S., Kasten, S., Sinningh-Damsté, J. S., Wagner, T., 2015. A continental-weathering control on orbitally driven redox-nutrient cycling during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Geology*, 43, 11, 963-966.
- Premoli Silva, I., Sliter, W. V., 1999. Cretaceous paleoceanography: evidence from planktonic foraminiferal evolution. In: Barrera, E., Johnson, C.C. (Eds.), The Evolution of Cretaceous Ocean-Climatic System. *Special Papers-Geological Society of America*, 301-328.
- Premoli Silva, I., Verga D., 2011. Practical Manual of Cretaceous Planktonic Foraminifera. Edited by Maria Rose Petrizzo and Isabella Premoli Silva, Milan, March 2011 (no publicado).

- Quijano, M. L., Castro, M., Pancost, R. D., De Gea, G. A., Najarro, M., Aguado, R., Rosales, I., Martín-Chivelet, J., 2012. Organic geochemistry, stable isotopes, and facies análisis of of the Early Aptian OAE- New records from Spain (Western Tethys). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 365, 276-293.
- Rampen, S.W., Schouten, S., Damsté, J. S. S., 2007. Origin of 4-desmethyl-dinosteranes in sediments and oils. In: 23rd International Meeting on Organic Geochemistry, Torquay, England, 9-14.
- Renz, O., 1977. The lithologic units of the Cretaceous of western Venezuela: V Congreso Geológico Venezolano. *Memoria 1*, 45-58.
- Renz, O., 1981, Venezuela, In: R. Reymont and P. Bengtson, eds., Aspects of mid-Cretaceous regional geology: New York, Academic Press, p. 197– 220.
- Rey, O., 2004. Cicloestratigrafía del EOA 3: Controles climáticos y cíclicos sobre la sedimentación del Santoniense, quebrada San Miguel, estado Mérida. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, 190 p. (no publicado)
- Rey, O., Simo, J. A., Lorente, M. A., 2004. A record of long- and short-term environmental and climatic change during EOA 3: La Luna Formation, Late Cretaceous (Santonian-Early Campanian), Venezuela. *Sedimentary Geology*, 170, 85-105.
- Robin, N., Bernard, S., Miot, J., Black-Valleron, M. M., Charbonnier, S., Petit, G., 2015. Calcification and Diagenesis of Bacterial Colonies. *Minerals*, 5,3, 488-506.
- Robinson S. A., Williams, T., Brown, P. R., 2004. Fluctuations in biosiliceous production and the generation of Early Cretaceous Oceanic Anoxic Events in the Pacific Ocean (Shatsky Rise Ocean Drilling Program Leg 198), *Paleoceanography* 19, 4.
- Rod, E., Maync, W., 1954. Revision of Lower Cretaceous: stratigraphy of Venezuela. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 38, N° 2, 193-283.
- Ross, M., Scotese, C., 1988. A Hierarchical Tectonic Model of the Gulf of Mexico and Caribbean Region. *Tectonophysics*, 155, 139-168.
- Ruvalcaba Baroni, I., Tsandev, I., Slomp, C. P., 2014. Enhanced N₂-fixation and NH⁴⁺ recycling during oceanic anoxic event 2 in the proto-North Atlantic, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15, 4064-4078.
- Sabatino N., Sprovieri, M., Coccioni, R., Salvagio Manta, D., Gardin, S., Baudin, F., 2015. Oceanic Anoxic Event 1b: insights and new data from the Poggio le Guaine section (Umbria-Marche Basin), *Geophysical Research Abstracts*, v 17.
- Sageman, B. B., Meyers, S. R., Arthur, M., 2006. Orbital time scale and new C-isotope record for Cenomanian-Turonian boundary stratotype, *Geology*, 34, 125-128.
- Salvador, A., 1986. Comments on “Neogene block tectonics of eastern Turkey and northern South America: Continental applications of the finite difference method” by J. F. Dewey and J. L. Pindell. *Tectonics*, 5, 697–701.
- Sánchez-Hernández., Maurrasse, F. J. M. R., 2016. The influence of regional factors in the expression of oceanic anoxic event 1a (OAE 1a) in the semi-restricted Organyá Basin, south-central Pyrenees, Spain. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 441, 582-598.
- Schlanger, S. O., Jenkyns, H. C., 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences, *Geol. Mijnbouw*, 55, 179-184.
- Scholle, P. A., Ulmer- Scholle, D. S. 2003. A Color Illustrated Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: grains, Textures, porosity, diagenesis, *AAPG, Memoir 77*.

- Sibley, D., 1980. Climatic control of dolomitization, Seroe Domi Formation (Pliocene), Bonaire, N. A. *The Society of Economic Paleontologist and Mineralogist. SEPM Special Publications No 28*.
- Simoneit, B.R., 2002. Molecular indicators (biomarkers) of past life. *The Anatomical Record*, 266, 3, 186-195.
- Simonin, P., Tindall, B., Rohmer, M., 1994. Structure elucidation and biosynthesis of 3-methylhopanoids from acetobacter europaeus. *European Journal of Geochemistry*, 25, 765-771.
- Sinninghe-Damsté, J. S., Wakeham, S. G., Kohnen, M. E. L., Hayes, J. M., de Leeuw, J. W., 1993. A 6.000-year molecular records of chemocline excursions in the Black Sea. *Nature*, 362, 827-829.
- Sinninghe-Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Köstner, J., Schouten, S., Hayes, J. M., De Leeuw, J. W. 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1895-1900.
- Sinninghe Damsté, J. S., van Bentum, E. C., Reichart, G., Pross, J., Schouten, S., 2010. A CO₂ decrease-driven cooling and increased latitudinal temperature gradient during the mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth Planetary Science Letters*, 293, 97-103.
- Sinton, C. W., Duncan, R. A., 1997. Ocean plateau volcanism and global ocean anoxia: hydrothermal links at the Cenomanian-Turonian boundary. *Economic Geology*, 92, 836-842.
- Sliter, W. V., 1989a. Aptian anoxia in the Pacific Basin, *Geology*, 17, 909-912.
- Sliter, W. V., 1989b. Biostratigraphic zonation for Cretaceous planktonic foraminifers examined in thin section, *Journal of Foraminiferal Research*, 19, 1, 1-19.
- Sliter, W. V., 1999. Cretaceous planktic foraminiferal biostratigraphy of the Calera Limestone, northern California, USA. *Journal of Foraminiferal Research*, 29, 318-339.
- Slomp, C. P., Van Cappellen, P., 2007. The global marine phosphorus cycle: sensitivity to oceanic circulation. *Biogeosciences*, 4, 155-171.
- Snow, L. J., Duncan, R. A., 2001. Hydrothermal links between ocean plateau formation and global anoxia. In: *AGU Fall Meeting Abstracts*.
- Summons, R. E., Jahnke, L. L., Hope, J. M., Logan, G. A., 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 400, 554-557.
- Sutton, F. A., 1946. Geology of the Maracaibo Basin, Venezuela. *AAPG Bulletin*, 30, 10, 1621-1741.
- Schwark, L., Empt, P. 2006. Sterane biomarkers as indicators of Palaeozoic algal evolution and extinction events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240, 1, 225-236.
- Takashima, R., Nishi, H., Huber, B. T., Leckie, R. M., 2006a. Greenhouse World and the Mesozoic Ocean. *Oceanography*, 19, 4, 64-75.
- Takashima, R., Gautam, P., Nishi, H., 2006b. Recent advances in research on terrestrial and marine sequences from the Mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Events (OAEs). *Scientific Drilling*, n 2, 50-51.
- Talukdar, S., Marcano, F., 1994. Petroleum systems of the Maracaibo Basin, Venezuela, in L. Magoon and W. Dow, eds., *The petroleum system—From source to trap. AAPG Memoir 60*, 463-481.
- Taylor, G. T., Iabichella-Armas, M., Varela, R., Müller-Karger, F., Lin, X., Scranton, M.I., 2006. Microbial ecology of the Cariaco Basin's redoxcline: The U.S.-Venezuela Cariaco times series program. In *Past and Present Water Column Anoxia* (pp. 471-499). Springer Netherlands.

- Tejada, M. L. G., Suzuki, K., Kuroda, J., Coccioni, R., Mahoney, J. J., Ohkouchi, N., Sakamoto, T., Tatsumi, Y., 2009. Ontong Java Plateau eruption as a trigger for the Early Aptian oceanic anoxic event. *Geology*, 37, 855–858.
- Timm, C., Hoernle, K., Werner, R., Hauff, F., van den Bogaard, P., Michael, P., Coffin, M.F., Koppers, A., 2011. Age and geochemistry of the oceanic Manihiki Plateau, SW Pacific: New evidence for a plume origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 304, p. 135–146.
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag. Second Edition, 699 p.
- Trabucho Alexandre, J., van Gilst, R. I., Rodríguez-López, J. P., de Boer, P., 2011. The sedimentary expression of the oceanic anoxic event 1b in the North Atlantic. *Sedimentology*, 58, 1217-1246.
- Trabucho Alexandre, J., Hay, W. W., de Boer, P. L., 2012. Phanerozoic environment of Black shale deposition and the Wilson Cycle. *Solid Earth*, 3, 29-42.
- Tribouillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232, 12-32.
- Truskowski, I., 2006. Calibración bioestratigráfica y correlación con datos geoquímicos de la Formación Querecual en su localidad tipo. Especialización en Geoquímica de Hidrocarburos. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 107 p. (no publicado).
- Tsande, I., Slomp, S. P., 2009. Modelling phosphorus cycling and carbon burial during Cretaceous Oceanic Anoxic Events. *Earth Planetary Science Letters*, 286, 71-79.
- Tsikos, H., Karakitsio, V., Van Breugel, I., Walsworth-Bell, B., Bombardiere, L., Rose P., M., Sinninghe Damsté, J. S., Schouten, S., Erba, E., Premoli S, I., Farrimond, P., Tyson, R. V., Jenkyns, H. C., 2004a. Organic carbon deposition in the Cretaceous of the Ionian Basin, NW Greece: The Paquier event (OE 1b) revisited. *Geological Magazine*, 141, 4 401-416.
- Tsikos, H., Jenkyns, H. C., Walsworth-Bell, B., Petrizzo, M. R., Forster, A., Kolonic, S., Erba, E., Premoli Silva, I., Baas, M., Wagner, T., Sinninghe Damsté, J. S., 2004b. Carbon-isotope stratigraphy recorded by the Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event: correlation and implications based on three key-localities. *Geological Society of London*, 161, 711–720.
- Turgeon, S., Brumsack, H. J., 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian–Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria–Marche Basin of central Italy. *Chemical Geology*, 234, 3, 321-339.
- Turgeon, S. C., Creaser, R. A., 2008. Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode. *Nature*, 454, 323–327.
- Vahrenkamp, V. C., Franssen, R. C. W. M., Grötsch, J., Munoz, P. J., 1993. Maracaibo Platform (Aptian-Albian), northwestern Venezuela. In: Simo, J. A. T., Scott, R.W., Masse, J.P., editors, Cretaceous Carbonate Platforms: *American Association of Petroleum Geologists, Memoir* 25, 25–33.
- van Bentum, Hetzel, A., Brumsack, H. J., Forster, A., Reichert, G. J., Sinninghe-Damsté, J. S., 2009. Reconstruction of water column anoxia in the equatorial Atlantic during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event using biomarker and trace metal proxies. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 280, 489-498.
- van Breugel, Y., Schouten, S., Paetzel, M., Ossebar, J., Sinninghe Damsté, J. S., 2005. Reconstruction of $\delta^{13}\text{C}$ of chemocline CO_2 (aq) in past oceans and lakes using $\delta^{13}\text{C}$ of fossil isorenieratene. *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 421-434.

