
DIAGÉNESIS Y DOLOMITIZACIÓN EN EL GRUPO COGOLLO INFERIOR (APTIENSE-ALBIENSE). UN ENFOQUE GEOMICROBIOLÓGICO

Daniel A. Petrash

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica.

e_mail: dpetrash@cantv.net

Resumen

En el Grupo Cogollo Inferior de edad Aptiense-Albiense, es común la presencia de microfacies dolomitas hacia el tope de ciclos *shallowing upward*, en estos intervalos existen evidencias que indican ambientes depositacionales localmente anaeróbicos, propicios para la preservación de materia orgánica y el desarrollo de comunidades bacteriales, incluyendo bacterias sulfato-reductoras. La organodiagénesis describe específicamente el rol de la sulfato-reducción bacteriana y la metanogénesis en el proceso de nucleación de cristales de dolomita en la interfase agua-sedimentos bajo la presencia de materia orgánica en ambientes anóxicos, de esta manera las barreras cinéticas propias para la formación de este mineral son traspasadas a temperaturas superficiales (0 – 60 °C). En el presente trabajo, este proceso es invocado para explicar el desarrollo de microfacies dolomita, presentes de manera interestratificada en las Formaciones Apón y Lisure, son consideradas además características diagenéticas tempranas presentes y las posibles transiciones químicas de los sedimentos a medida que se incrementaba la profundidad de soterramiento en relación con el proceso de formación del mineral.

Este estudio está basado en evidencias obtenidas mediante análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) en dos modos de operación, *backscattered* (BSEM) y alta magnificación. En el primer modo se estudiaron las características individuales de cristales de dolomita, así como su relación con el material matricial, minerales autigénicos presentes, entre otras características que aportan información acerca del proceso de formación de los cristales. En los análisis de alta magnificación fueron identificadas formas esferoidales interpretadas como evidencias morfológicas de cuerpos bacteriales o nanobacterias (Folk, 1993). Estos resultados son confirmados por la reevaluación de datos de $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, los cuales se encuentran en el rango esperado para dolomitas organogénicas, presentando valores ligeramente negativos a neutrales de fraccionamiento. Esta tendencia es posiblemente consecuencia de la incorporación de carbono liviano proveniente de la degradación bacteriana de la materia orgánica.

El modelo de mediación microbiana invocado no pretende implicar que la totalidad de los extensos cuerpos masivos de rocas dolomíticas del Grupo Cogollo son producto de la actividad microbiana, sin embargo, se considera que la actividad bacteriana generó los sitios de nucleación en los cuales se produjo el desarrollo posterior de cristales no microbiales. De hecho, aunque se establece una relación bacteriana para cristales de dolomita identificados como de primera generación, en las muestras estudiadas fue identificada, además, una generación de cristales de dolomita tardía. De acuerdo con los resultados obtenidos en análisis de DRX realizados en la fracción $< 2\mu\text{m}$ de la matriz arcillosa, compuesta principalmente por capas mixtas de illita/smectita tipo desordenado, esta generación parece guardar relación con el proceso de ilitización de smectita el cual genera cationes de Mg^{+2} y Fe^{+2} que fueron incorporados en los sobrecrecimientos de cristales de dolomita a medida que avanzaba la profundidad de soterramiento y temperatura.

Palabras claves: dolomita, sulfato reducción, bacteria, diagénesis temprana, Grupo Cogollo.

Abstract

In Early Cretaceous Lower Cogollo Group, the presence of dolomite microfacies at the top of shallowing upward cycles

is common. In these intervals some evidence indicates locally anaerobic paleoenvironments, propitious for preservation of organic matter and the development of bacterial communities, including sulfate-reducing bacteria. Organodiagenesis relates specifically to the role of bacterial sulfate reduction and methanogenesis in overcoming kinetic and thermodynamic barriers for dolomite nucleation within anoxic organic rich depositional settings, at water-sediment interface. In this paper this process has been invoked in order to explain interbedded dolomite facies in the Apón and Lisure Formations (Early Aptian-Early Albian). Early diagenetic features, and possible chemical diagenetic transitions of sediments due with increasing burial were considered in relation to dolomite formation process.

The study is based on evidences obtained from scanning electron microscopic analysis (SEM). In backscattered mode, individual features of dolomite crystals as well as their relation with surrounded matrix material and authigenic minerals present were studied. On high magnification SEM studies the presence of nanometer-sized spheroids within or upon the faces of crystals was identified, this is interpreted as a morphological representation of former bacterial bodies or nanobacteria (Folk, 1993). These results are consistent with the reevaluation on isotopic values of $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, which show a slightly negative to neutral values. It might be expected that organogenic dolomites should be enriched in ^{12}C , derived from bacterially degraded organic matter.

The microbial mediation model invoked does not attempt to imply that all massive dolomite facies present on Lower Cogollo Group are necessarily produced by microbes, perhaps they initiate the processes providing nucleation sites for further non-microbial dolomite formation. In fact, although the bacterial link has been previously recognized for dolomite crystals identified as a first generation on the other hand, a late coarse crystalline Ca-Fe enriched dolomite generation were identified. Accordingly with XRD analysis on fraction $< 2 \mu\text{m}$ of Lower Cogollo Group representative matrix, composed mainly by illite/smectite layers, which suggest that with

increasing depth of burial and temperature smectite layers in mixed disordered layers began to convert to illite, supplying ions of Mg^{+2} an Fe^{+2} that were incorporated in growing dolomite crystals.

Keywords: dolomite, sulfate reduction, bacteria, early diagenesis, Cogollo Group.

Introducción

El objetivo de este estudio es definir los potenciales factores microbiales que influyeron en el desarrollo de microfacies dolomita en la parte inferior del Grupo Cogollo. A través de la incorporación de hipótesis organogénicas y sobre la base de evidencias obtenidas, se genera un modelo paragénético que permite explicar el desarrollo de cuerpos masivos de esta peculiar fase carbonática en el marco secuencial del Grupo Cogollo. El estudio fue realizado utilizando muestras obtenidas en núcleos de los pozos UD-171, Z26 D-2 y TOT-3, ubicados en la zona occidental de la Cuenca del Lago de Maracaibo (Fig.1).

