

EVALUACIÓN BIOESTRATIGRÁFICA Y GEOQUÍMICA DE LA FORMACIÓN QUERECUAL AFLORANTE AL NORESTE DEL ESTADO ANZOÁTEGUI, VENEZUELA

PATRICIA LUGO, IRENE TRUSKOWSKI, LILIANA LÓPEZ, SALVADOR LO MÓNACO

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra.
Apdo. 3895, Caracas 1010-A, Venezuela. e-mail: patricia.lugo@ciens.ucv.ve

Recibido: octubre de 2008

Recibido en forma final revisado: marzo de 2009

RESUMEN

Se estudiaron las condiciones redox de sedimentación y la bioestratigrafía de rocas de la Formación Querecual, la principal roca madre de los crudos del Oriente de Venezuela, con el objeto de determinar el registro de eventos anóxicos oceánicos (EAOs) y correlacionarlos con los registrados a nivel mundial. Durante estos EAOs se favorecieron las condiciones para la preservación de materia orgánica, reflejándose esto en mayores concentraciones de carbono orgánico total (COT), e incremento de los indicadores redox basados en las concentraciones de elementos traza. El marco cronoestratigráfico fue determinado mediante bioestratigrafía de foraminíferos. Para ello, se integraron datos de concentraciones de elementos traza, tierras raras y COT, con análisis bioestratigráficos de foraminíferos, realizados en muestras de rocas de la localidad tipo de la Formación Querecual. Los resultados muestran que las máximas concentraciones de COT se ubican en los intervalos estratigráficos de edades Cenomaniense tardío, Turoniense tardío, Coniaciense y Santoniense; que junto con los valores de V/Cr, V/V+Ni, Cu+Mo/Zn, U/Th indican condiciones de sedimentación anóxicas que tienden a disminuir de base a tope; donde el intervalo estratigráfico del Turoniense representa los mayores niveles de anoxia. El enriquecimiento de tierras raras, principalmente uranio, también confirma las condiciones anóxicas en la sección.

Palabras clave: Formación Querecual, Eventos anóxicos oceánicos, Bioestratigrafía de foraminíferos, Elementos indicadores de condiciones redox, Cretáceo.

GEOCHEMICAL AND BIOSTRATIGRAPHICAL EVALUATION OF THE TYPE LOCALITY OF THE QUERECUAL FORMATION OUTCROPPING AT NORTHEASTERN ANZOÁTEGUI STATE, VENEZUELA

ABSTRACT

Redox conditions of sedimentation and foraminifer biostratigraphy analysis were performed on rocks from the Querecual Formation, the main source rock of the eastern Venezuelan crude oil. The objective was to determine the oceanic anoxic events (OAEs) in this section and correlate them with worldwide OAEs. These events favour preservation of the organic matter, with the consequence of high total organic carbon concentration (TOC) and high V/Cr, V/V+Ni, Cu+Mo/Zn, U/Th ratios. The chronostratigraphy was determined by foraminifer biostratigraphy. The TOC, trace and rare earth elements concentration data were integrated with the foraminifer biostratigraphy. The results show that high TOC values are located in the stratigraphic intervals of Late Cenomanian, Late Turonian, Coniacian and Santonian; and V/Cr, V/V+Ni, Cu+Mo/Zn, U/Th ratios indicate anoxic conditions that diminish roughly from bottom to top; with the Turonian stratigraphic intervals presenting the higher levels of anoxia. Rare earth elements (REE) concentrations, especially U enrichment, also confirm anoxic conditions in this stratigraphic section.

Keywords: Querecual Formation, Oceanic Anoxic Events (OAEs), Foraminifer biostratigraphy, Redox indicator elements, Cretaceous.

INTRODUCCIÓN

La Formación Querecual, considerada la roca madre por excelencia de petróleo de la Cuenca Oriental (Talukdar *et al.* 1985), constituye la unidad inferior del Grupo Guayuta. La localidad tipo está descrita en el río Querecual, al noreste del estado Anzoátegui (Venezuela), entre los puntos 250 m de distancia aguas arriba y a 600 m aguas abajo desde Paso Hediondo, con un espesor de 700 m. Esta sección consiste en afloramientos casi continuos de calizas negras laminadas y masivas con concreciones discoidales de calcita y su parte superior se caracteriza por presentar calizas silíceas, dolomíticas y algunos niveles de ftanita negra pura, también presenta abundante pirita, responsable de las fuentes sulfurosas (González de Juana *et al.* 1980). La edad de la Formación Querecual, basado en micro y microfósiles comprende el intervalo desde el Albiense a Santoniense (Código Estratigráfico de las Cuencas Petroleras de Venezuela, 1997). El contacto suprayacente con la Formación San Antonio, en su localidad tipo, es concordante y transicional y se coloca por debajo de la primera capa de arenisca continua de la Formación San Antonio.

Durante el Cretácico Tardío, fue depositada la Formación Querecual al oriente de Venezuela en un ambiente marino euxínico y profundo, bajo condiciones disóxicas (Ailloud *et al.* 1980), junto a un aporte importante de materia orgánica que fue acumulada y preservada. La formación fue depositada durante una serie de eventos transgresivos, en los cuales ocurrieron los eventos anóxicos oceánicos (EAOs) ocurridos a nivel mundial durante el Cretácico Tardío, conocidos como EAO 2 registrados cerca del límite Cenomaniense-Turoniense; y EAO 3 en el Coniaciense y Santoniense (Jenkins, 1980). Bajo estas condiciones anóxicas, ciertos elementos son acumulados de acuerdo a su capacidad de combinarse con la materia orgánica y formar complejos organometálicos, con respecto a combinarse con la fase inorgánica de los sedimentos; como por ejemplo, con las arcillas que tienen gran capacidad de sorción de elementos metálicos, con el azufre para formar sulfuros de acuerdo a la tendencia calcófila del elemento. Por tanto, la presencia de estos elementos en roca es utilizada como indicador de condiciones redox, mediante las relaciones interelementales V/Cr, V/V+Ni, Cu+Mo/Zn y U/Th (Jones & Manning, 1994). Por otro lado, bajo estas condiciones anóxicas, es de esperarse la ausencia de foraminíferos béticos (Truskowski, 2006).