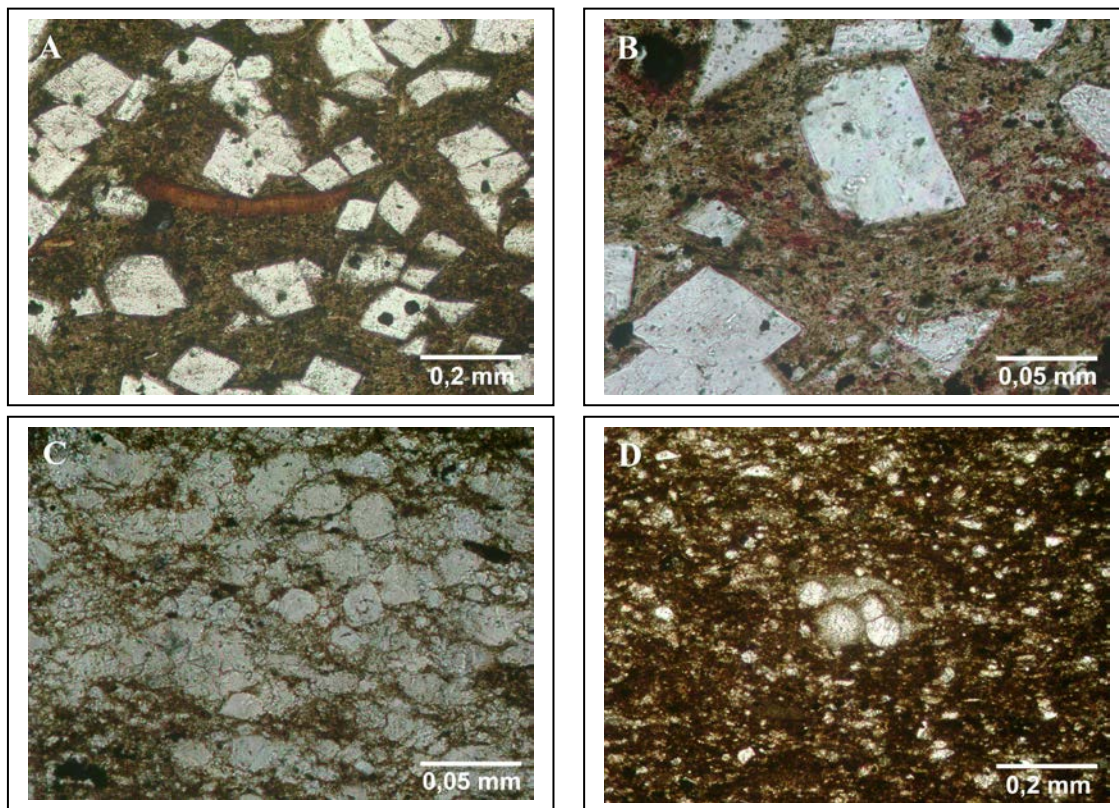
- van Breugel, Y., Bass, M., Schouten, S., Mattioli, E., Sinninghe Damsté, J. S., 2006. Isorenieratene record in black shales from the Paris Basin, France: Constrains on recycling of respired CO₂ as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, 21, 4.
- van Cappellen, P., Ingall, E.D., 1994. Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia—A model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus, *Paleoceanography*, 9, 677–692.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen, origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38, 719–833.
- van der Lelij, R., Spikings, A., Ulianov, A., M. Chiaradia, M., 2011. Was the Venezuelan Andes basement attached to the Maya block before Pangea? A brief history of 300 Million years of magmatism. Reproducido en *Geos* 43 (2012): 61-62.
- van der Lelij, R., 2013. Reconstructing north-western Gondwana with implications for the evolution of the Iapetus and Rheic oceans: a geochronological, thermochronological and geochemistry study. Universidad de Génova, Facultad de Ciencias, Génova, Italia. Tesis de Doctorado No. 4581, 221 p.
- van Gemerden, H., 1993. Microbial Mat: A joint venture. *Marine Geology*, 113, 3-25.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J., 1997. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Río de Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Research*, 67, 3.
- Vlierboom, F., 1991. Glossary of Terms Applicable to Petroleum Geochemistry. En: Treatise of Petroleum Geology. AAPG. Edited by Robert K. Merrill.
- Villamil, T., Pindell, J. L., 1998. Mesozoic paleogeographic evolution of northern South America: Foundation for sequence stratigraphic Studies in passive margin starta deposited during non-glacial times, in J. L. Pindell and C. Drake, eds, Paleogeographic evolution and non-glacial eustasy: North America: *SPEM Special Publication* 58, p. 283-318.
- Wagner, T., Sinninghe Damsté, J.S., Hofmann, P., Beckmann, B., 2004. Euxinia and primary production in Late Cretaceous eastern equatorial Atlantic Surface waters fostered orbitally driven formation of marine black shales: *Paleoceanography*, 19, 3.
- Wagner, T., Herrle, J., Sinninghe Damsté, J. S., Schouten, S., Stüsser, I., Hofmann, P., 2008. Rapid warming and salinity changes of Cretaceous Surface waters in the subtropical North Atlantic. *The Geological Society of America*, 36, 3, 203-206.
- Wagner, T., Hofmann, P., Flögel, S., 2013. Marine black shale deposition and Hadley Cell dynamics: A conceptual framework for the Cretaceous Atlantic Ocean. *Marine and Petroleum Geology*, 43, 222-238.
- Wagreich, M., Hu, X., Sageman, B., 2011. Causes of oxic-anoxic changes in Cretaceous marine environments and their implications for Earth systems—An introduction. *Sedimentary Geology*, 235, 1-4.
- Wagreich, M., 2012. “OAE 3” – regional Atlantic organic carbon burial during the Coniacian–Santonian. *Climate of the Past*, 8, 1447-1455.
- Warren, J. K., 2000. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations. *Earth Science Review*, 52. 1-81.
- Weissert, H., Lini, A., 1991. Ice age interludes during the time of Cretaceous greenhouse climate?. In: *Controversies in Modern Geology*, edited by D. W. Mueller et al., pp. 173– 191, Academic, San Diego, California.

- Weissert, H., Lini, A., Föllmi, K. B., Kuhn, O., 1998. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: A possible link?, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 137, 189–203.
- Weissert; H., Erba, E., 2004. Volcanism, CO₂ and paleoclimate: a Late Jurassic – Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *Journal of Geological Society*, 161, 1-8.
- Wignall, P. B., 1994. Black Shales. Claredon Press. Oxford, New York, 127 p.
- Wilson, J. T., 1968. Static or Mobile Earth: The Current Scientific Revolution. *Proceedings of the American Philosophical Society*, 112, 5, 309-320.
- Wilson J. L. 1975. Carbonates Facies in Geologic History. Springer-Verlag. 471 p.
- Zhang, R., Follows, M. J., Grotzinger, J. P., Marshall, J., 2001. Could the Late Permian deep ocean have been anoxic?. *Paleoceanography* 16, 317–329.

APÉNDICE 1

PETROGRAFÍA Y MICROFACIES

**Fotomicrografías del núcleo TOTUMO-3.
Miembro Machiques (EOA 1a, nivel Selli).**

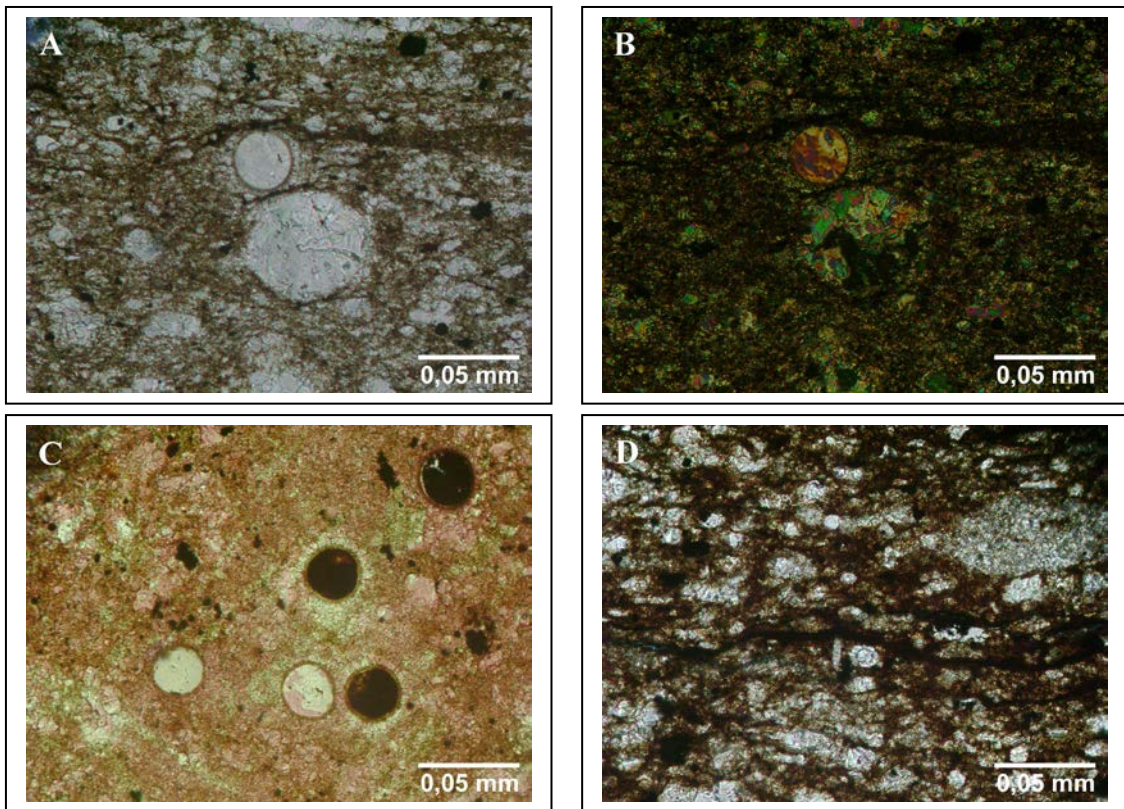


Fotomicrografías 1. Miembro Machiques. (A) y (B) Muestra 14.303': lutita dolomítica (% CO_3^{2-} = 33,29 y % COT = 3,06). Matriz compuesta principalmente por illita, mientras que la micrita se encuentra en menor proporción, lo cual se evidencia por las pequeñas zonas teñidas por el tinte Rojo de Alizarina (a la derecha). Alto contenido de materia orgánica, la cual está dispuesta en forma de microláminas onduladas (biolaminación), alternadas con láminas de sedimentos de grano fino. Cristales de dolomita euhedrales bien desarrollados y de diversos tamaños. Abundantes framboides de pirita asociados a la matriz mineral y también precipitados sobre los cristales de dolomita. Se identificaron fragmentos calcáreos fosfatizados.