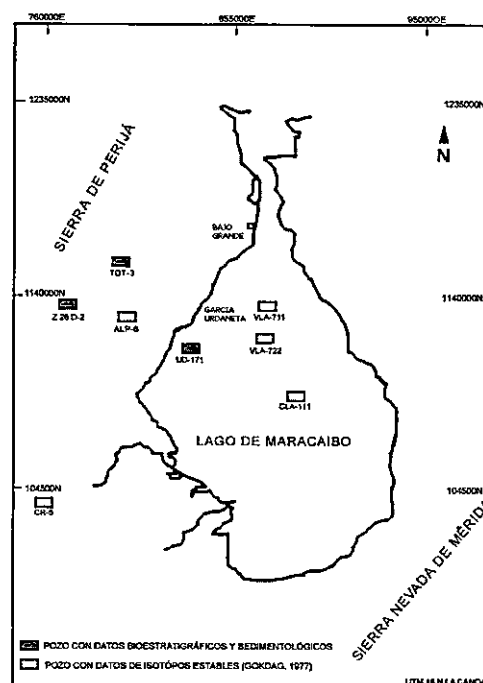


Figura 1. Mapa de ubicación de los pozos evaluados en el área de estudio.

La investigación realizada se basa en el empleo de

técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) en: (1) el modo *Backscatter* (BSEM) con el fin de revelar texturas y variaciones composicionales individuales propias de cristales de dolomita, así como relaciones entre estos y el material matricial; y (2) a alta magnificación con el propósito de revelar la existencia de posibles texturas nanométricas, definidas como nanobacterias (Folk, 1993). Para llevar a cabo dichos análisis previamente se llevaron a cabo análisis petrográficos estándar con el fin de definir las texturas depositacionales presentes, asociaciones verticales de facies carbonáticas, minerales autigénicos presentes, entre otros factores que en conjunto pudieran servir de indicativo de condiciones ambientales adecuadas para el posible desarrollo de comunidades microbiales.

Evidencias obtenidas permiten evaluar el desarrollo de microfacies de dolomita hacia el tope de intervalos lagunales mediante modelos organogénicos de nucleación (Vasconcelos & McKenzie, 1997; Wright, 1997; Mazzullo, 2000 entre otros), tales intervalos son bastante comunes en la Formación Apón (Miembros Tibú, Machiques y Piché) y en la sección inferior de la Formación Lisure. Los modelos organogénicos, están asociados a condiciones ambientales particulares que a su vez parecen estar relacionadas con cambios en la química marina derivadas de una alta actividad hidrotermal (Burns *et al.*, 2000; Arvidson *et al.*, 2000), estas condiciones favorecen la preservación de materia orgánica, factor básico para el desarrollo de comunidades microbiales incluyendo bacterias sulfato-reductoras, las cuales, como consecuencia de sus procesos metabólicos, generan la precipitación de dolomitas (Erlhich, 1990; Vasconcelos & McKenzie, 1997; Wright, 1997, 1999; Mazzullo, 2000; entre otros).

Los resultados de análisis SEM coinciden con la re-evaluación isotópica de los valores de fraccionamiento de carbono y oxígeno obtenidos por Gökdog (1977) en las dolomitas y calizas dolomitizadas del Grupo Cogollo Inferior, las cuales muestran valores ligeramente empobrecidos en ^{13}C en comparación con los valores marinos normales. Esta tendencia es comúnmente asociada con procesos de sulfato reducción, sin embargo, la

definición de este proceso a partir de datos isotópicos es posible solo considerando otras pruebas en el contexto de la secuencia estratigráfica tales como texturas, minerales autigénicos presentes, aporte de siliciclásticos, etc., que permiten confirmar las interpretaciones realizadas. (Land, 1992).

Contexto Geológico

Es aceptado que durante el límite Paleozoico-Mesozoico un sistema de graben se extendía en dirección SW-NE a lo largo de lo que es actualmente los Andes de Mérida, el Lago de Maracaibo y la Sierra de Périja (Burke 1976; Taboada *et al.*, 2000, entre otros). Generalmente se postula una discordancia importante entre la sedimentación Jurásica y la Cretácica, que comienza con la depositación de los conglomerados basales de la Formación Río Negro.

Al comienzo del Cretácico la Cuenca de Maracaibo se comporta como tipo margen pasivo (Villamil & Pindel, 1998) con procesos depositacionales dominados por un clima húmedo que producen la acumulación de clásticos de origen continental en cuñas progradantes. En este tipo de cuenca la subsidencia es controlada por la carga litostática y la tectónica de los niveles estructurales inferiores (Dickinson, 1976), estabilizado isostáticamente el sistema manto superior-corteza la subsidencia pasa a ser flexural diferencial.

La depositación de los clásticos basales de la Formación Río Negro y su posterior erosión parcial genera una paleotopografía de plataforma periplanar sobre la cual, asociada a la transgresión global Aptiense y bajo un cambio en las condiciones climáticas predominantes, se produce la depositación carbonática de las formaciones Apón, Lisure y Maraca entre el Aptiense y el Albiense (Fig. 2).

La geometría de los sistemas depositacionales y las facies que conforman las secuencias del Grupo Cogollo varían de acuerdo al espacio de acomodación y el aporte de sedimentos (fábrica de carbonatos), estos factores son controlados por otros parámetros incluyendo cambios relativos del nivel del mar, clima, condiciones físico-

químicas del océano y la evolución de organismos productores de carbonatos. (Wilson, 1975; Jervey, 1988; Miall, 1996). Durante la depositación del Grupo Gogollo Inferior se ve favorecida una geometría depositacional de agradación como resultado de una patrón de desarrollo de la fábrica de carbonatos tipo *keep-up* a *catch-up* en respuesta a pequeñas variaciones del nivel relativo del mar.

Metodología

La primera fase del trabajo consistió en la pre-selección de algunos intervalos carbonáticos cuya característica común es la ocurrencia de microfacies dolomitas hacia el tope de secuencias de somerización hacia el tope (*shallowing upward*). Para ello se utilizaron núcleos de pozos con una detallada información descriptiva (Carpetas de Pozos; Informes Técnicos Murat, 1992a,b;

Murat & Azpirtxaga, 1995; Cartas de Distribución Faunal y Columnas Estratigráficas preparadas por Rinaldi & Bellizzi, 2000) del Grupo Gogollo. El criterio para esta pre-selección fue la evaluación de características comunes que pudieran indicar ambientes localmente restringidos durante la depositación de tales intervalos, como:

1. Asociación de facies lagunales asociadas a intervalos de interés.
2. Baja diversidad y abundancia faunal en las microfacies infrayacentes a microfacies dolomita

3. Cambios de microfacies (*wackestone* a *packstone*) derivadas probablemente a un aumento de bioproductividad durante ciclos transgresivos y su relación respecto a la microfacies dolomita.