En el presente trabajo se integraron los resultados de foraminíferos béticos y plácticos, las concentraciones de carbono orgánico total (COT), elementos traza y del grupo de las tierras raras (REE), de la Formación Querecual, con el fin de estudiar las condiciones redox del ambiente de se-

dimentación y relacionar los EAOs.

Adicionalmente, el estudio bioestratigráfico-geoquímico de la sección en superficie permitirá identificar estas facies en subsuelo y los cambios laterales, así como predecir la calidad de la roca madre. El conocimiento de estos elementos contribuirá en la definición del sistema petrolero en diferentes regiones de la Cuenca Oriental (Truskowski, 2006).

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Este trabajo es la compilación de resultados bioestratigráficos y geoquímicos de rocas correspondientes a la localidad tipo de la Formación Querecual, ubicada en río Querecual, al noreste del estado Anzoátegui, al sur de Barcelona y cerca del pueblo de Bergantín. La data geoquímica consiste de las concentraciones de elementos traza y del grupo de las tierras raras reportadas por Lugo (2002), las concentraciones de carbono total (Ct), carbono inorgánico (Cinorg) y carbono orgánico total (COT) incluyen 48 del Truskowski (2006), 14 muestras de Lugo (2002) y 15 de González (2006) junto a la bioestratigrafía de foraminíferos béticos y plácticos del trabajo de Truskowski (2006).

Bioestratigrafía

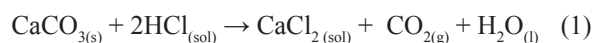
Truskowski (2006) trabajó con 75 secciones delgadas, donde se realizó el análisis bioestratigráfico de foraminíferos en un microscopio petrográfico marca Leitz, modelo Orthoplan. Cada sección fue examinada con la finalidad de identificar la microfauna compuesta por foraminíferos plácticos y béticos. La identificación de las especies fue realizada en dos dimensiones; además de la consideración el tipo de corte, tamaño de la fauna, el patrón de crecimiento de los especímenes, la forma de las cámaras, el tipo de borde y/o carena, el tamaño del ombligo, la pared y la ornamentación. Utilizando estos elementos, la mayoría de los foraminíferos del Cretácico pudieron ser identificados hasta el nivel de especie. La identificación de los foraminíferos béticos se realizó en su mayoría, hasta el nivel de género debido a que el tipo de los cortes no permitió observar mejor los detalles de la ornamentación del caparazón. Debido a que la distribución de los foraminíferos plácticos es abundante en la sección cretácica, Truskowski (2006) aplicó los esquemas zonales de Sliter (1989) y Premoli & Sliter (1999) para la asignación de edades.

Análisis químicos

Todos los valores de concentraciones de Ct, Cinorg y COT de trabajos previos fueron determinados con la metodología que se describe a continuación.

Las concentraciones de Ct fueron realizadas en un analizador de carbono LECO® (C-144), cuyo funcionamiento se basa en la combustión de todas las formas de carbono presentes en la muestra (orgánico e inorgánico) a temperatura aproximada de 1350 °C, generándose dióxido de carbono que es detectado por una celda de infrarrojo y relacionándola con la masa inicial de la muestra.

Las concentraciones de Cinorg en las rocas se determinaron mediante el método del Calcímetro de Bernard (Hesse, 1971). El fundamento de esta técnica consiste en cuantificar la concentración de carbonato de calcio basado en la reacción de la muestra con HCl (40% v/v) y la medida del volumen de H₂O (solución saturada con NaCl) desplazado por el CO₂ desprendido. La ecuación (1) presenta la reacción que ocurre cuando el HCl reacciona con los carbonatos presentes en la muestra.



Para determinar la concentración de COT, se asumió que las muestras de rocas pueden presentar el elemento carbón como carbono orgánico y carbono inorgánico. El carbono orgánico se refiere al presente en la materia orgánica en el bitumen y querógeno; mientras que el carbono inorgánico sería aquel presente en la estructura de los minerales y fósiles que conforman la roca. De acuerdo a ello, el carbono total presente es la suma de estas dos formas de carbono, representadas en la ecuación (2).

$$\% \text{Ctotal} = \% \text{COT} + \% \text{Cinorg} \quad (2)$$

Por lo que la concentración de COT, fue determinada por la diferencia entre el Ct y el Cinorg, y expresada en la ecuación (3).

$$\% \text{COT} = \% \text{Ctotal} - \% \text{Cinorg} \quad (3)$$

Por otro lado, se tomaron las concentraciones de los elementos traza (V, Ni, Cu, Zn, Mo, Cr, U y Th) y tierras raras (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, U y Th) obtenidas por Lugo (2002), donde los primeros fueron determinados por ICP (Thermal Jerrel Ash INVIRO II) y los últimos por ICP/MS (Perkin Elmer Elan 6000) en las muestras previamente pulverizadas en un mortero de ágata.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Edad

Truskowski (2006) definió las zonas de foraminíferos pláncnicos desde el Albiense tardío al Santoniense, indicando que las mismas pudieron ser establecidas con ciertas limitacio-

nes ya que el tipo de fauna “carinada” y algunas especies índices se encuentran ausentes o es muy escasa en ciertos niveles. La identificación y/o límites de las zonas fueron basadas en la primera aparición (PA) de especies, última aparición (UA), y rango total de la especie (figura 1). Los límites de las zonas bioestratigráficas se han ubicado en la primera muestra que presenta la fauna que las caracteriza. Estas zonas se describen seguidamente.

• Albiense tardío

Zona Rotalipora appenninica. La presencia de las especies *Ticinella primula*, *T. roberti*, *Planomalina praebuxtorfi*, *Hedbergella rischi* permitieron establecer la presencia de esta zona. El género *Heterohelix* es muy escaso, compuesto exclusivamente por la especie *Heterohelix moremani*, mientras que los *hedbergélicos* son abundantes. Esta fauna se identificó en una sola muestra en la base de la sección. El intervalo se encuentra entre 0 a 5 m desde la base de la sección. Cenomaniense temprano.

• Cenomaniense temprano

En la sección estudiada, a continuación de la zona anterior y en base a la fauna identificada, se interpreta la presencia de un hiato o intervalo condensado desde la Zona de *Rotalipora brotzeni* hasta la Zona de *Rotalipora reicheli*. Este evento puede observarse en la sección de Querecual en la Isla Chimana Grande (Crespo *et al.* 1999; Margotta & Ramírez, 2004).