(C) Muestra 14.273': caliza (% CO_3^{2-} = 88,04 y % COT = 2,61). De acuerdo al contenido fósil, la muestra es una packstone de foraminíferos planctónicos. También puede ser clasificada como una calcipackstone. Los foraminíferos están muy alterados por la diagénesis meteórica y deformados por la compactación. La matriz es heterogénea, compuesta por micrita, alterada parcialmente a microesparita, e illita. Cristales de dolomita aislados. Abundan los fragmentos de organismos calcáreos muy pequeños y no reconocibles, muchos de ellos aglutinados formando agregados. Granos de cuarzo de tamaño arena fina. También se identificó mica muscovita en cantidades menores. Abundantes framboides de pirita.

(D) Muestra 14.270': caliza argilácea (% CO_3^{2-} = 77,23 y % COT = 3,72). Wackestone de foraminíferos planctónicos que grada a packstone, muy similar a la muestra anterior pero con un mayor contenido de materia orgánica y con procesos de fosfatización más abundantes, sobre todo por la precipitación de fluorapatito microcristalino. Foraminíferos con cámaras globulares y otros con morfologías elongadas.

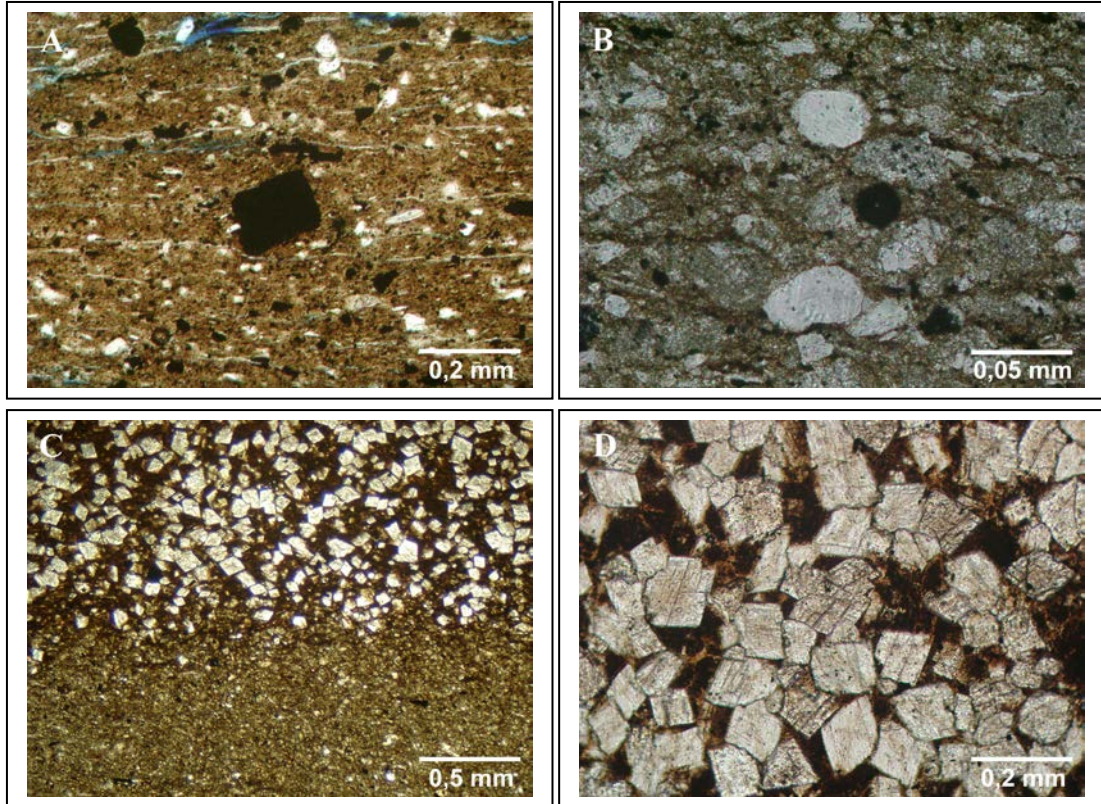
**Fotomicrografías del núcleo TOTUMO-3.
Miembro Machiques (EOA 1a, nivel Selli).**



Fotomicrografías 2. Miembro Machiques. (A) y (B) Muestra 14.268': caliza wackestone argilácea de foraminíferos planctónicos y cianobacterias cocoides, con aproximadamente 20-25 % de sedimentos siliciclásticos, principalmente en la matriz.. El carbonato (matriz y biota) está alterado por procesos de neomorfismo (cambio de micrita a microesparita), mientras que el carbonato biogénico, incluyendo los foraminíferos planctónicos, sufrió procesos de disolución y posterior precipitación de esparita, con excepción del carbonato microbial (cianobacterias cocoides), el cual se ha preservado (estructura esferulítica de alta birrefringencia y de color naranja-amarillo con polarizadores cruzados, a la derecha). Los precipitados *in situ* de carbonato bacteriano (cianobacterias), están rodeados por un anillo muy delgado de calcita y por carbonato fibroso (inicialmente aragonito), ambos producto de la actividad bacteriana (Duque-Botero y Maurrasse, 2004). Granos de cuarzo de tamaño arena fina. Cristales de dolomita aislados. Framboides de pirita muy abundantes y de diversos tamaños. Mica muscovita como mineral accesorio. B: polarizadores cruzados.

(C) y (D) Muestra 14.253': a la izquierda, caliza mudstone argilácea de cianobacterias cocoides, algunas de ellas piritizadas, que gradúa a wackestone de foraminíferos planctónicos muy alterados por procesos de recristalización y compactación (a la derecha). Presencia de láminas onduladas con morfología filamentosa (“microbial mats”; a la derecha), cuya disposición ocurre de acuerdo a la laminación de la roca, e igualmente la disposición de la biota calcárea. Abundantes agregados de micrita. Cristales de dolomita aislados. La matriz no carbonática está compuesta por illita, lo cual se evidencia por las áreas no teñidas por el tinte Rojo de Alizarina (a la izquierda). Algunos de los precipitados de las cianobacterias no reaccionan al tinte (a la izquierda), lo cual puede estar ligado a su origen bioquímico (procesos de biomineralización que involucran a la materia orgánica). Abundantes framboides de pirita en la matriz y como reemplazo de pequeños fragmentos calcáreos.

**Fotomicrografías del núcleo TOTUMO-3.
Miembro Machiques (EOA 1a, nivel Selli).**

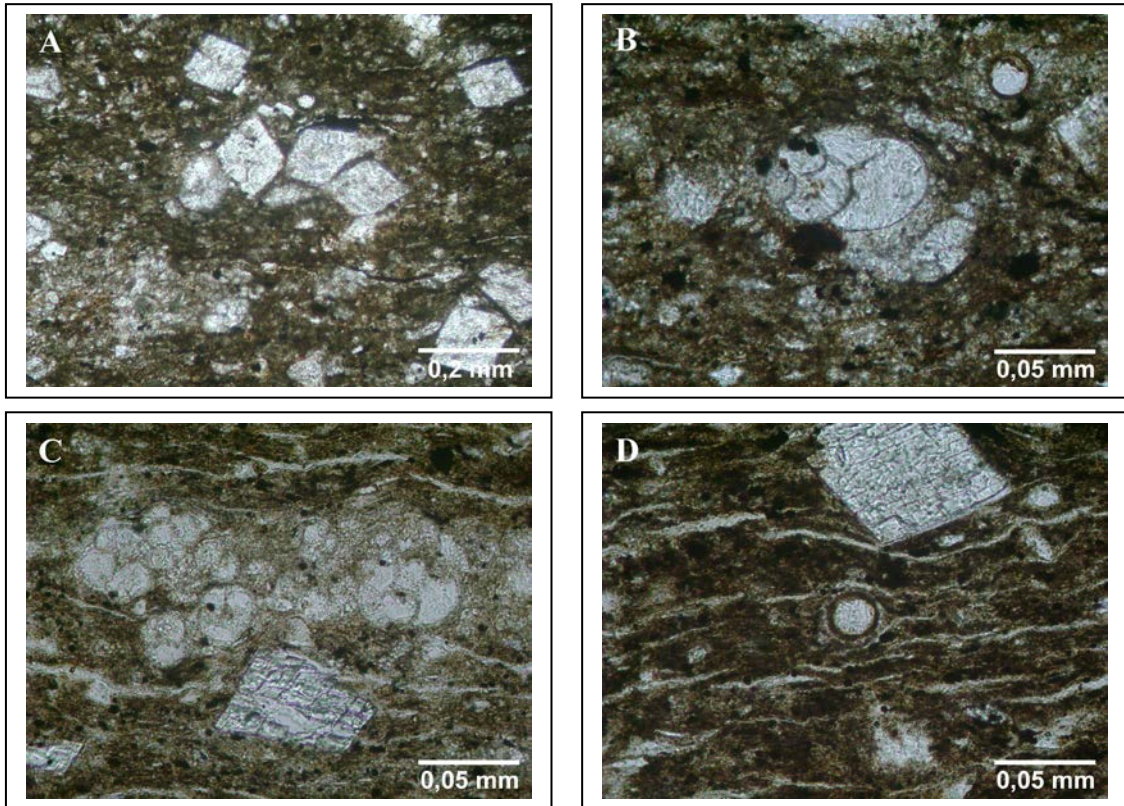


Fotomicrografías 3. Miembro Machiques. (A) Muestra 14.239': lutita muy laminada, compuesta principalmente por illita. Granos de cuarzo de tamaño arena muy fina. No hay biota calcárea identificable, sólo fragmentos calcáreos muy pequeños. Framboides de pirita diseminados por toda la sección delgada. Piritización de cristales de dolomita y fragmentos calcáreos fosfatizados. Laminación y porosidad por microfracturas, muchas de las cuales están rellenas con precipitado de sílice amorfo.

(B) Muestra 14.217': caliza mudstone-wackestone ($\% \text{CO}_3^{2-} = 88,81$ y $\% \text{COT} = 0,55$) de foraminíferos planctónicos, con 15-20 % de sedimentos siliciclásticos. Laminación y distribución del querógeno acorde a ésta. Abundantes microláminas de materia orgánica con morfologías onduladas. Fósiles y fragmentos calcáreos elongados y orientados acorde a la laminación como consecuencia de los efectos de la compactación. Biota calcárea esparitizada y compuesta por foraminíferos planctónicos, pelecípodos, ostrácodos y equinodermos. También se identificaron cianobacterias cocoides. Cristales de dolomita aislados. Abundantes framboides de pirita. Granos de cuarzo tamaño arena fina y también fragmentos de mica muscovita. Fragmentos calcáreos fosfatizados. Microfracturas rellenas de cemento de calcita.