4. Profundidad de las superficies de máxima inundación (mfs) y su posición relativa a la facies de interés.

5. Minerales autigénicos asociados a condiciones reductoras reportados en las columnas descriptivas de los núcleos de pozos y probablemente relacionados con la actividad metabólica bacteriana (pirita, fosfatos), y su asociación con dolomita.

La segunda fase consistió en análisis diversos, en primer lugar las muestras fueron analizadas con luz transmitida y reflejada, con énfasis en:

1. Definición de texturas carbonáticas según la clasificación de Dunham (1962), y en rocas dolomíticas

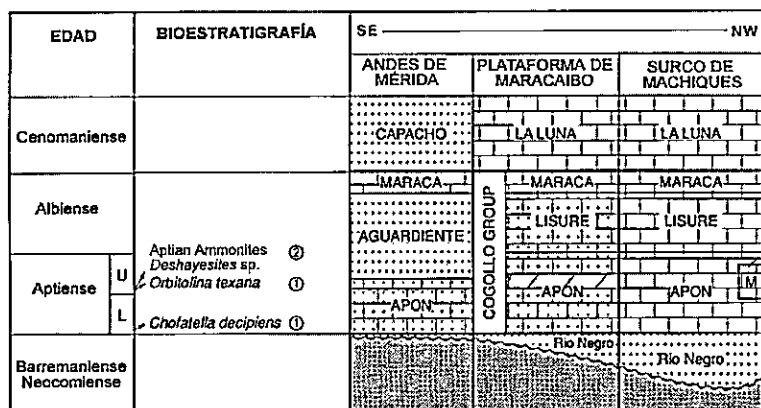


Figura 2. Columna generalizada del Grupo Gogollo en el área de estudio.

Es de común acuerdo que los ambientes depositacionales del Grupo Gogollo Inferior son de plataforma interior, en la cual un aumento lento pero sostenido del nivel del mar, condiciones físico-químicas del agua y actividad microbiana, permitieron la fabricación de espesores importantes de rocas carbonáticas, interestratificadas con cantidades subordinadas de lutitas y margas. Las texturas depositacionales carbonáticas observadas en estudios petrográficos de Gogollo son, según la clasificación de Dunham (1962), *wackestone*, *packstone*, *grainstone* y *mudstone* micríticos en asociaciones de facies *shallowing upward*, presentan una matriz típicamente arcillosa donde se observa pirita microcristalina, glauconita, chamosita, fosfatos, y dolomita accesoria. Por lo general de manera interestratificada y hacia el tope de facies restringidas a submareales ocurren microfacies dolomita (> 70% de cristales de dolomita).

(> 70% de cristales del mineral) según Sibley & Gregg (1987)¹.

2. Descripción de la matriz y minerales autigénicos presentes.

3. Diversidad y abundancia fósil.

4. Procesos diagénéticos de recristalización y/o reemplazo así como ocurrencia de cristales de dolomita, tamaño modal y texturas propias del mineral.

5. Evidencias de diagénesis temprana en ambientes de baja energía, posiblemente asociados a actividad microbial.

5.1. *Agregación*: proceso orgánico que genera la formación de pellets, ocurre en condiciones de poca compactación y depositación lenta.

5.2. *Laminación órgano-sedimentaria* (Demico & Hardie, 1994): presente en algunas facies de la sección analizada, asemejan las estructuras criptomicrobiales de ambientes carbonáticos modernos.

5.3. *Micritización*: producto de precipitación química inorgánica, por cambios de salinidad, calentamiento, etc., o precipitación orgánica por procesos bioquímicos bacteriales (Zapata, 1983, Riding, 2000).

A partir de los resultados petrográficos se procedió con la selección de intervalos representativos que mostrasen evidencias de condiciones adecuadas para el desarrollo de comunidades microbiales durante la depositación de la roca carbonática (materia orgánica asociada a cristales de dolomita, asociación de minerales

autigénicos presentes², textura cristalina y relaciones paragenéticas que evidencien dolomitización temprana). En estos intervalos se obtuvieron muestras de núcleos para análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico utilizado para los análisis fue un JEOL JSM-5800LV perteneciente a la unidad de Ciencias de la Tierra de PDVSA-INTEVEP, la operadora del equipo fue Margarita Navas. Fueron realizados análisis en dos modos de operación, en el modo backscatter (BSEM) se observaron características texturales propias de cristales de dolomita y su relación con componentes de la matriz, así mismo los minerales autigénicos presentes en las secciones estudiadas fueron identificados mediante análisis SEM/ EDAX. Sobre la base de este análisis se llevaron a cabo estudios a alta magnificación con el propósito de revelar la posible existencia de rasgos nanométricos en las muestras, definidos como nanobacterias (Folk, 1993). Para ello el método y cuidados necesarios especificados respectivamente por Folk (1993) y Folk & Lynch (1997) fueron cuidadosamente considerados.

Los componentes de la fracción arcillosa presente en las facies de interés fueron determinados a través de una muestra representativa obtenida en el pozo TOT-3 a 14210'. Para ello se procedió, mediante técnicas estándar del Laboratorio de Difracción de Arcillas de PDVSA-INTEVEP, con la disolución de las fases carbonáticas y materia orgánica presentes en la muestra, seguidamente

1. La textura de dolomitas según Sibley & Gregg (1987) evalúa: (1) la distribución de tamaños de cristales de dolomita y su carácter cuantitativo como unimodal o polimodal; y (2) forma de cristales y relaciones entre sí. La clasificación incluye de ser posible la descripción de aloquímicos y matriz. Las texturas así descritas pueden ser interpretadas en términos del proceso que controla el crecimiento de cristales y forma entre los bordes cristalinos del mineral dolomita. Los bordes se clasifican, dependiendo de la forma mayoritaria de cristales, en planar y no planar, si es mayor el número de cristales euédricos estos a su vez se clasifican en *planar-e* o *planar-s* si los cristales subédricos son mayoritarios.

2. Glauconitización y piritización: se refiere al reemplazo por glauconita y/o piritita que tiene lugar en rocas carbonáticas, el proceso requiere presencia de materia orgánica capaz de absorber hierro y sílice coloidal (elemento constituyente de la glauconita) el cual precipitara por reducción de materia orgánica durante las etapas de la sindiagénesis. La piritita framboidal ocurre comúnmente en rocas sedimentarias de grano fino relleno de las cámaras de foraminíferos planctónicos, aunque puede ocurrir también relleno de poros intergranulares. Es interpretada como producto de la diagénesis temprana asociado a la actividad sulfato-reductora (Berner, 1981; McIlreath & Morrow, 1990). La formación de piritita framboidal requiere por un lado disponibilidad de hierro y por el otro condiciones físico-químicas que sustenten la actividad de bacterias sulfato-reductoras.

se realizó mediante centrifugado la disgregación de la fracción menor a $2\mu\text{m}$ de la matriz. Se hizo el montaje de la fracción de arcillas en un difractómetro de rayos X (DRX) trabajando con un ánodo de Cu a 40 kV y 20 mA. Aguado (*com. pers.*, 2001) identificó y cuantificó la composición de la fracción de arcillas utilizando el método de etilo-glicolización.