• Cenomaniense tardío

Las zonas del Cenomaniense se caracterizan por la presencia del género *Rotalipora*, el cual es muy raro en las muestras estudiadas. Los foraminíferos pláncnicos principalmente están compuestos por los géneros *Hedbergella* y *Heterohelix*. Se identificaron además otras especies que ocurren en la parte superior del Cenomaniense. Se cree que parte del intervalo cubierto (figura 1) probablemente se sedimentó durante el Cenomaniense tardío.

Zona Rotalipora cushmani. Es el intervalo comprendido desde la última aparición de *Rotalipora reicheli* hasta la última aparición de *Rotalipora cushmani*. Los autores Sliter (1989) y Premoli & Sliter (1994) diferencian esta zona en dos subzonas caracterizadas por las primeras apariciones del género *Dicarinella* y ejemplares grandes del género *Whiteinella*, sin embargo las condiciones en la columna de agua durante la sedimentación de la Formación Querecual en la sección presente en el río Querecual, no permitieron en general el desarrollo del género *Dicarinella* y de otros géneros con carena. Se ha utilizado la PA de *Heterohelix*

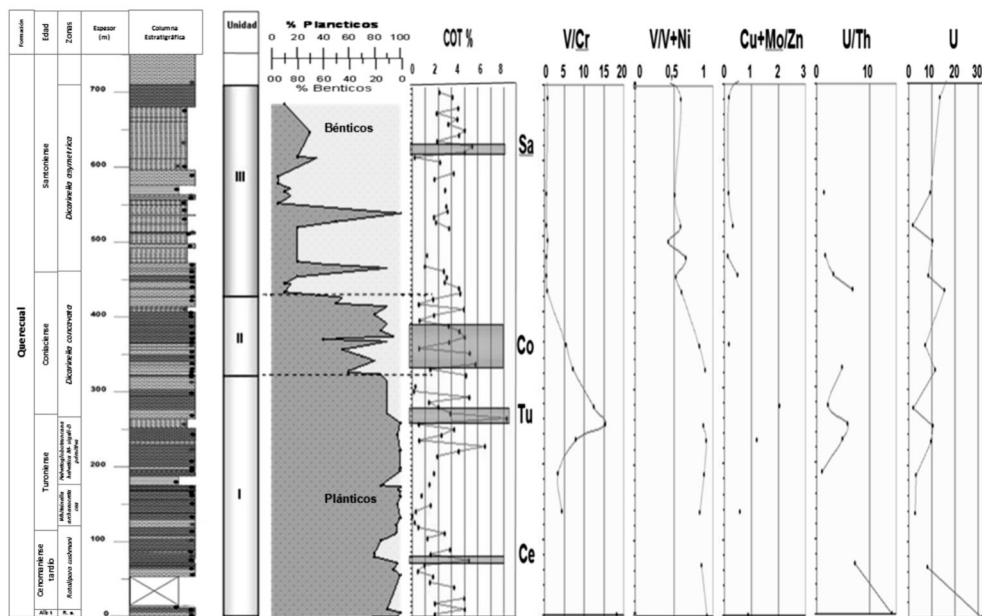


Figura 1. Columna estratigráfica de la Formación Querecual con la bioestratigrafía de foraminíferos (zonas y unidades) y las distribuciones de COT, V/Cr, V/V+Ni, Cu+Mo/Zn y U/Th
Sa= Santiense, Co= Coniaciense, Tu= Turoniense, Ce= Cenomaniense.

reussi y *Whiteinella baltica* y la UA de *Globigerinelloides bentonensis* para delimitar la Zona *Rotalipora cushmani*. Los géneros *Hedbergella* y *Heterohelix* son dominantes, constituyen el grupo de oportunistas y el grupo intermedio (caracterizado por *Globigerinelloides* y *Whiteinella*); y son escasos. Se encontraron pocos ejemplares de *Rotalipora cushmani*, *Rotalipora* cf. *R. montsalvensis* y algunas cámaras del mismo género. La zona se extiende desde 5,30 m hasta 117,20 m. Hacia la mitad de la Zona *Rotalipora cushmani* la diversidad de la fauna decrece gradualmente y antes del evento anóxico oceánico del Cenomaniense-Turoniense (EAO 2) los conjuntos se vuelven muy pobres y están caracterizados ejemplares de tamaños pequeños. Este intervalo carece de rotalipórido.

- Cenomaniense tardío a Turoniense temprano

Premoli & Sliter (1999) indican que después de un leve decrecimiento de la diversificación de especies en el Albiense más tardío y Cenomaniense temprano, un incremento gradual en la diversidad caracterizó al resto del Cenomaniense y al Turoniense, con la excepción del Evento Bonarelli correlativo con el EAO 2 (Jenkins, 1980). Este incremento en la sección estudiada no fue observado, más bien las formas con morfologías simples son comunes, lo cual se puede interpretar de acuerdo a Kroon & Ganssen (1988), como asociado al comienzo e intensificación de los regímenes estacionales de surgencia “upwelling”. Hemleben *et al.* (1989) refieren que la distribución y abundancia, tanto vertical como horizontal, de los foraminíferos plácticos

son controladas por diversos factores. Se puede interpretar que durante este intervalo de tiempo las condiciones fueron inestables, con una alta contribución de nutrientes asociado a surgencia, que se traduce en abundancia de géneros oportunistas como *Hedbergella* y *Heterohelix*.

Zona Whiteinella archaeocretacea. Esta zona está definida como el intervalo desde la extinción de *Rotalipora cushmani* hasta la primera aparición de *Helvetoglobotruncana helvetica* (Caron, 1985; Sliter, 1989). Generalmente, contiene una baja diversidad de especies debido a la deposición de sedimentos ricos en materia orgánica. Premoli Silva & Sliter (1994) identifican el evento Livello Bonarelli en la base de esta zona, en la sección de Bottaccione (Italia), caracterizada por capas ricas en carbono orgánico, sílice biogénica, con acumulaciones ocasionales de restos fosfáticos de peces, por la ausencia de carbonato y la presencia de escasos foraminíferos silicificados muy pequeños. La escasez de fauna diagnóstica y la baja diversidad en este intervalo dificulta la identificación de la zona, por lo tanto se usó para el límite inferior la UA de *Globigerinelloides bentonensis* y la PA de la especie *Dicarinella hagni*, y el límite superior se definió con la aparición de especies del género *Marginotruncana*. Esta zona se extiende desde 128 m hasta 167,50 m.