(C) y (D) Muestra 14.210': caliza mudstone con cristales aislados de dolomita (a la izquierda) que grada a dolomía con aproximadamente 25 % de matriz de micrita (a la derecha). Este proceso de dolomitización masivo se produjo en el tope del Miembro Machiques en toda la cuenca, producto de los procesos diagenéticos que sufrieron los sedimentos como consecuencia de una regresión marina que causó una disminución en el espesor de la columna de agua. Abundante materia orgánica en la matriz.

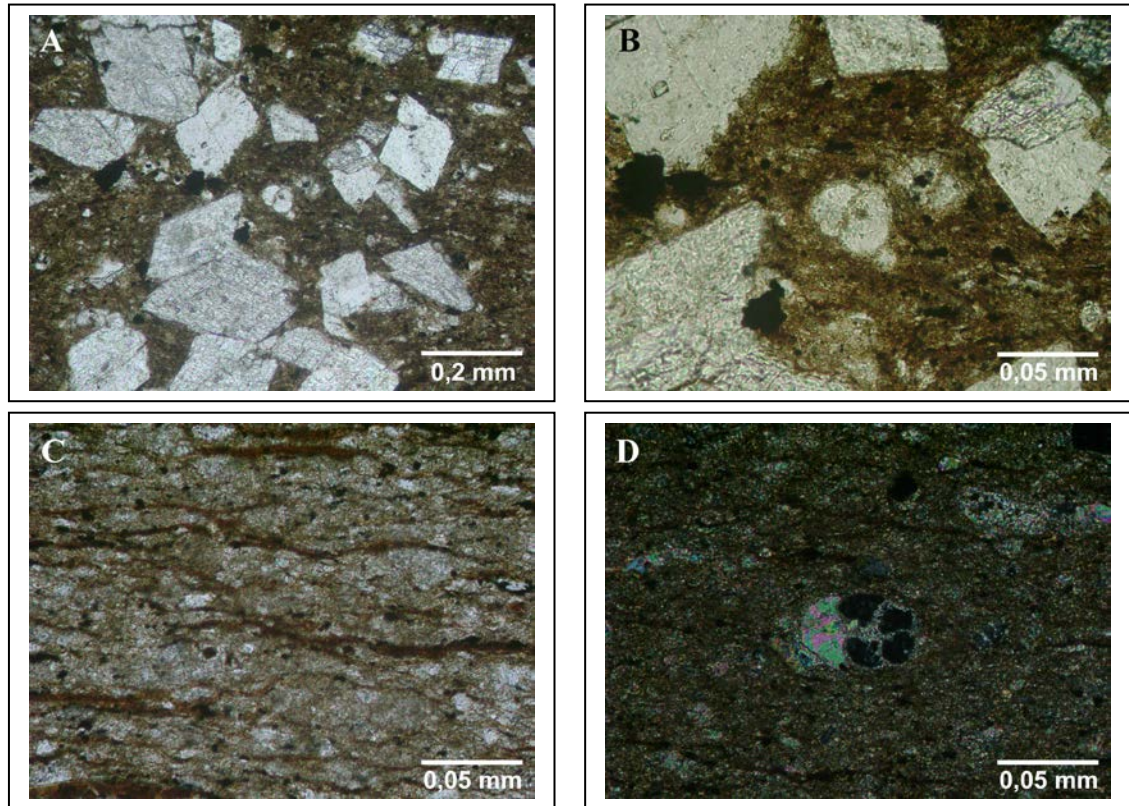
**Fotomicrografías del núcleo TOTUMO-3.
Parte superior del Miembro Piché (EOA 1b, nivel Jacob).**



Fotomicrografías 4. Parte superior del Miembro Piché. M (A) y (B) Muestra 13.866': caliza mudstone argilácea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 68,83$; $\% \text{COT} = 1,94$). Roca laminada con presencia de diversos géneros de foraminíferos planctónicos. Abundan los cristales de dolomita y de diversos tamaños. También abundan las cianobacterias cocoides, los framboides de pirita tanto en la matriz como sobre los cristales de dolomita y los esqueletos de foraminíferos, así como los procesos de fosfatización (precipitación de fluorapatito microcristalino en los intersticios de la matriz y también como reemplazo de fragmentos de zooplancton). El carbonato biogénico (foraminíferos planctónicos y cianobacterias cocoides) está en algunos casos alterado por procesos de silicificación.

(C) y (D) Muestra 13.858': lutita calcárea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 36,14$; $\% \text{COT} = 2,1$) biolaminada (alternancia de microláminas de materia orgánica y de sedimentos, con forma ondulada) y con abundantes microfracturas dispuestas acorde a la laminación y rellenas por precipitado de chert microcristalino. Se diferencia de la muestra anterior por el menor contenido ($\%$) de CO_3^{2-} en la matriz, pero con mayor contenido de carbonato biogénico, principalmente en la forma de foraminíferos planctónicos (a la izquierda; presencia de varios géneros) y cianobacterias cocoides (a la derecha). Sin embargo imperaron los mismos procesos de mineralización autigénica (piritización, fosfatización, silicificación). Se identificaron granos de cuarzo de tamaño entre arena fina y arena muy fina, así como cemento dolomítico en sectores localizados de la sección.

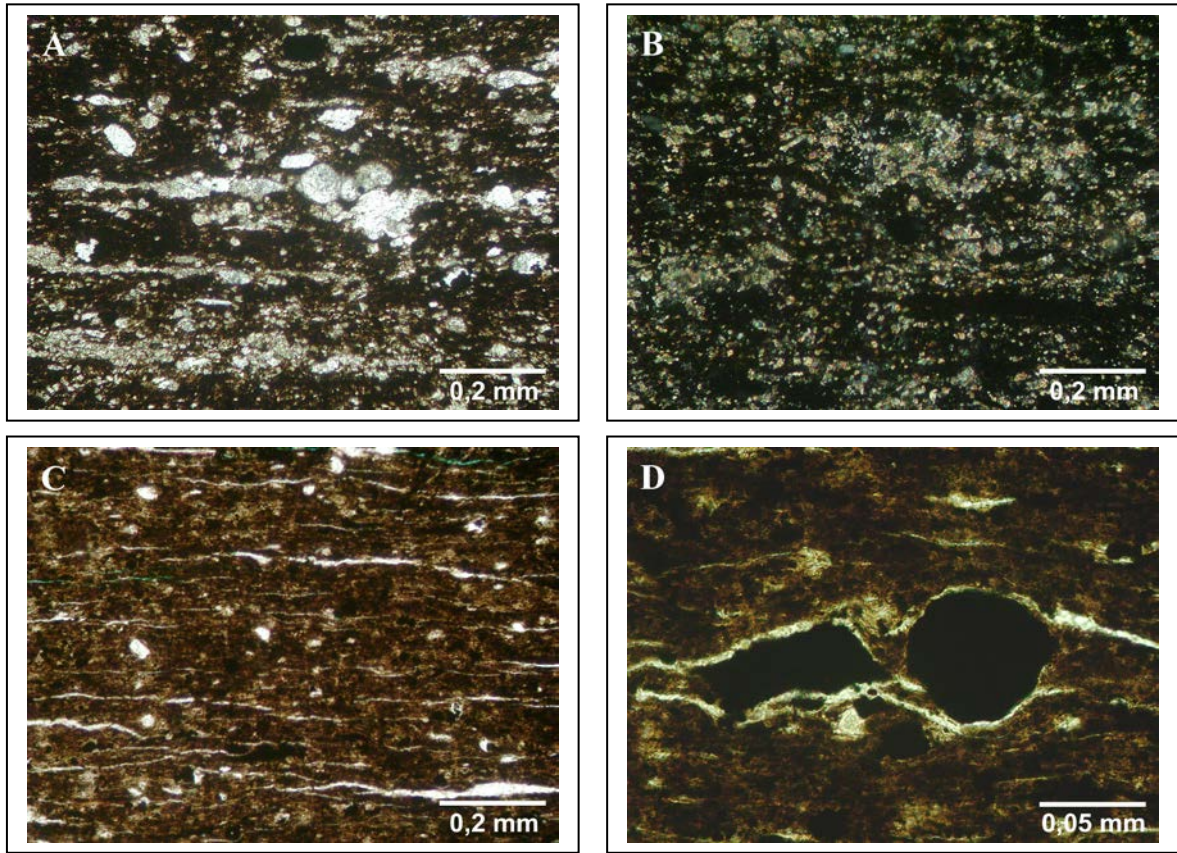
**Fotomicrografías del núcleo TOTUMO-3.
Parte superior del Miembro Piché (EOA 1b, nivel Jacob).**



Fotomicrografías 5. Parte superior del Miembro Piché. (A) y (B) Muestra 13.856: caliza argilácea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 59,41$; $\% \text{COT} = 2,29$). En esta muestra, la matriz es dominada por sedimentos de arcilla, sin embargo el carbonato es superior al 50 % debido a la presencia de cristales de dolomita bien desarrollados. Por lo tanto, también puede ser clasificada como una lutita dolomítica. Abundantes foraminíferos planctónicos (varios géneros), así como framboides de pirita asociados a la matriz arcillosa y a los cristales de dolomita. Precipitación localizada de sílice sobre los esqueletos de los foraminíferos planctónicos.

(C) y (D) Muestra 13.852': caliza "mudstone" argilacea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 78,36$; $\% \text{COT} = 3,52$). Roca muy laminada y con abundantes microláminas de materia orgánica con morfología filamentosa ("microbial mat"), muchas de ellas fosilizadas debido a la precipitación de fluorapatito (biomineralización). Gran contenido de carbonato biogénico (varios géneros de foraminíferos planctónicos). La diagénesis temprana está representada por los mismos procesos descritos en la muestra anterior. Los esqueletos de los foraminíferos planctónicos están parcialmente reemplazados por la precipitación de sílice (a la derecha). D: polarizadores cruzados