Consideraciones Teóricas

Parámetros metabólicos de carbonatogénesis bacterial

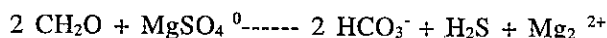
La producción de carbonatos de calcio mediante la mediación bacterial puede ocurrir de diferentes maneras dependiendo del nivel de saturación de oxígeno en el medio ambiente (detalles en Castanier, 1999). En medios anaeróbicos a microaerófilos el punto importante es la presencia de abundante materia orgánica en los sedimentos, cuyo proceso de degradación es el factor principal que controla el desarrollo de bacterias heterotróficas. Los procesos metabólicos de estas inducen la precipitación de carbonatos por modificación del microambiente alrededor de la bacteria (Ehrlich, 1990, Castanier, 1999). El metabolismo de estas bacterias envuelve dos ciclos fundamentales el del nitrógeno y el del sulfuro, en ambos la actividad bacterial heterotrófica³ produce HCO_3^- , CO_3^{2-} y H_2S .

La producción de H_2S dependiendo del oxígeno en el medio es determinante, en medios anaeróbicos son generados depósitos de S intracelular y/o extracelular, lo cual genera un incremento en la alcalinidad en el microambiente diagenético alrededor de la bacteria. Por otra parte, bajo medios microaerófilos el H_2S es oxidado generando ácido sulfhídrico, este compuesto hace descender el pH del microambiente bacterial impidiendo la formación de carbonatos. (Ehrlich, 1990; Wrigth, 1997; Vasconcelos & McKenzie, 1997; Castanier, 1999).

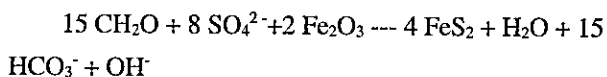
Precipitación microbial de dolomitas

La precipitación de dolomitas en ambientes modernos ocurre en condiciones anaeróbicas con presencia de materia orgánica abundante y un continuo aporte de MgSO_4 , disuelto en el agua de mar del ambiente depositacional restringido, que puede variar entre penesalino a hipersalino (Vasconcelos & McKenzie, 1997), según Burns & Baker (1987) es necesaria una tasa de sedimentación baja en la zona de sulfato-reducción y metanogénesis, la cual se encuentra en la interfase agua-sedimentos. Con un enfoque actualístico las condiciones de precipitación antes descritas han sido efectivamente utilizadas para explicar la génesis de dolomitas en el Fanerozoico. (Burns *et al.*, 1988; Compton, 1988; Wrigth, 1997, Folk, 1999, Gournay *et al.*, 1999; Burns *et al.*, 2000; Cavagna *et al.*, 2000, entre otros).

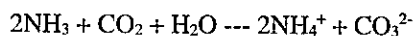
Durante el proceso metabólico los microorganismos sulfato-reductores liberan el catión Mg^{2+} del par molecular original, liberando a su vez ácido sulfhídrico, según Slaughter & Hill (1991):



El SO_4^{2-} disuelto en el ambiente reductor puede reaccionar con el hierro disponible y producir sulfatos de Fe^{2+} según:



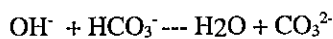
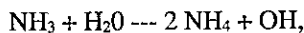
Las bacterias sulfato-reductoras, así como otros microorganismos que degradan la materia orgánica bajo ambientes anaeróbicos o microaerófilos, como producto de su actividad metabólica producen amonio a partir del desdoblamiento de las proteínas, proceso conocido como reducción disimilatoria de NO_3^- . El proceso de desdoblamiento de proteínas de la materia orgánica toma lugar a profundidades someras (Durand, 1980), liberando también iones de carbonato (Berner, 1980):



El amonio es altamente soluble en agua, lo cual eleva

3.Reducción disimilatoria de sulfatos y reducción disimilatoria de nitratos ambientes aeróbicos.

significativamente el pH de la solución (Slaughter & Hill, 1991):



Ante el incremento de la alcalinidad se produce un aumento en la actividad del ión CO_3^{2-} (Fig. 3) que por su electronegatividad tiende a asociarse al catión libre Ca^{2+} disponible (y al Mg^{2+} disociado en el proceso de sulfato-reducción), para formar una molécula neutra:

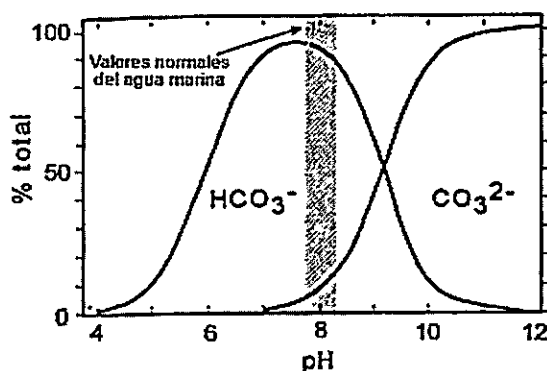
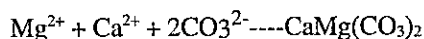
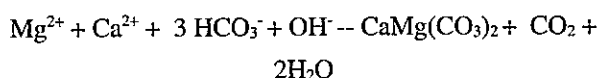


Figura 3. a) Concentración de iones disueltos en el agua marina normal de componentes de dolomita y sulfato (Según Garrels & Thompson, 1962); b) actividad del CO_3^{2-} con relación al pH vs. Eh de la solución. (Adaptado de Wright, 1997)).

El HCO_3^- es el ión dominante disuelto en el agua del microambiente diagenético, y puede reaccionar con los cationes disueltos en la solución según: (Wright, 1997; Vasconcelos & McKenzie, 1997)



Las últimas dos reacciones definen la precipitación de dolomita en la interfase agua-sedimento a temperatura ambiente y bajo condiciones adecuadas de pH. Las mismas no requieren de un proceso de disolución de calcita preexistente y posterior reprecipitación, el cual tiene implícito un problema termodinámico y cinético a temperaturas menores a 100 °C (ruptura del fuerte enlace iónico en la reacción descrita por Lippmann, 1973), problema especificado por Hardie (1987), entre otros autores.