- Turoniense

Zonas Helvetoglobotruncana helvetica y *Marginotruncana sigali-Dicarinella primitiva*. Estas zonas se han considera-

do, en conjunto por razones de la ausencia de los marcadores zonales, en particular de la especie *Helvetoglobotruncana helvetica* la cual identifica la zona del mismo nombre. En ausencia del marcador indicado se utilizó la primera aparición del género *Marginotruncana* para establecer el límite inferior y la primera aparición de la especie *Dicarinella concavata* para el límite superior. Esta zona se encuentra entre 171,60 m y 262,70 m.

- Turoniense más tardío a Santoniense más temprano

Zona Dicarinella concavata. En la sección estudiada el límite inferior se determinó con la PA de *Dicarinella concavata* y el límite superior con la PA de *Dicarinella asymerica*. El conjunto de foraminíferos plácticos de los géneros *Hedbergella*, *Heterohelix* y *Globigerinelloides* no presenta cambios. La especie *Globigerinelloides bolli* es más común en esta zona y también aparecen la especie *Marginotruncana renzi*. Esta zona está definida entre 275 m y 448 m.

- Santoniense

Zona de Dicarinella asimétrica. Definida como el rango total del marcador de la zona. La PA de *Dicarinella asymerica* se encuentra en la muestra correspondiente a los 466 m de la base, y en la sección suprayacente se encuentran sólo cámaras. Los géneros *Heterohelix* y *Hedbergella* continúan en abundancia hacia la base de la zona y son más escasos hacia el tope. Algunos *Heterohelix reussi* en esta zona presentan cámaras más infladas y alargadas. *Heterohelix globulosa* tiene su primera aparición más arriba del límite de la zona. Los *globigerinelloides* siguen el mismo patrón que los géneros anteriores disminuyendo hacia el tope. Los foraminíferos plácticos con carena, aunque presentes, son muy escasos, entre ellos continúa *Dicarinella concavata* y algunos especímenes de *Marginotruncana* spp., así como cámaras aisladas de las mismas. Se desconoce el tope de la zona debido a que en las últimas muestras (entre los 600 y 700 m en la columna estratigráfica) no existe una fauna pláctica carinada o la existencia de índices que lo indiquen. La sección correspondiente a esta zona comienza a los 462,20 m hasta la última muestra analizada a 751 m.

Foraminíferos Bénticos

En la sección del río Querecual se observó una distribución de foraminíferos bénticos que aumenta progresivamente desde la parte media al tope. Esta distribución, se utilizó para dividir la sección en tres unidades (figura 1) relacionando la ausencia de foraminíferos bénticos con fondos anóxicos (Truskowski, 2006). La unidad I presenta un bajo porcentaje de foraminíferos bénticos (0-20%); la unidad II el porcentaje aumenta, presentando una variación entre 5 a

60%; y en la unidad III se encuentran los porcentajes más altos, desde 65 a 100%.

De acuerdo a los trabajos de Savrda & Bottjer (1991), Bottjer & Savrda (1993) y De Diego & Douglas (1999), basados en las interacciones sedimento-oxígeno-biota; fueron definidas diferentes biofacies de los análisis de las secciones delgadas, siendo las más comunes en la sección de Querecual las biofacies del tipo I, II y III.

La unidad I, con muy pocos de foraminíferos bénticos corresponde a la biofacies I, relacionado a sedimentos muy bien laminados con contactos definidos entre las laminaciones en condiciones anóxicas; donde el límite óxico-anóxico se encuentra en la interfase agua-sedimento; no favoreciendo la supervivencia de los foraminíferos bénticos. En la parte media y superior, correspondiente a las unidades II y III, se identificaron biofacies del tipo II con laminaciones de paralelas a semi-onduladas y a veces discontinua en condiciones disóxicas; que permite la presencia de foraminíferos bénticos. La biofacies del tipo III fue diagnosticada en algunos horizontes, es muy escasa y está caracterizada por bioturbación resultado de la actividad de organismos, posiblemente algún tipo de poliquetos; se observa además pérdida de la laminación y homogenización de los sedimentos.

Foraminíferos Plácticos

En el Cenomaniense tardío la diversificación de los foraminíferos plácticos, principalmente con las formas *r/K* intermedias, fue menor en los oportunistas “*r*-selected” (oportunistas que son capaces de incrementar su densidad de población, proliferan en sistemas eutróficos y de baja estabilidad), mientras que los estrategas “*K*-selected” (caracterizados por una vida individual larga con un potencial reproductivo bajo y de ambientes oligotróficos) decrecen en diversidad. Estas tendencias indican un cambio a condiciones paleoambientales más eutróficos y menos estables que culmina con el evento anóxico mundial EAO 2 (Arthur *et al.* 1987) y con el Evento Bonarelli que coincide con la acumulación más alta de materia orgánica en los sedimentos pelágicos de origen marino durante el Cretácico. La termoclina en este tiempo fue interrumpida y las aguas superficiales y sub-superficiales pasaron a ser muy inestables y controladas por surgencia “upwelling”. En la sección del río Querecual se puede observar un evento con características similares a las descritas para el Evento Bonarelli (Premoli Silva & Sliter, 1999) con un incremento en la abundancia de *Heterohelix* y formas intermedias *r/K* (*Whiteinella* y *Dicarinella*). En el intervalo siguiente, sin embargo, no existe re-estratificación como en otras secciones (Bottaccione, Atlántico Norte: DSDP). La termoclina vuelve a estar definida

hacia el Turoniense más tardío cuando aparecen las margi-notruncanas.

Carbono orgánico total, COT

La concentración de COT actual en la Formación Querecual varía desde 0,01 a 7,20%, con un promedio de 2,41% para toda la sección; y evaluado como concentraciones de COT original; éstas varían desde 0,01 a 14,09% con promedio de 4,69%, con la misma tendencia que para el COT actual (Gómez, 2006). Las concentraciones más altas de COT se encuentran localizadas en cuatro zonas de la sección, la primera correspondiente al Cenomaniense tardío, la segunda con el valor más alto de toda la columna se visualiza en el Turoniense, la tercera en el Coniaciense y la cuarta en el Santoniense (figura 1).