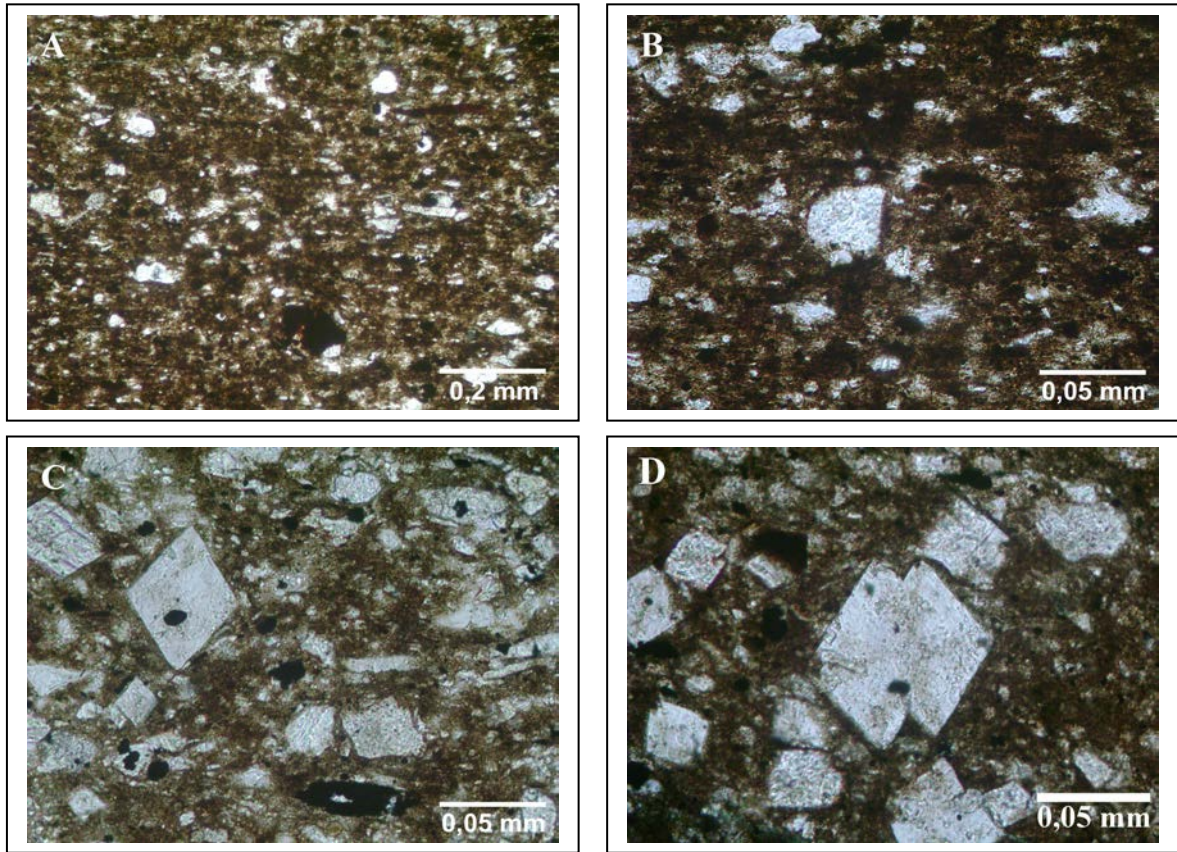
**Fotomicrografías del núcleo ALPUF-6.
Miembro Machiques (EOA 1a; nivel Selli).**



Fotomicrografías 6. Miembro Machiques. (A) y (B) Muestra 16.565': lutita calcárea laminada y con alto contenido de materia orgánica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 18,73$ y $\% \text{COT} = 4,2$), foraminíferos planctónicos y cianobacterias cocoides. Gran parte del carbonato biogénico está severamente alterado por procesos de esparitización, dolomitización y silicificación. También se identificaron procesos importantes de piritización y fosfatización, así como abundantes granos de cuarzo de tamaño entre arena fina y muy fina. B: polarizadores cruzados.

(C) y (D) Muestra 16.555': lutita laminada y con alto contenido de materia orgánica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 4,69$ y $\% \text{COT} = 2,59$). La illita es el mineral predominante en esta roca de grano fino, mientras que el proceso diagenético más relevante es la piritización, debido a la abundante presencia de framboides de pirita en la matriz como a la precipitación de pirita sobre sustratos carbonatitos (a la derecha). Abundantes microfracturas dispuestas acorde a la laminación de la roca, muchas de ellas rellenas con precipitado de sílice. La fosfatización de fragmentos de zooplacton y de áreas localizadas de la matriz también es un rasgo común.

**Fotomicrografías del núcleo ALPUF-6.
Miembro Machiques (EOA 1a; nivel Selli).**

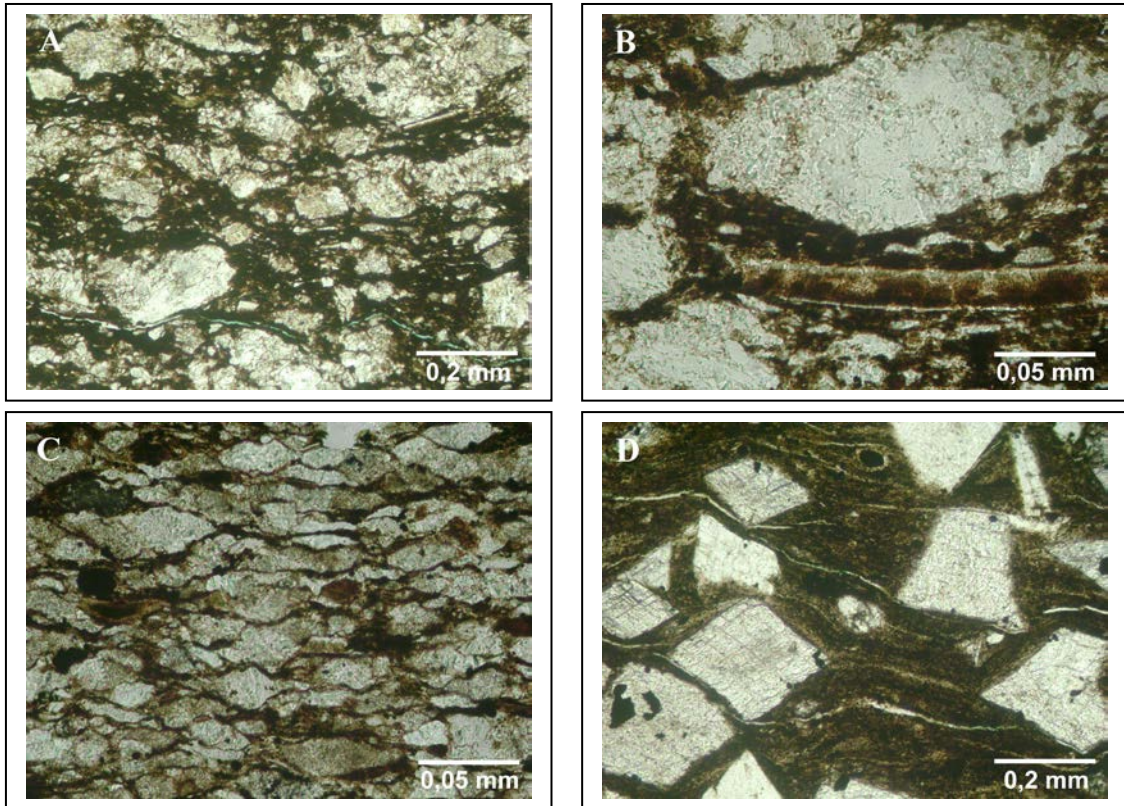


Fotomicrografías 7. Miembro Machiques. (A) y (B) Muestra 16.544'5'': lutita calcárea laminada y rica en materia orgánica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 31,25$ y $\text{COT} = 4,68 \%$). La matriz está compuesta principalmente por minerales de arcilla, mientras que la micrita se encuentra en menor proporción. Abundantes granos de cuarzo de tamaño arena fina, así como fragmentos calcáreos muy pequeños y alterados por procesos de dolomitización y/o silicificación, pero por su forma muchos son foraminíferos planctónicos. Cristales aislados de dolomita y abundantes framboides de pirita. También es común el precipitado de sílice en los intersticios de la matriz. Fragmentos calcáreos fosfatizados así como ciertas áreas de la matriz de micrita. Presencia de mica muscovita en cantidades menores.

(C) Muestra 16539': caliza argilácea ($\% \text{CO}_3^{2-} = 59,47$ y $\% \text{COT} = 1,49 \%$). También puede ser clasificada como una caliza dolomítica y pirítica. El carbonato biogénico está alterado por procesos de esparitización, dolomitización y silicificación. Abundantes framboides de pirita asociados a la matriz y a la superficie de los cristales de dolomita, así como granos de cuarzo de tamaño entre arena fina y muy fina. Los cristales de dolomita presentan diversos tamaños y la mayoría son planares euhedrales, sin embargo el proceso de dolomitización, localmente se traduce en cristales planares subhedrales e incluso anhedrales con límites curvados. Presencia de mica muscovita en cantidades menores.

(D) Muestra 16.533': caliza argilácea. Microfacies muy similar a la anterior pero con una matriz ligeramente más oscura, indicativo de un mayor contenido de materia orgánica.

**Fotomicrografías del núcleo ALPUF-6.
Parte superior del Miembro Piché (EOA 1b, nivel Jacob)**

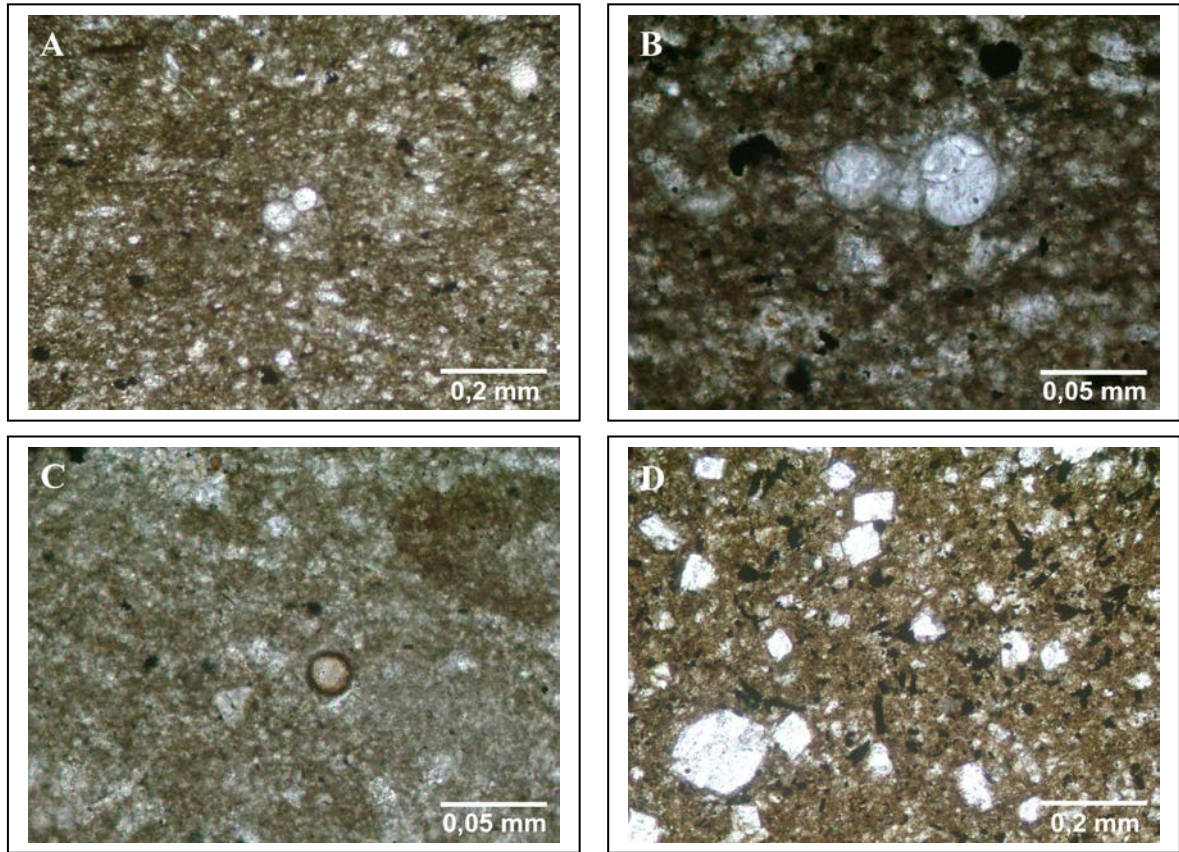


Fotomicrografías 8. Parte superior del Miembro Piché. (A) y (B) Muestra 16.232': caliza argilácea rica en materia orgánica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 47,91$ y $\% \text{COT} = 7,23$). Aunque el porcentaje de carbonato es menor al 50 %, la roca se clasifica como una caliza argilácea, ya que la suma del contenido (%) de COT, más el contenido de fosfato y pirita, impiden que el contenido de siliciclásticos supere al de CO_3^{2-} . Alto contenido de carbonato biogénico severamente alterado por procesos de dolomitización y silicificación. Abundantes fragmentos de zooplancton, pecelípodos y bivalvos fosfatizados, así como fluorapatito microcristalino diseminado en la matriz.