Evidencias Petrográficas de Precipitación de Dolomita por Mediación Microbial

En el Grupo Cogollo inferior existen evidencias que señalan ambientes localmente anaeróbicos propicios para la preservación de materia orgánica y el desarrollo de comunidades bacteriales sulfato-reductoras, por lo cual es posible que parte importante del proceso de dolomitización de algunos intervalos carbonáticos halla ocurrido a través de la mediación de bacterias heterotróficas sulfato-reductoras en las etapas iniciales de diagénesis. La aplicación de un modelo organogénico de precipitación de microfacies dolomita para el Grupo Cogollo Inferior no pretende indicar que la totalidad de las extensas dolomitas estratiformes son originadas por acción microbial (cf. Burns *et al.*, 2000) aunque si establece que la nucleación asociada a los subproductos de la actividad metabólica de bacterias sulfato-reductoras en la interfase agua-sedimentos, es el factor clave que permite explicar el origen de tales microfacies. El mecanismo de saturación de cationes de Mg^{2+} en el microambiente diagenético es explicado por Vasconcelos y McKenzie (1997).

A través de análisis BSEM se evidencia la precipitación de piritra framboidal en relación con cristales de dolomita, el primer mineral es generado en la diagénesis somera como resultado de la actividad metabólica de bacterias sulfato-reductoras (McIlreath & Morrow, 1990). Las figuras 4 y 5 muestran bajo el modo BSEM piritra framboidal asociada a cristales de dolomita definidos como de primera generación sobre la base de sus características texturales. (distribución de tamaño unimodal, bordes planar-e, composición homogénea, etc.).

Como parte de los minerales autigénicos se encontró también barita (BaSO_4) (Fig. 6), este sulfato es común de la zona intramareal de ambientes de plataforma interna. Es interpretado por Berner (1981) como característico junto a la piritra framboidal del ambiente sulfídico.

Mediante análisis SEM a alta magnificación, siguiendo la metodología de Folk (1993) y tomando en consideración los cuidados respecto al espesor de rociado especificados por Folk & Lynch (1997), se identificaron texturas nanométricas interpretadas como nanobacterias en dolomitas del Miembro Piché. Las nanobacterias han sido aceptadas como evidencias de precipitación bajo la

influencia microbial (Folk, 1993, 1999; Folk & Lynch, 1997; Gourney *et al.*, 1999), análisis EDAX demuestran que los mismos no son pirita framboidal, presentan así mismo un pico correspondiente a Si y en algunos casos Ti (Fig. 9), elementos estos utilizados por bacterias en sus funciones vitales. (Ehrlich, 1990; Folk, 1993) Las figuras 7 y 8 muestran cuerpos elipsoidales que por su forma y tamaño se asemejan a nanobacterias, la figura 9 muestra el espectro EDAX en el centro de la nanobacteria de la figura 8.

Análisis de Isótopos Estables en el Marco de la Hipótesis Organogénica

Carbono

La figura 10 muestra los valores isotópicos de carbono

vs. oxígeno obtenidos por Gögdak (1977) en dolomitas y calizas dolomitizadas de la parte inferior de Cogollo.

La carbonatogénesis de origen microbial es evidenciada por los registros isotópicos de ^{13}C , cuyos valores son predominantemente negativos a neutrales, Land (1992), Burns & Baker (1987), Tucker & Wriyth (1990), entre otros autores asocian los valores negativos a neutrales respecto a los valores normales marinos (+1 a +4) con la actividad organogénica de precipitación de carbonatos. Los procesos microbiales suelen incorporar C empobrecido en ^{13}C en las fases carbonáticas.

Los procesos microbiales suelen incorporar C empobrecido en ^{13}C en las fases carbonáticas.

La figura 11 muestra el rango de valores de ^{13}C . Para explicar desviaciones de los valores predominantes de

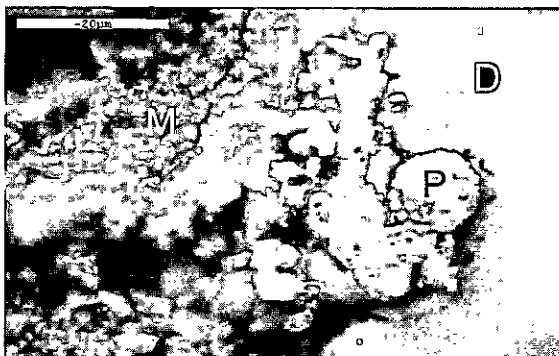


Figura 4. Pirita framboidal (P) en matriz arcillosa (M), el mineral autigénico se encuentra en contacto con un cristal euhedral de dolomita (D).

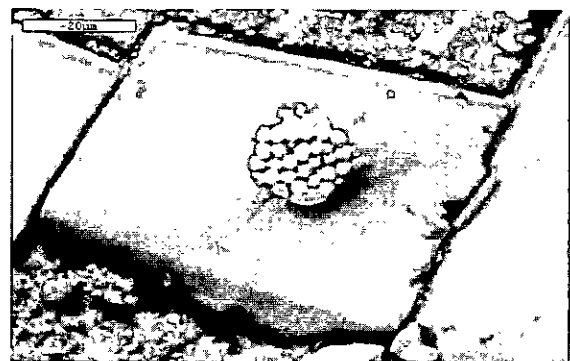


Figura 5. Pirita framboidal intracrystalina presente en un cristal composicionalmente homogéneo de dolomita planar-e.

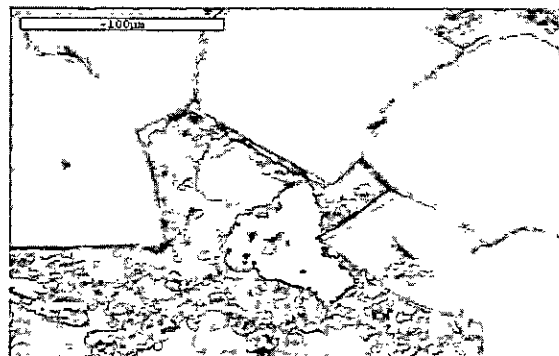


Figura 6. Barita presente en la matriz, se observan cristales de dolomita en contactos no-planares entre sí esto muy probablemente evidencia sobresaturación de Mg^{2+} durante su precipitación o sobrecrecimiento.

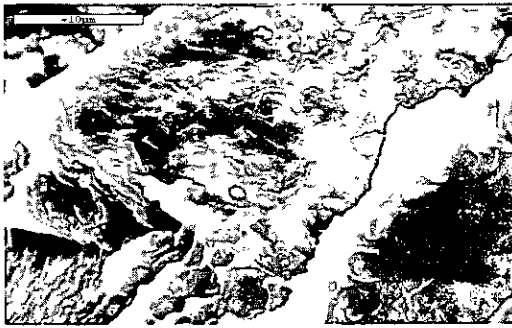


Figura 7. Posibles nanobacterias en la superficie de un cristal de dolomita, el mismo muestra disolución como resultado del tratamiento previo. Pozo TOT-3, magnificación: 3500X.