Concentración de elementos traza y tierras raras

La concentración de los elementos traza V, Ni, Cu, Zn, Mo y Cr; y los tierras raras Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, U y Th fueron normalizadas con respecto a la lutita promedio (Turekian & Wedepohl, 1961). La normalización de los elementos traza mostró mayor enriquecimiento de todos estos elementos, siendo más notorio hacia la base de la sección, donde ocurren las mayores concentraciones de COT. Este enriquecimiento está relacionado a ambientes anóxicos en condiciones sulfatoreductoras, donde se genera H_2S . Mongenet *et al.* (1996) señalan que el enriquecimiento de V, Mo, Ni, Cu y Zn en muestras de la Formación La Luna, se ha interpretado como indicador de condiciones reductoras fuertes y sus variaciones a lo largo de la sección estudiada muestran el cambio de las condiciones de sedimentación desde anóxica en la base a subóxicas hacia el tope.

La mayor concentración de V en la Formación Querecual se relaciona a condiciones anóxicas-euxínicas (rico en H_2S), donde éste se encuentra como el ión vanadilo V(IV), formando complejos organometálicos muy estables de VO^{2+} , y el Ni queda limitado en la formación de complejos organometálicos, porque se forma preferiblemente sulfuro de níquel. El Mo bajo condiciones anóxicas y en ambientes ricos en H_2S precipita como MoS_2 , en cantidades considerables (Glikson *et al.* 1985) y también se acumula en la materia orgánica (Nissebaum & Swaine, 1976). El Ni y el Cu forman complejos organometálicos en ambientes anóxicos, y también se concentra como sulfuros en ambientes ricos en H_2S . El Zn se asocia tanto a litófilos como a calcófilos, de modo que en ambientes ricos en H_2S se concentra como sulfuro. El Cr sustituye al Al en las arcillas y es adsorbido o está en forma de cromita en la fracción detrítica (Jones & Manning, 1994) y su concentración no está relacionada con

condiciones de anóxia durante la sedimentación.

Las concentraciones de REE indican que casi toda la secuencia sedimentaria está enriquecida principalmente en U y en menor grado en Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Th; pudiéndose atribuir a que están presentes en la red cristalina de carbonatos o adsorbidos sobre la superficie de carbonatos. El enriquecimiento de U se atribuye a las condiciones anóxicas, ya que el U es fijado en los sedimentos por precipitación como U (IV) (uraninita, UO_2).

Índices de condiciones redox

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, las mayores concentraciones de COT se corresponden a los intervalos más anóxicos y se reflejan en los mayores concentraciones de V, Ni, Cu, Mo, U y Th; y estos elementos como índices de condiciones redox son evaluados mediante las relaciones interelementales V/Cr, V/V+Ni, Cu+Mo/Zn y U/Th (Jones & Manning, 1994), que se describen a continuación.

- *U/Th*: Esta relación se basa en que el Th es un elemento inmóvil y es concentrado en minerales resistentes (pesados), mientras que el U es móvil en ambientes óxicos e inmóvil en ambientes anóxicos. Bajo condiciones óxicas el uranio es lixiviado ya que el U(VI), la especie de U en condiciones óxicas (ion uranilo UO_2^{2+}), es una especie soluble en el ambiente de meteorización, de aquí que bajo condiciones óxicas la relación U/Th presenta valores entre 0 a 0,75. Por otro lado, cuando las condiciones son anóxicas el U es fijado en los sedimentos ya que precipita como U(IV) (uranita, UO_2) (Pratt & Davis, 1992); incrementando U/Th a valores mayores de 1,25. La relación U/Th presenta valores fluctuantes mucho mayores que 1 en toda sección de la Formación Querecual, indicando condiciones de sedimentación anóxicas en los intervalos señalados como Cenomaniense, Turoniense y Coniaciense (figura 1).

- *V/Cr*: Bajo condiciones óxicas el Cr es incorporado como Cr^{3+} al material detrítico clástico; donde puede sustituir al Al dentro de la estructura de las arcillas o es adsorbido en la misma (como óxido de cromo); mientras que el vanadio presenta un comportamiento contrario, éste se acumula bajo condiciones anóxicas y se encuentra como VO^{2+} formando porfirinas. Cuando los valores de esta relación son > 2 puede ser atribuido a ambientes de sedimentación anóxicos; y valores < 2 representan ambientes subóxicos. Esto es debido a que el V se incorpora a la materia orgánica en condiciones anóxicas y el Cr lo hace bajo condiciones óxicas. La relación V/Cr en la base de la Formación Querecual es mayor que 4 con fluctuaciones, lo que indica condiciones de sedimentación entre anóxicas a muy anóxicas junto a la presencia de H_2S (condiciones euxínicas). El tope de la sec-

ción, presenta una relación V/Cr menor que 1, sugiriendo la presencia de una interfase O₂-H₂S en los sedimentos y condiciones de sedimentación menos reductoras (figura 1). Los valores más altos para la relación V/Cr se ubican en el intervalo del Turoniense, siguiéndoles en magnitud los del intervalo Coniaciense.

- V/Ni y $V/(V+Ni)$: La relación $V/(V+Ni)$ fue propuesta por Lewan (1984) para determinar condiciones paleoambientales de sedimentación de rocas madre. El argumento de estos dos índices es el mismo. Bajo un ambiente anóxico y rico en H₂S, el Ni queda limitado en la formación de complejos organometálicos, porque se forma preferiblemente sulfuro de níquel; mientras que el V, se encuentra como el ion vanadilo V(IV), formando complejos organometálicos muy estables de VO²⁺. Bajo estas condiciones la relación V/Ni es mayor que 1, y bajo condiciones fuertemente anóxicas alcanza valores hasta de 5 (Wenger & Barker citados por Breit & Wanty, 1991) y la relación $V/(V+Ni)$ es mayor que 0,5. Por otro lado, bajo condiciones óxicas el vanadio se encuentra como aniones vanadato V(V), por lo que queda limitado su incorporación a los complejos orgánicos, mientras que el níquel queda disponible para formar complejos organometálicos, de este modo la relación $V/(V+Ni)$ es menor que 0,1 y la relación V/Ni es menor que 1. La relación V/Ni presenta valores mayores que 5 y la relación $V/V+Ni$ aproximadamente de 1 en la base de la Formación Querecual, con fluctuaciones que se corresponden con los indicados por relación V/Cr, sugiriendo fuertes condiciones anóxicas en un ambiente euxínico durante la sedimentación de esta sección. En el tope de la Formación Querecual, la relación V/Ni presenta valores entre 1 y 2; mientras que la relación $V/V+Ni$ presenta valores entre 0,4 y 0,6 indicando estos valores condiciones de sedimentación menos reductoras (figura 1). Los valores más altos de V/Ni y $V/V+Ni$, relacionados a las condiciones más anóxicas, no definen los intervalos asociados a Cenomaniense, Turoniense y Coniaciense.