(C) Muestra 16.212': caliza argilácea muy laminada y con alto contenido de materia orgánica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 65,86$ % y $\% \text{COT} = 2,82$). También puede clasificarse como una calcipackstone debido al alto contenido de carbonato biogénico. La materia orgánica presenta morfología filamentosa y está dispuesta acorde a la laminación y entre los fragmentos de carbonato biogénico, e igualmente los procesos de fosfatización, los cuales en muchos casos fosilizaron a los filamentos. Dolomitización incipiente, la cual al generarse a partir del reemplazo del carbonato biogénico (la mayoría son foraminíferos planctónicos), no adopta su morfología típica (cristales planares euhedrales) y lo que abundan son los cristales planares subhedrales y no planares anhedrales. Orientación de los fragmentos calcáreos acorde a la laminación, consecuencia de la compactación.

(D) Muestra 16.120': lutita calcárea o lutita dolomítica ($\% \text{CO}_3^{2-} = 42,56$; $\% \text{COT} = 1,28$). Microfacies biolaminada (alternancia de láminas de materia orgánica y sedimentos de grano fino; morfología ondulada), con abundantes cristales de dolomita euhedrales bien desarrollados. Predominio de illita en las láminas de sedimentos, mientras que el contenido (%) de CO_3^{2-} se encuentra principalmente como dolomita. Abundantes microfracturas que se desarrollaron de acuerdo a la laminación, muchas de ellas rellenas por precipitado de sílice. Foraminíferos planctónicos aislados. Framboides de pirita muy abundantes y asociados a la matriz arcillosa y también a los cristales de dolomita.

**Fotomicrografía del núcleo Z26D-2.
Miembro Machiques (EOA 1a, nivel Selli).**

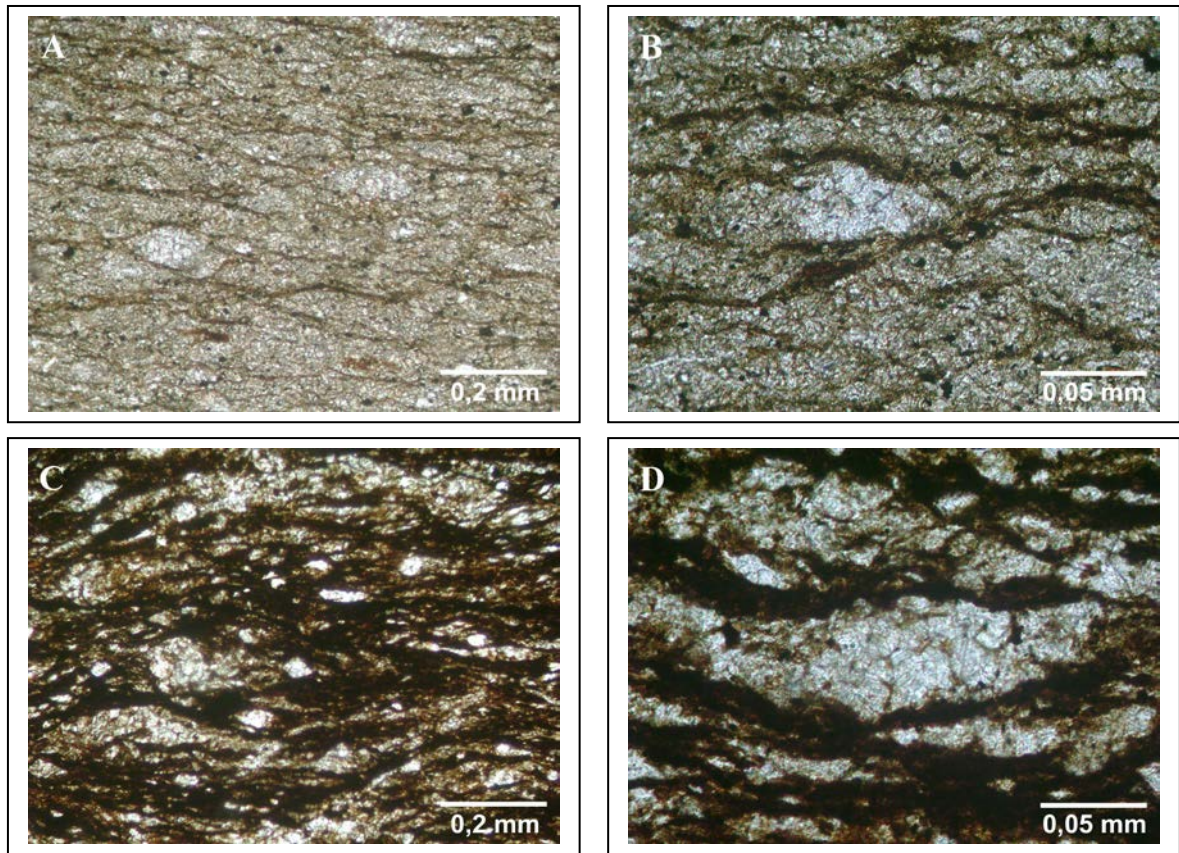


Fotomicrografías 9. Miembro Machiques. (A) y (B) Muestra 11.621,5': caliza mudstone con 1,06 % de COT. Muy bajo contenido de sedimentos siliciclásticos. Abundante carbonato biogénico de tamaño muy pequeño, no identificable y alterado por procesos de recristalización (microesparita). La única biota calcárea identificable son foraminíferos planctónicos globulares (género *Globigerinelloides* a la derecha). Abundantes agregados de micrita, así como framboides de pirita. Procesos de fosfatización localizados.

(C) Muestra 11.615': microfacies muy similar a la anterior. Caliza mudstone con 0,69 % de COT, con una matriz compuesta únicamente por micrita, cristales de dolomita euhedrales y subhedrales muy pequeños, así como la presencia incipiente de cemento dolomítico y microesparita. Abundantes fragmentos calcáreos muy pequeños y no identificables. Se identificaron cianobacterias cocoides, muchas de ellas parcialmente fosfatizadas. Framboides de pirita aislados. También se identificaron pelecípodos.

(D) Muestra 11.602': lutita dolomítica con 1,50 % de COT. Abundantes cristales de dolomita euhedrales bien desarrollados. También abunda el cemento dolomítico en los intersticios de la matriz. El contenido de micrita en la matriz es de al menos un 25 %. Foraminíferos planctónicos muy alterados por procesos de disolución y posterior precipitación de esparita. Alto contenido de pirita, la cual se presenta como framboides en la matriz y también sobre sustratos calcáreos, principalmente cristales de dolomita. Fosfatización muy localizada de pequeños fragmentos calcáreos.

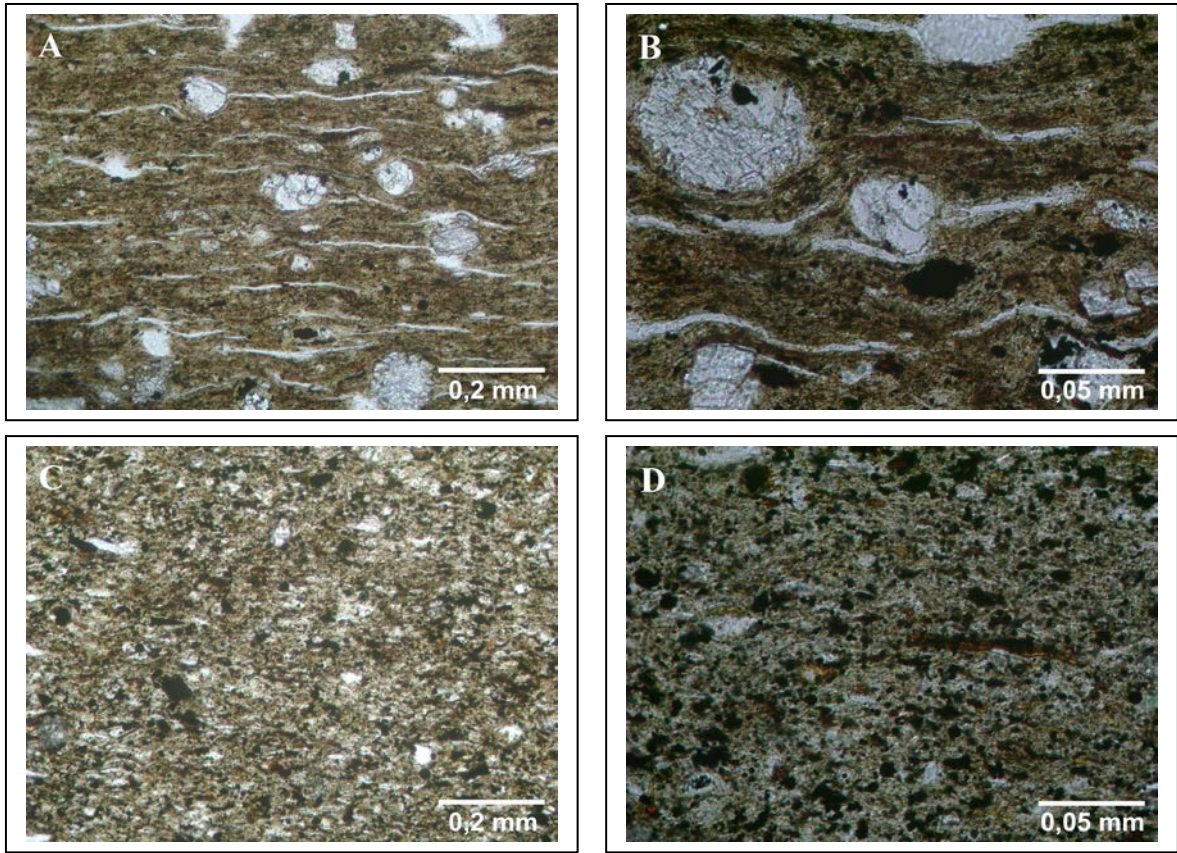
**Fotomicrografía del núcleo Z26D-2.
Parte superior del Miembro Piché (EOA 1b, nivel Jacob)**



Fotomicrografías 10. Parte superior del Miembro Piché. (A) y (B) Muestra 11.288': caliza mudstone fosfatizada con 3,69 % de COT. Roca con una gran laminación y disposición de la materia orgánica como filamentos ondulados (“microbial mat”), muchos de ellos fosilizados por procesos de organomineralización de fosfato. La matriz de micrita fue alterada a microesparita y a cemento dolomítico, procesos que también alteraron a los foraminíferos planctónicos, los cuales presentan formas elongadas debido a la compactación. Abundantes framboides de pirita

(C) y (D) Muestra 11.278': lutita dolomítica biolaminada con 13,12 % de COT. Laminación compuesta por alternancia de láminas de carbonato, materia orgánica con morfología filamentosa y sedimentos de arcilla. Importantes procesos de fosfatización que afectaron tanto a las microláminas de materia orgánica como a los sedimentos. Cristales de dolomita de diversos tamaños y morfología (euhedrales, subhedrales y anhedrales), así como cemento dolomítico. El gran contenido de materia orgánica y la variedad de procesos de dolomitización, con abundantes cristales con límites curvados, permite afirmar que muchos de éstos son de origen organogénico. A su vez, parte de los cristales de dolomita se derivan de la alteración del carbonato biogénico. Se identificaron granos de cuarzo de tamaño arena muy fina.