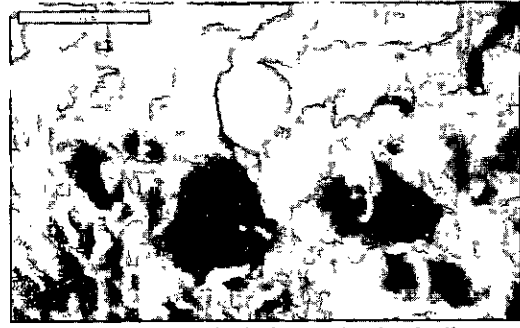


Figura 8. Nanobacteria de forma circular de diámetro ~ 0,6 μm . Pozo UD-171, magnificación: 25000X.

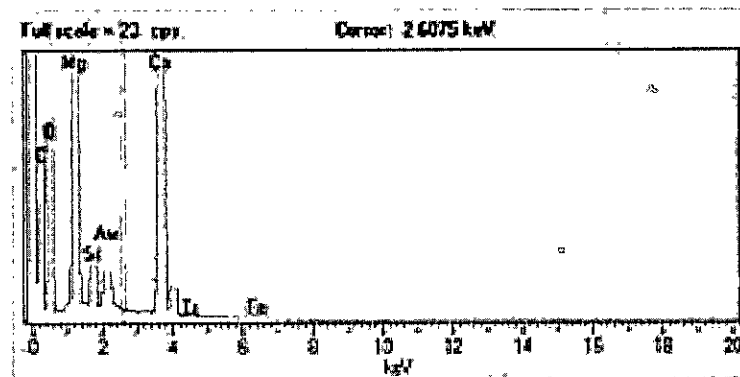


Figura 9. Espectro EDAX en la nanobacteria de la Figura 7., nótese presencia de Si, Ti y Fe (cf. Erlich, 1981; Folk, 1993.).

^{13}C a través de un enfoque netamente geomicrobiológico, Wrigth (1997) señala que como consecuencia del incremento de alcalinidad en la zona de sulfato-reducción y metanogénesis⁴ ocurre la disociación de HCO_3 lo cual incrementa la proporción de ^{13}C disponible para la formación de dolomitas. El pH de ambiente diagenético pudo entonces determinar la proporción $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ presente en las dolomitas tempranas. Por otra parte Burns & Baker (1987) en estudios isotópicos de carbonatos organogénicos en la plataforma mixta de Monterey, CA, encuentran que áreas con un mayor aporte de terrígenos muestran un desplazamiento del ^{13}C hacia valores positivos. En el

Grupo Cogollo la matriz arcillosa asociada a la microfacies lagunalés es característica en mayor o menor grado, por lo cual incrementos en el aporte de terrígenos pudieron también variar de manera directamente proporcional el contenido de carbono liviano de las fases carbonáticas consideradas en el presente estudio.

Oxígeno

El fraccionamiento del oxígeno, a diferencia del carbono, es altamente dependiente de la temperatura de diagénesis, entre otros factores, por lo cual el uso de los isótopos de oxígeno debe ir acompañado de otros análisis

4. Es usualmente aceptado que el proceso sulfato-reductor precede a la formación de metano, aunque Oremland & Taylor (1978) sugieren que los dos procesos pueden ocurrir simultáneamente.

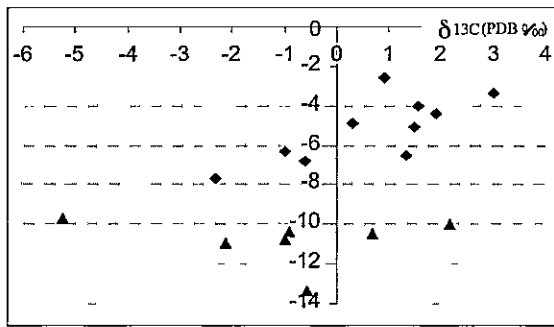


Figura 10. Valores isotópicos de ¹⁸O vs. ¹³C en la parte inferior de Cogollo. Los rombos representan valores en dolomitas. Tomado y modificado de: Gökdag (1977).

isotópicos (y elementos traza) para interpretaciones ambientales y diagenéticas coherentes (Land, 1992; Veizer, 1992). En Cogollo se interpretan los valores negativos de O obtenidos por Gökdag (1977), (Fig. 9) y se atribuyen a: (1) los efectos del gradiente geotérmico debido a la profundidad de soterramiento alcanzada hasta el Paleogeno, cuando estos estratos por levantamiento tectónico alcanzan (2) condiciones de epidiagénesis y son postequilibrados con aguas meteóricas "livianas" (Tucker & Wright, 1990) alterando nuevamente los valores isotópicos originales. Volviendo a la figura 10, se hace evidente que el fraccionamiento de oxígeno en dolomitas es menor al de calcita dolomitizada en todos los casos, mostrando en las primeras valores mayores a -8, todas las muestras de dolomitas analizadas por Gökdag (1977) muestran un enriquecimiento en ¹⁸O con respecto a las coexistentes calizas dolomitizadas. Tal tendencia entra en concordancia con las conclusiones de Veizer & Hoefs (1976), quienes señalan que dichos valores deben ser esperados en calizas y dolomitas coexistentes precipitadas en las etapas iniciales de diagénesis, siendo la tendencia observada de origen primario. Veizer & Hoefs (*op. cit.*, y referencias internas) indican además que las dolomitas, de cualquier tipo, son menos susceptibles al fraccionamiento post-depositacional originado por las aguas meteóricas, es decir, en comparación con la calizas estas pueden más fácilmente retener sus valores originales de ¹⁸O. Dolomitas precipitadas en etapas avanzadas de diagénesis a partir

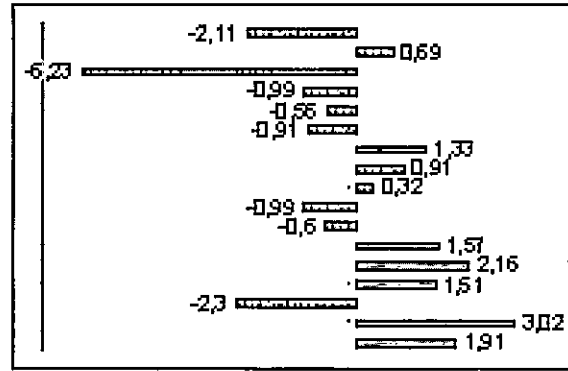


Figura 11. Proporción de valores de ¹³C superiores e inferiores a +1 en facies dolomita de la parte inferior de Cogollo. Datos obtenidos de: Gökdag (1977).

de un carbonato precursor mostraran entonces valores de ¹⁸O similares a las calizas que le dieron origen.