- $(Cu+Mo)/Zn$: En condiciones anóxicas y ambientes ricos en H₂S tanto el Cu como el Zn pueden ser precipitados como sulfuros y la precipitación de Cu es favorecida sobre la del Zn, debido al producto de solubilidad de estos dos sulfuros. Bajo condiciones anóxicas, este índice presenta valores alrededor de 6; mientras que bajo condiciones óxicas este índice presenta valores tan bajos como 0,1 (Jones & Manning, 1994). La relación $Cu+Mo/Zn$ fue propuesta por Halberg (citadas por Jonnes & Manning, 1994), como un indicador de la presencia de oxígeno en aguas profundas, donde esta relación es alta en condiciones reductoras y baja en un ambiente más oxidante. De acuerdo a Jonnes & Manning (1994), este parámetro está basado en que bajo la presencia de H₂S la precipitación de Cu está favorecida con

respecto a la de Zn, por el producto de solubilidad de estos sulfuros, y bajo ambientes ricos en H₂S, la concentración de Cu debe ser superior a la de Zn. El Mo es añadido a esta relación debido a que es común encontrarlo asociado a sedimentos depositados en ambientes donde existe H₂S en la columna de agua. En la sección la Formación Querecual, la relación $Cu+Mo/Zn$ presenta valores entre 0,13 y 2,04; indicando condiciones euxínicas en la base de la Formación Querecual que disminuyen hacia el tope; sin tener una definición con respecto a los intervalos asociados a Cenomaniense, Turoniense y Coniaciense (figura 1). Sin embargo, hay que hacer notar, de acuerdo a lo discutido por Jonnes & Manning (1994), que este índice no es muy confiable como indicador de condiciones de oxigenación de las aguas.

Todas estas relaciones indican condiciones de sedimentación entre anóxicas a euxínicas hacia la base con una interfase O₂-H₂S en los sedimentos, y condiciones de sedimentación menos anóxicas hacia el tope. Esta disminución de condiciones anóxicas hacia el tope de la sección se corresponden con el aumento de la fauna béntica, donde las condiciones se hacen más tolerables para esta fauna.

Eventos anóxicos

El Cretácico se caracterizó por un clima extremadamente caliente (Barron & Washigton, 1984), según el cual Arthur *et al.* (1987) postulan que esto llevó a un aumento dramático en la formación de agua de fondo caliente y salina, aumento en las tasas de surgencia “upwelling” de las aguas profundas ricas en nutrientes y alta productividad del agua superficial. Como resultado un influjo alto de carbono orgánico llegó al fondo marino, causando una disminución de oxígeno, pérdida de bioturbación o de la biota infaunal y sedimentos ricos orgánicos se acumularon. Estas características son registradas en el límite Cenomaniense/Turoniense, conocido como el evento anóxico oceánico EAO 2 o el Evento Bonarelli (Arthur & Premoli Silva, 1982); y el Coniaciense y Santoniense como evento anóxico oceánico EAO 3 (Jenkins, 1980). Estas condiciones anóxicas dejan en los sedimentos altas concentraciones de COT y de los elementos V, Ni, Cu, Mo y U; junto a un bajo contenido de foraminíferos bénticos.

Por las características sedimentarias y la composición faunal, los niveles de oxígeno de la sección de Querecual son muy similares a las reportadas en el Océano Atlántico, el mar de Tethys, el Interior occidental de Norteamérica y más bajos que los del noroeste del Pacífico (Kaiho & Hasegawa, 1994). En el margen continental de Brasil también prevalecieron condiciones anóxicas que han sido descritas por Mello *et al.* (1989), mas fueron intermitentes durante el Cenomaniense-Santoniense. En la sección de río Querecual

los sedimentos carbonáticos son laminados, oscuros, tienen valores altos de COT que en algunos intervalos llegan a un promedio de 3,5%. Dos de estos intervalos se encuentran localizados en la parte inferior de la sección, el primero correspondiente al Cenomaniense tardío, y el segundo con el valor más alto de toda la columna se visualiza en el Turoniense. Otros dos intervalos con alto COT se ubican al tope, uno en el Coniaciense y otro en el Santoniense (figura 1). Los valores mayores de 3,5 de TOC registrados por Crespo *et al.* (1999) en la sección de Chimana Grande, fueron observados en el Albiense tardío-Cenomaniense y en el Turoniense, lo cual se correlaciona con los resultados de COT.

En la sección del río Querecual de la Formación Querecual para el intervalo estratigráfico del Cenomaniense al Turoniense correspondería al EAO 2, y es caracterizado por las altas concentraciones de COT y altas relaciones de V/Cr, V/V+Ni y Cu+Mo/Zn (figura 1), indicando que éste se depositó en condiciones euxínicas. Para este intervalo las mayores condiciones euxínicas se corresponden al Turoniense, debido a que el índice V/Cr es el de mayor magnitud, indicando que el V se acumuló en mayor proporción que el Cr bajo estas condiciones; mientras que la relación $V/V+Ni \approx 0,5$ sugiere que las condiciones euxínicas fueron aproximadamente constantes en toda la base de la sección (de 0 a 500 m), lo que permitió que el V y Ni se acumularan a la materia orgánica y el Ni también como sulfuro. Con respecto al U y U/Th se encuentran para estos intervalos, Cenomaniense y Turoniense, altas concentraciones correspondiéndose con condiciones anóxicas que permitieron su acumulación como U(IV) (uranita, UO_2).