**Fotomicrografía del núcleo Z26D-2.
Base de la Formación Lisure (EOA 1b, nivel Kilian).**

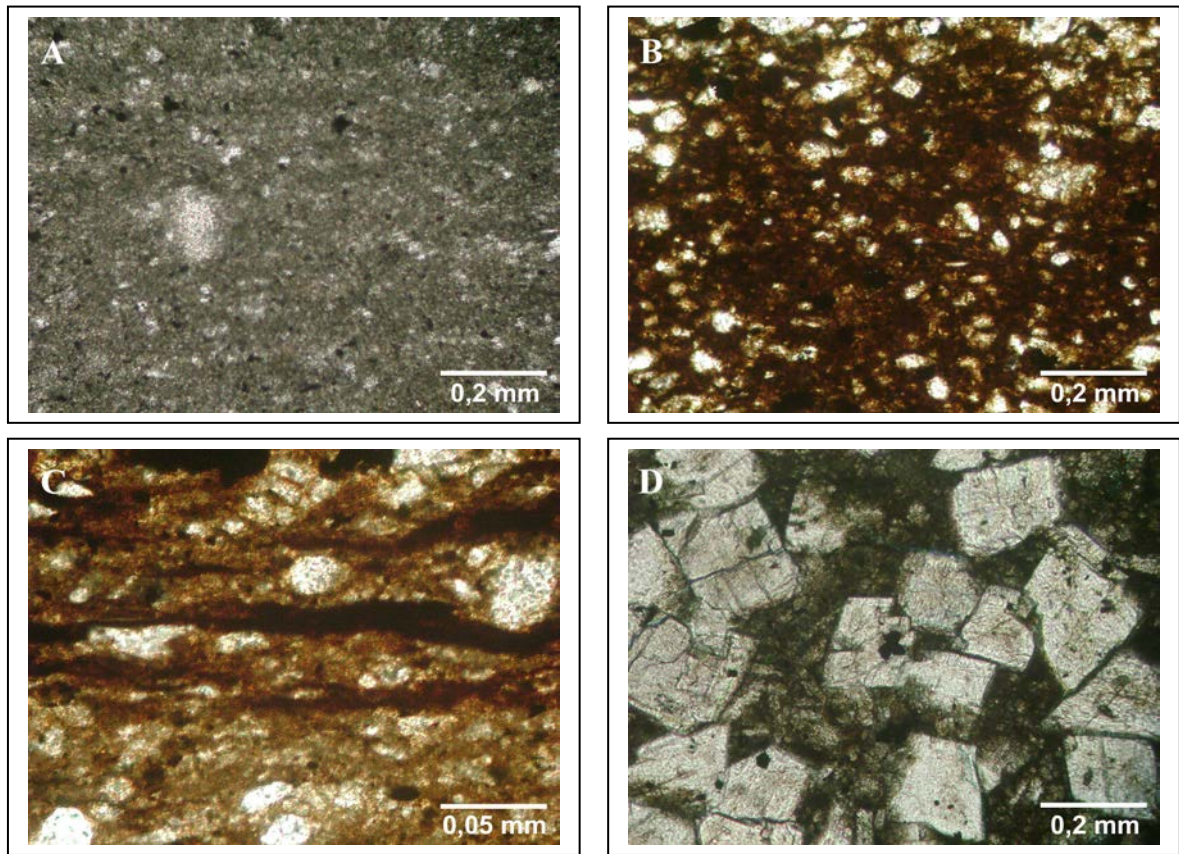


Fotomicrografías 11. Base de la Formación Lisure. (A) y (B) Muestra 11.131': lutita calcárea. Microfacies biolaminada y con abundantes microfracturas dispuestas acorde a la laminación y rellenas por precipitado de sílice. Se observan importantes procesos de piritización, fosfatización y silicificación. Abundantes foraminíferos planctónicos (varios géneros). Cristales euhedrales de dolomita aislados.

(C) Muestra 11.118': lutita muy laminada y rica en materia orgánica (% COT = 2,05), la cual está dispuesta acorde a la laminación de la roca. El mineral más abundante es la illita y el cuarzo está presente como granos de arena fina y como precipitados de sílice localizados. El carbonato se encuentra en muy baja proporción en la matriz y como fragmentos calcáreos muy pequeños y no reconocibles. Abundantes framboides de pirita de diversos tamaños. Fosfatización incipiente en algunos sectores de la sección. Se identificó mica muscovita en cantidades menores.

(D) 11.110': lutita muy laminada y rica en materia orgánica (% COT = 1,79). Microfacies muy similar a la anterior pero con mayor contenido de pirita.

**Fotomicrografías del núcleo UD-171.
Miembro Machiques (EOA 1a, nivel Selli).**



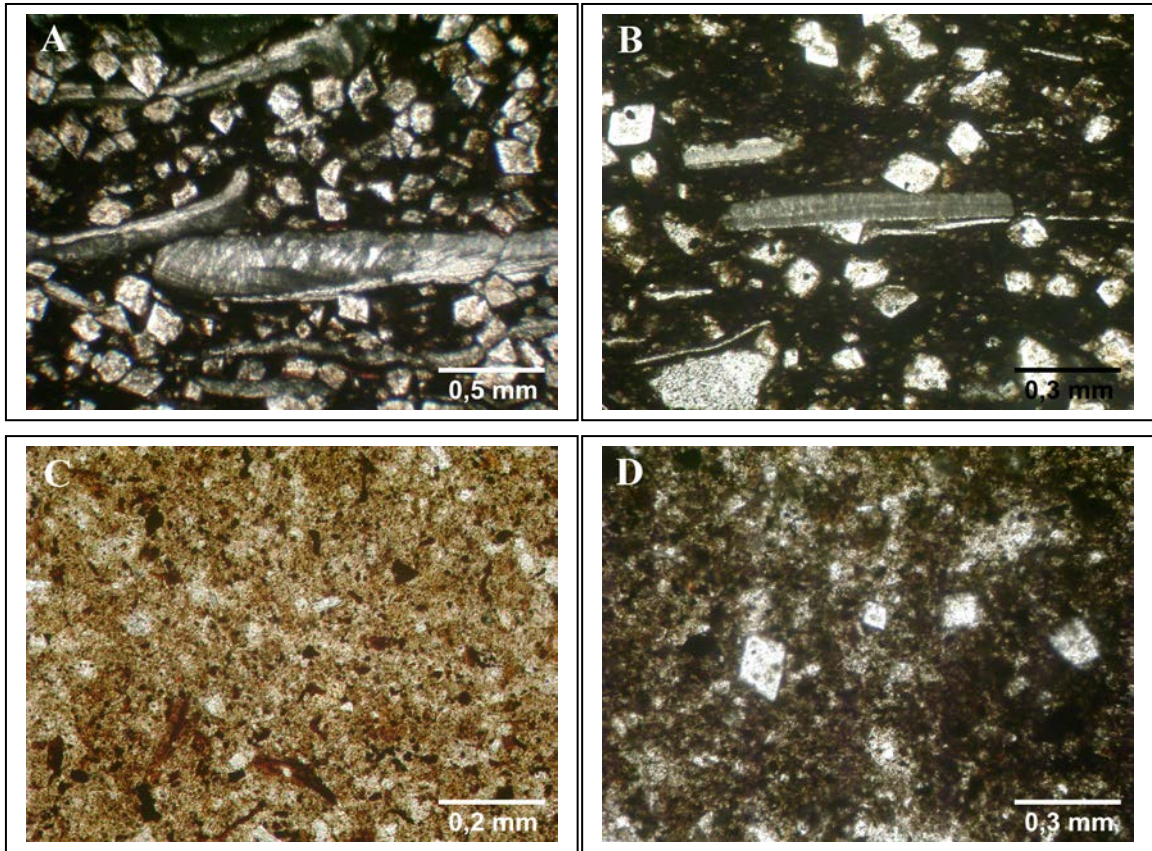
Fotomicrografías 12. Miembro Machiques. (A) Muestra 16.332': caliza mudstone con un contenido de sedimentos siliciclásticos de aproximadamente 10 %. Fragmentos calcáreos muy pequeños y esféricos, probablemente son foraminíferos planctónicos poco desarrollados. Nódulos de pirita de diversos tamaños. Presencia de granos de cuarzo de tamaño arena fina y muy fina y de mica muscovita como mineral accesorio. Abundantes peloides y agregados de micrita.

(B) Muestra 16.300': lutita calcárea con alto contenido de materia orgánica y parcialmente fosfatizada. La matriz está compuesta principalmente por minerales de arcilla. Abundantes granos de cuarzo de tamaño arena fina, así como fragmentos calcáreos muy pequeños y alterados por procesos de dolomitización y/o silicificación. Cristales aislados de dolomita y abundantes nódulos de pirita. Fragmentos calcáreos fosfatizados así como ciertas áreas de la matriz de micrita. Presencia de mica muscovita en cantidades menores.

(C) Muestra 16.263': lutita calcárea parcialmente fosfatizada y con alto contenido de materia orgánica, la cual está dispuesta acorde a la laminación de la roca y con morfología filamentosa (“microbial mat”; laminación ondulada). Microfacies muy similar a la que se corresponde con la fotomicrografía anterior.

(D) 16.252': dolomía con abundante materia orgánica diseminada en la matriz y enmascarando a los cristales de dolomita. Se observan algunos framboides de pirita precipitados sobre los cristales euhebrales de dolomita.