Generaciones posteriores de dolomitización, relaciones paragenéticas y composición de la matriz

Los análisis SEM permitieron identificar una segunda generación de cristales de dolomitas, caracterizados por presentar una composición heterogénea relativamente enriquecida en Ca²⁺. Esta generación se caracteriza por ser conjuntos de cristales no planares a planar-s con una distribución de tamaños polimodal, por lo general presentan zonación hacia los bordes la cual consiste en un enriquecimiento en hierro hacia los contactos con la matriz (Fig 12).



Figura 12. Cristales zonados de dolomita, las zonas claras presentan un enriquecimiento en Fe²⁺. Se observa los efectos de presión-solución probablemente como consecuencia del sobrecrecimiento de cristales.

Las nanobacterias se encuentran presentes en cristales de la primera generación, cristales zonados no presentan

sobre su superficie estas nanoestructuras. Las Figuras 13 y 14 permiten apreciar la diferencia post-tratamiento con HCl (1%) durante 30 segundos entre ambas generaciones. La figura 13 muestra la superficie de un cristal de primera generación se observa que por su composición homogénea el ácido HCl no afecta áreas preferenciales con mayor intensidad, en este cristal se pueden apreciar posibles comunidades microbiales. En la figura 14 se puede observar como cristales de segunda generación son disueltos con mayor intensidad por la solución de HCl y principalmente las áreas del cristal con una composición presumiblemente empobrecida en Mg^{2+} , esta fotomicrografía evidencia cambios composicionales del fluido dolomitizante durante el desarrollo del cristal.



Figura 13. La superficie de un cristal de primera generación muestra los efectos del HCl, por su composición homogénea el ácido no afecta áreas preferenciales, en el mismo se observan posibles comunidades microbiales. Pozo TOT-3.

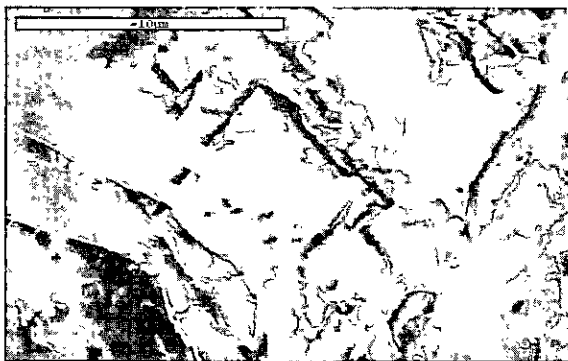


Figura 14. Disolución de un cristal de dolomita post-tratamiento con HCl, estos cristales no muestran texturas nanométricas sobre su superficie. Pozo Z26 -D2.

Aguado (2001, *com. pers*) determino en la fracción

menor a $2 \mu m$ una composición total de 59% ilita, 27% smectita y 14% caolinita, donde un 73 % corresponde a capas mixtas de ilita/smectita de tipo desordenado. Estos datos son considerados representativos de la fracción arcillosa típica de la matriz de las facies carbonáticas estudiadas, aunque Reijers *et al.* (1977, parte E) identifican, además, chamosita en el Miembro Tibú, pozo CLA-111.

Aunque parte del material matricial es comúnmente interpretado como producto de la diagénesis de soterramiento profundo (ilita/smectita) y se observa ocupando espacios intercristalinos, se considera probable que los procesos de degradación de material siliciclástico metaestable se generaran desde las primeras etapas de soterramiento y muy probablemente bajo la influencia microbial (Curtis, 1978), la ilitización de arcillas puede ocurrir también cuando las arcillas están sujetas a calor intenso en áreas intramareales (Mutterlose & Ruffel, 1999), de esta manera cationes de Mg^{2+} son capaces de saturar el agua del ambiente diagenético superficial.

El posible papel de la diagénesis de arcillas en la paragénesis de dolomita es discutido por Gregg (1988) quien señala que en el proceso de compactación de arcillas ocurre relativamente temprano en el proceso diagenético y provee iones de Mg^{+2} presentes en los espacios de la estructura de la arcilla. Al profundizarse el soterramiento la conversión de smectita y capas mixtas de ilita/smectita (I/S) a ilita son capaces de producir también significativos montos de Mg^{+2} junto con Fe^{+2} , estos pueden ser incorporados a una segunda o hasta tercera generación de dolomitas. Las figuras 12 y 14 evidencian un probable enriquecimiento en hierro del fluido dolomitizante a medida que avanzaba el crecimiento del cristal, esta variación composicional responde a cristalización durante la diagénesis de soterramiento profundo y ocurre en zonas previamente disueltas de dolomitas tempranas, así como en los sobrecrecimientos de algunos cristales, el proceso descrito genera zonación.

Conclusiones

Las evidencias petrográficas y SEM, permiten

identificar al menos dos generaciones de cristales de dolomita. En la primera generación la asociación con piritita framboidal resulta típica, en esta generación evidencias obtenidas permiten proponer un origen organogénico.

El desarrollo de generaciones posteriores de dolomita parece estar asociado con el proceso de ilitización de arcillas, que ocurre en la etapa de soterramiento profundo, los sitios de nucleación para el desarrollo de estos cristales ocurrieron probablemente en la interfase agua-sedimentos bajo la influencia microbiana. El pH del ambiente diagenético fue controlado por la actividad metabólica de comunidades bacteriales sulfato-reductoras, este pudo determinar, además de la tasa de aporte de terrígenos, la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de las fases carbonáticas. El ^{13}C presenta valores esperados para dolomitas de origen organogénico, salvo pocas excepciones, el enriquecimiento observado en los valores de $^{12}\text{C}_{\text{PDB}}$ se interpreta como consecuencia de la degradación bacteriana de materia orgánica durante la diagénesis temprana.