El intervalo estratigráfico del Coniaciense y Santoniense podría estar relacionado con el evento anóxico oceánico mundial (EAO 3) que ha sido reportado en el norte de Sur América, Costa Rica, y el Atlántico Sur (Macellari, 1988; Pratt *et al.* 1993; Villamil, 1998; Crespo *et al.* 1999; Erlich *et al.* 1999; Rey *et al.* 2004); encontrándose altas concentraciones de COT y relaciones V/Cr, V/V+Ni y Cu+Mo/Zn son menores, especialmente para el intervalo del Santoniense (figura 1). La relación V/Cr para el Coniaciense aún muestra condiciones euxínicas, pero menores que las que prevalecieron durante la sedimentación de la base, y para el Turoniense estas condiciones se hacen menos anóxicas. El índice V/V+Ni revela que aún prevalecen condiciones euxínicas, pero éstas son menores para el intervalo Santoniense. Las concentraciones altas de U en estos intervalos también indican la presencia del ambiente anóxico durante la sedimentación del tope de la Formación Querecual.

CONCLUSIONES

La distribución de los foraminíferos plácticos y béticos permitió discriminar la sección en tres unidades informales, denominadas de base a tope Unidad I, II y III. La abundancia de los foraminíferos béticos aumenta de base a tope y la de los foraminíferos plácticos es a la inversa.

La concentración de COT actual en la Formación Querecual varía desde 0,01 a 7,20%, con un promedio de 2,41% para toda la sección, con las mayores concentraciones en los intervalos estratigráficos de edades Cenomaniense tardío, Turoniense tardío, Coniaciense y Santoniense.

Los índices redox muestran condiciones de sedimentación que varían desde anóxicas a euxínicas hacia la base con una interfase O_2-H_2S en los sedimentos y condiciones de sedimentación menos anóxicas hacia el tope.

El intervalo de Cenomaniense tardío se correspondería con el EAO 2 y el intervalo en el Coniaciense y Santoniense podría estar relacionado con el EAO 3; ambos caracterizados por las altas concentraciones de COT y altas relaciones de V/Cr, V/V+Ni y Cu+Mo/Zn.

AGRADECIMIENTOS

A los proyectos PG-02-0065/8/2006 CDCH/UCV y LOC-TI-TOTAL 2007.

BREVIARIOS

EAOs: eventos anóxicos oceánicos.

EAO 2: evento anóxico oceánico 2.

EAO 3: evento anóxico oceánico 3.

REE: elementos de tierras raras (Rare Earth Elements).

V/Cr: relación interelemental entre vanadio y cromo (adimensional).

V/V+Ni: relación interelemental entre vanadio y vanadio más níquel (adimensional).

V/Ni: relación interelemental entre vanadio y níquel (adimensional).

Cu+Mo/Zn: relación interelemental entre cobre más molibdeno y zinc (adimensional).

U/Th: relación interelemental entre uranio y torio (adimen-

sional).

Ct: carbono total.

Cinorg: carbono inorgánico.

COT: carbono orgánico total.

ICP: plasma de acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma).

ICP/MS: espectrometría de masa por plasma inductivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

PA: primera aparición de especie.

UA: última aparición de especie.

REFERENCIAS

- AILLOUD, P., AROZENA, J., BAUMANN, P., CASSANI, F., DEROO, G., EURIBE, A., HERBIN, J., LAMBRETINE, R., ROUCACHE, J. (1980). Estudio Geoquímico de la Cuenca Oriental de Venezuela y de la Faja Petrolífera del Orinoco. Reporte Interno, INTEVEP, p. 70.
- ARTHUR, M.A. & PREMOLI SILVA, I. (1982). Development of widespread Organic Carbon-rich Strata in the Mediterranean Tethys. In: Schlanger S. O. and Cita M. B. (eds.), Nature and origin of Cretaceous carbon-rich facies. Academic Press, London, p. 7-54.
- ARTHUR, M.A., SCHLANGER, S.O., JENKYN, H.C. (1987). The Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event, II. Palaeoceanographic controls on organic-matter production and preservation. In: Brooks, J., and Fleet, A.J. (Eds.), Marine Petroleum Source Rocks. Geological Society, London, Special Publications. 26: pp. 401-420.
- BARRON, E. J. & WASHINGTON, W.M. (1984). The role of geographic variables in explaining paleoclimates: results from Cretaceous climate model sensitivity studies. *Journal of Geophysical Research* 89; pp. 1267-1279.
- BOTTJER, D. J. & SAVDRA, C. E. (1993). Oxygen-related mudrock biofacies, In: Wright, V. P. (Eds.), Blackwell, London, *Sedimentology Review*. 1, pp. 92-102.
- BREIT, G. & WANTY, R. (1991). Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology*. 9(2); pp. 83-97.
- CARON, M. (1985). Cretaceous planktic foraminifera. In: Bolli, H. M., Saunders, J. B., and Perch-Nielsen, K. (eds.), *Plankton stratigraphy*, Cambridge Earth Science, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 17-86.
- CÓDIGO ESTRATIGRÁFICO DE LAS CUENCAS PETROLERAS DE VENEZUELA (1997). Petróleos de Venezuela SA. Caracas. Disponible en la dirección: <http://www.intevep.pdv.com/~ibco3/lexico.htm>
- CRESPO DE CABRERA, S., SLITER, W., JARVIS, I. (1999). Integrated foraminiferal biostratigraphy and chemostratigraphy of the Querecual Formation (Cretaceous), Eastern Venezuela. *Journal of Foraminiferal Research*. 29(4); pp. 487-499.
- DE DIEGO, T. & DOUGLAS, R.G. (1999). Oxygen related sediment microfacies in modern "Black Shales", Gulf of California, Mexico, *Journal of Foraminiferal Research*. 29(4); pp. 453-464.
- ERLICH, R.N., MACSOTAY, O., NEDERBRAGT, A.J., LORENTE, M.A. (1999). Palaeoceanography, palaeoecology, and depositional environments of Upper Cretaceous rocks of western Venezuela, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 153(1-4); pp. 203-238.
- GLIKSON, M., CHAPPELL, B., FREEMAN, R., WEBBER, E. (1985). Trace elements in oil shales, their source and organic association with particular reference to Australian deposits. *Chemical Geology*. 53(1-2); pp. 155-174.
- GONZÁLEZ DE JUANA, J., ITURRALDE, J., PICARD, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Caracas. Ediciones Foninves, p. 1031.
- GÓMEZ, M.C. (2006). Caracterización Geoquímica y Radioactiva de la Formación Querecual, Localidad Tipo. Trabajo de Grado de Especialización. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Postgrado en Geoquímica. p. 134.
- GONZÁLEZ, C. (2006). Estudio de las propiedades fisicoquímicas de asfaltenos en la localidad tipo de la Formación Querecual y su posible relación con parámetros indicadores de madurez. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Postgrado en Geoquímica. Trabajo de Grado de Maestría. p. 125.
- HEMLEBEN, C., SPINDLER, M., ANDERSON, O. R. (1989). *Modern planktonic Foraminifera*. Berlin, Springer-Verlag, p. 363.