**Fotomicrografías del núcleo UD-171.
Parte superior del Miembro Piché (EOA 1b, nivel Jacob).**



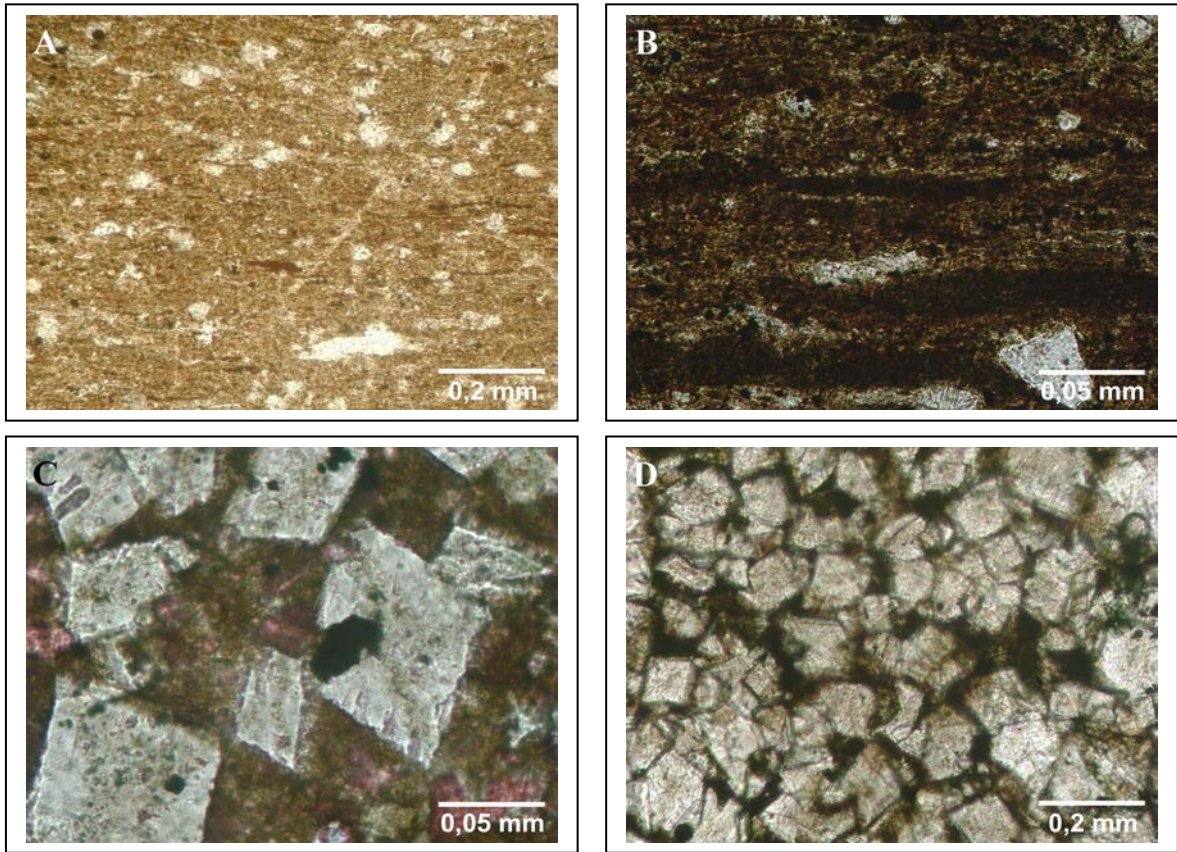
Fotomicrografías 13. Parte superior del Miembro Piché. (A) Muestra 15.996': lutita dolomítica con alto contenido de COT. Fragmentos de ostreas de hasta 1 mm de largo. Cristales euhedrales de dolomita bien desarrollados.

(B) Muestra 15.987': lutita dolomítica con un alto contenido de COT. Se identificaron ostreas, equinodermos, ostrácodos y pelecípodos.

(C) Muestra 15.873': lutita calcárea fosfatizada. Abundantes “pellets”, peloides y agregados micríticos, muchos de ellos fosfatizados, silicificados y piritizados. También es común la fosfatización restos de zooplancton, así como el precipitado de fluorapatito microcristalino diseminado en la matriz. Granos de cuarzo de tamaño entre arena fina y muy fina.

(D) Muestra 15.859': lutita calcárea con cristales aislados de dolomita. Es común el precipitado de sílice diseminado en los intersticios de la matriz. Alto contenido de materia orgánica. Abundante framboides de pirita de diversos tamaños, así como peloides, muchos de ellos piritizados. Fosfatización de pequeños fragmentos calcáreos y de restos de zooplancton, así como precipitado de fluorapatito microcristalino.

**Fotomicrografías del núcleo SOL-6.
Miembro Machiques (EOA 1a, nivel Selli).**

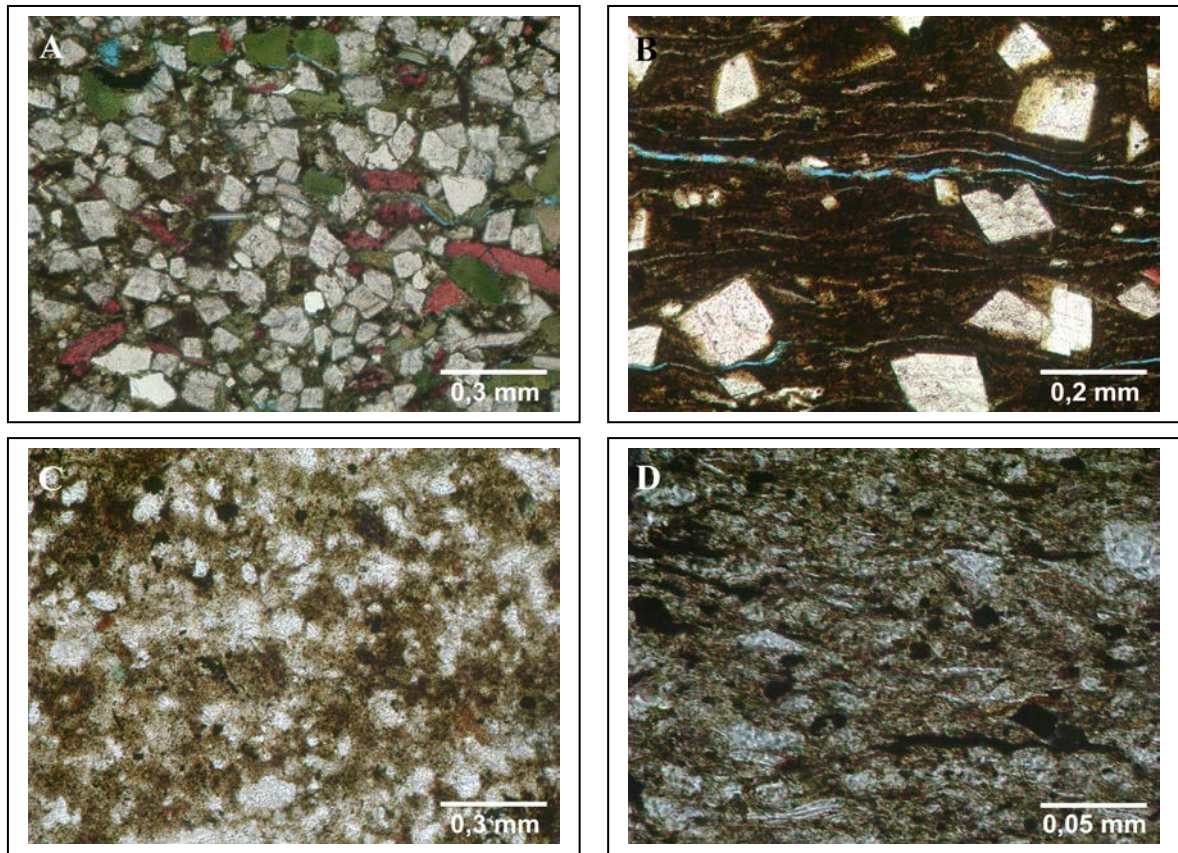


Fotomicrografías 14. Miembro Machiques. (A) y (B) Muestra 18.076': lutita muy laminada. Contenido de CO_3^{2-} de aproximadamente 15 %, el cual forma parte de la matriz. Alto grado de laminación y disposición de la materia orgánica acorde a ésta. Cristales de dolomita muy aislados. Framboides de pirita de diversos tamaños. Fragmentos de cuarzo de tamaño arena fina. Fosfatización de filamentos de materia orgánica y también de restos de zooplancton. Precipitado de sílice rellenando microfracturas y también como reemplazo en algunos sectores de la matriz.

(C) 18.032': caliza dolomítica. La matriz está compuesta por una combinación de carbonato de grano fino y por minerales de arcilla en menor proporción. Los cristales de dolomita presentan diversos tamaños, lo que indica varios eventos de dolomitización. Muchos cristales de dolomita no se pueden observar con claridad porque están enmascarados por la matriz mineral y por la presencia de materia orgánica. Fragmentos calcáreos teñidos por el tinte Rojo de Alizarina. Precipitación de pirita sobre los cristales de dolomita.

(D) 18.013': dolomía masiva. La textura inicial mudstone fue reemplazada por cristales de dolomita euhedrales. El contenido de matriz es de aproximadamente 20 %, la cual es rica en materia orgánica.

**Fotomicrografías del núcleo SOL-6.
Parte superior del Miembro Piché (EOA 1b, nivel Jacob).**



Fotomicrografías 15. Parte superior del Miembro Piché. (A) Muestra 17.622': lutita dolomítica con abundantes fragmentos de cuarzo de tamaño entre arena fina y arena media. Abundantes peloides de glauconita y framboides de pirita, principalmente precipitados en la matriz arcillosa y en menor proporción sobre los cristales de dolomita. Se identificó mica muscovita en menor proporción. Fragmentos de fósiles calcáreos teñidos por el tinte rojo de Alizarina, los cuales presumiblemente son ostras, debido a su forma y tamaño.

(B) Muestra 17.688': lutita calcárea dolomítica biolaminada (morfología filamentosa u ondulada), con abundantes foraminíferos planctónicos (varios géneros), muchos de ellos recubiertos por precipitado de sílice. Abundantes cristales de dolomita euhedrales. La matriz está compuesta principalmente por illita. Las microfracturas se desarrollaron de acuerdo al patrón de laminación y muchas están rellenas por precipitado de sílice. Framboides de pirita muy abundantes y asociados a la matriz arcillosa.

(C) Muestra 17.683': lutita compuesta principalmente por matriz de illita. Abundante precipitado de sílice amorfo (de color blanco). Abundantes peloides y agregados de micrita. Gran cantidad de framboides de pirita diseminados por toda la muestra, de diversos tamaños y asociados a la matriz mineral. Fosfatización de peloides. Granos de cuarzo de tamaño entre arena fina y muy fina.

(d) Muestra 17.677': lutita muy laminada. Abundantes acumulaciones de materia orgánica con morfología filamentosa ("microbial mats"), muchas de ellas fosfaticadas por procesos de fosfatización y piritización. El mineral más abundante es la illita y el cuarzo está presente como granos de arena fina. También se identificaron precipitados de sílice localizados. Abundante mica muscovita así como los framboides de pirita de pirita y los procesos de fosfatización localizados.