En el Grupo Gogollo cada intervalo dolomítico parece representar un evento separado, generalmente en el tope de ciclos *shallowing upward* dentro de secuencias de tercer orden las microfases dolomita parecen representar el tope de intervalos de alto nivel en estos ciclos, correspondientes a la banda de Milankovitch. Este arreglo secuencial sugiere que condiciones ambientales particulares asociadas a pequeñas variaciones del nivel del mar que durante la diagénesis temprana favorecieron una alta actividad microbiana. Los procesos metabólicos de estas bacterias generaron sitios de nucleación, que como consecuencia de la evolución a etapas diagenéticas subsiguientes originaron el desarrollo de extensos intervalos dolomíticos en la parte inferior del Grupo Gogollo:

Recomendaciones

La generación de dolomitas en ambientes someros durante el Fanerozoico pudo estar controlada por cambios relativos en el nivel del mar (Given & Wilkinson, 1987; Burns *et al.*, 2000; Arvidson *et al.*, 2000), en la actualidad

sigue vigente el debate científico acerca de la influencia de ciclos glacio-eustáticos en los patrones cicloestratigráficos del Cretácico Medio, debido al estado climático invernadero existente. En el Grupo Gogollo el arreglo secuencial de alta frecuencia parece ser congruente con pequeñas fluctuaciones glacio-eustáticas, por tal razón, esta plataforma carbonática provee una oportunidad para examinar la influencia de variaciones orbitales en los patrones de ciclicidad de plataformas carbonáticas en estados climáticos de invernadero del Fanerozoico. Tal estudio realizado sobre la base de un punto de vista geomicrobiológico permitirá avanzar en la comprensión de la compleja interacción entre la biosfera y la geosfera.

Agradecimientos

Principalmente a Dios por su grandiosa y enigmática creación: La Tierra. Los análisis realizados en el presente estudio fueron en su mayoría llevados a cabo gracias al programa de pasantías de la Gerencia Visión País de PDVSA EPM, a la cual agradezco profundamente el apoyo brindado. Por la valiosa tutoría y paciente revisión de este manuscrito agradezco muy especialmente a Irene Truskowski y Celia Bejarano. A la Prof. Egleé Zapata por sus diligencias e interesantes discusiones geológicas que favorecieron el desarrollo de esta idea.

Los análisis fueron realizados en la Unidad de Ciencias de la Tierra de PDVSA-INTEVEP, en esta institución agradezco a Bernabé Aguado la confiable interpretación de los datos de DRX de la fracción de arcillas, así mismo a Margarita Navas quien pacientemente y con gran capacidad técnica opera el SEM, extensivo este agradecimiento al personal de Laboratorio de Difracción de Arcillas.

Considero importante acotar que en ningún caso las personas o instituciones aquí nombradas tienen responsabilidad alguna en los resultados y/o conclusiones discutidos en el presente manuscrito.

Referencias Bibliográficas

Arvidson, R.S. , MacKenzie, F.T. & Guidry, M. 2000.

- Ocean/Atmosphere history and carbonate precipitation rates: a solution to the "Dolomite Problem" in Marine Authigenesis: From Global to Microbial, *SEPM Spec. Pub.* 66
- Berner, R. A. 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments: *Journ. Sed. Petrol.* 51. 359-365
- Burke, K. 1976. Development of Graben associated with the initial ruptures of the Atlantic Ocean: *Tectonophysics* 36. 93-112
- Burns S. J. & Baker P.A. 1987. A geochemical study of dolomite in the Monterey Formation, California: *J. Sed. Petrol.* 57 128-139
- Burns, S. J., Baker, P.A. & Shower, W.J. 1988. The factor controlling the formation and chemistry of dolomite in organic rich sediments. Miocene Drakes Bay Formation, California in *Sedimentology and Geochemistry of Dolostone: Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.* 43
- Burns, S. J. , Vasconcelos, C & McKenzie, J. 2000. Dolomites formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic: *Sedimentology* 47, 49-61
- Castanier, S., Le Métayer-Levrel, G. & Perthuisot, J.P. 1999. Carbonates precipitation and limestone genesis—the microbiologist point of view: *Sed. Geol.* 126, 9-23
- Cavagna, S., Clari, P. & Martire, L. 1999. The role of bacteria in the formation of cold seep carbonates: geological evidence from Montferrato (Tertiary, NW Italy): *Sed. Geol.* 126, 253-270
- Compton, J.S. 1988. Sediment composition and precipitation of dolomitic an pyrite in the Neogene Monterey and Sisquoc Formations, Santa María Basin Area, California in *Sedimentology and Geochemistry of dolostone SEPM Spec. Pub.* 43
- Demicco, R. & Hardie, L. A. 1994. Early diagenetic features in shallow marine carbonates: AAPG Atlas Series No.1
- Dickinson, W.R. . 1976. Plate tectonics evolution of sedimentary basins: *Am. Assoc. Pet geol. Continuing Education Course Notes Series* 1.
- Ehrlich, H. L. 1990. Geomicrobiology 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York
- Folk, R. 1993. SEM imaging of bacteria and nanobacteria in carbonates sediments and rocks *Journ. Sed. Petrol.* 463, 990-999
- Folk, R. & Lynch, F.L. 1997. The possible role of nanobacteria (dwarf bacteria) in clay mineral diagenesis and the importance of careful sample preparation in high-magnification SEM study. *J. Sediment. Res.* 67, 583-589
- Folk, R. 1999. Nanobacteria and the precipitation of carbonate in unusual environments: *Sed. Geol* 126, 47-55
- Given, R. K & Wilkinson, B.H. 1987. Dolomite abundance and stratigraphic age: constraints on rates and mechanism of Phanerozoic dolostone formations: *Journ. Sed. Pet.* 57: 1068-1078
- Gregg, J.M. 1988. Origin of dolomites in the Off- Shore facies of the Bonneterre Formation (Cambrian) southeast Missouri in *Sedimentology and Geochemistry of dolostone in Sedimentology and Geochemistry of Dolostone: Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.* 43
- Gökdak H. in Bartok, P. & Reijers, T.J. A. 1977. Composite report on sedimentary, geological and petrophysical aspects of the Cretaceous Cogollo Group, Maracaibo Lake area, Venezuela: Technical Report RKOR.0031.77 Shell- Maraven
- Gourney, J.P. , Kirkland, B.L, Folk, R,L & Lynch, F.L. 1999. Nonometer-scale features in dolomite from Pennsylvanian rocks, Paradox basin, Utah: *Sed. Geol.* 126, 243-252
- Hardie, L. A. 1987. Dolomitization: a critical view of some current views: *Joun. Sed. Petrol.* 57 166-183
- Jervy, M. T. 1988. Quantitative geological modeling of siliciclastic rock sequence and their expression. in C.K.Wilgus, B.S. Hasting, H., Posamentier, J. Van Wagoner, C. A. *Eds Sea Level Changes: An Integrated Approach: Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.* 42, 47-69
- Land, L. 1992. The Dolomite Problem: Stable &