- HESSE, P. R. (1971). *P. A Textbook of Soil Chemicals Analysis*. John Murray Publishers, London.
- JENKINS, H. C. (1980). Cretaceous anoxic events: From continents to oceans, *Journal of the Geological Society of London*. 137; pp. 171-188.
- JONES, B. & MANNING, D. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretations of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(1-4); pp. 111-129.
- KAIHO, K. & HASEGAWA, T. (1994). End-Cenomanian benthic foraminiferal extinctions and oceanic dysosix events in the northwestern Pacific Ocean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 111(1-2); pp. 29-43.
- KROON, D. & GANSEN, G. (1988). Northern Indian Ocean upwelling cells and the stable isotope composition of living planktic Foraminifera, in Brummer, G., and Kroon, D. eds., *Planktonic Foraminifera as Tracers of Ocean-Climate History*. Amsterdam, Free University Press, pp. 299-319.
- LEWAN, M. (1984). Factor controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48 (11); pp. 2231-2238.
- LUGO, P. (2002). Distribución de elementos mayoritarios y traza en rocas del Grupo Guayuta (formaciones Querecual y San Antonio): Implicaciones paleoambientales. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Postgrado en Geoquímica. Trabajo de Grado de Maestría. p. 144.
- MACELLARI, C.E. (1988). Cretaceous paleogeography and depositional cycles of western South America. *Journal of South America Earth Sciences* 1(4); pp. 373-418.
- MARGOTTA, J.A. & RAMÍREZ, K.M. (2004). Caracterización quimioestratigráfica de la sección basal de la Formación Querecual, Isla Chimana Grande, estado Anzoátegui. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Trabajo Especial de Grado. p. 136.
- MELLO, M.R., KOUTSOUKOS E. A.M., HART M.B., BRASSELL, S.C., MAXWELL, J.R. (1989). Late Cretaceous anoxic events in the Brazilian continental margin. *Organic Geochemistry*. 14(5); pp. 529-542.
- MONGENOT, T., TRIBUVILLARD, N., DESPRAIRIES. A., LALLIE-VERGÉS. E., LAGGOUN DEFARGUE, F. (1996). Trace elements as paleoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rocks: the Cretaceous La Luna Formation of Venezuela. *Sedimentary Geology*. 103(1-2); pp. 23-37.
- NISSENBAUM, Y. & SWAINE, D. (1976). Organic matter-metal interactions in recent sediments: the role of the humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 40(7); pp. 809-816.
- PRATT, L. & DAVIS, D. (1992). Intertwined fates of metals, sulfur and organic carbon in black shales. *Geochemistry of Organic Matter in Sediments and Sedimentary Rocks*. SEPM Short Course 27. Edited by Pratt, L, Davis, D. and Brassell, S. p. 100.
- PRATT, L., MOMPART, L., MURAT, B. (1993). Hydrocarbon generation potential of the Cretaceous section from Well ALP-6, Perijá Region, Venezuela. AAPG/SVG International Congress/exhibition, abstracts. American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 77; pp. 341.
- PREMOLI, S. I. & SLITER, W.V. (1994). Cretaceous planktonic foraminiferal biostratigraphy and evolutionary trends from the Bottaccione section, Gubbio, Italy: *Palaeontographia Italica*. 82; pp. 1-89.
- PREMOLI, S., I. & SLITER, W.V. (1999). Cretaceous paleoceanography: Evidence from planktonic foraminiferal evolution, in Barrera, E., and Johnson, C. C., eds., *Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System: Boulder, Colorado*, Geological Society of America Special Paper. 332; pp. 301-328.
- REY, O., SIMO, J.A., & LORENTE, M.A. (2004). A record of long- and short-term environmental and climatic change during OAE3: La Luna Formation, Late Cretaceous (Santonian-early Campanian), Venezuela. *Sedimentary Geology*, 170(1-2); pp. 85-105.
- SAVRDA, C.E. & BOTTIER, D.J. (1991). Oxygen-related biofacies in marine strata: an overview and update, in Tyson, R.V. and Pearson, T. H. (eds.), *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*, Geological Society Special Publication. 58; pp. 201-219.
- SLITER, W. (1989). Biostratigraphic zonation for Cretaceous planktonic foraminifers examined in thin section. *Journal of Foraminiferal Research*. 19(1); pp. 1-19.
- TALUKDAR, S., GALLANGO, O., RUGGIERO, A. (1985). Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela: Rocas madres de petróleo. *Memorias VI Congreso Geológico Venezolano*. 6; pp. 3606-3642.

TRUSKOWSKI, I. (2006). Calibración Bioestratigráfica y Correlación con Datos Geoquímicos de la Formación Que-recual en su Localidad Tipo. Trabajo de Grado de Especialización. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Postgrado en Geoquímica. p. 108.

TUREKIAN, K. & WEDEPOHL K. (1961). Distribution of the elements in some major units of earth's crust. Geological Society of America Bulletin. 72(2); pp. 175-192.

VILLAMIL, T. (1998). Chronology, relative sea-level history and a new sequence stratigraphic model for basinal Cretaceous facies of Colombia, In: Pindell, J. L., Drake, C. (eds.), Paleogeographic evolution and Non-glacial Eustacy, Northern South America. Society for Sedimentary Geology, Special Publications. 58:161-216