

An integrated organic/inorganic chemostratigraphy study in Paleocene Barco Formation at the Lobaterita River, Táchira State, Venezuela

**Iván Esteves^{1*}, José A. Rojas^{2,4}, Manuel Martínez³, José V. Gutiérrez³,
Vanessa Quero¹, César González³, Marcos Escobar^{2,5}, Katia Reátegui³
y Alejandro Martínez⁶**

¹Gerencia de Investigación y Desarrollo INZIT, Km 15 vía La Cañada, Apdo. 1114.
Maracaibo, Venezuela. *iesteves2006@cantv.net, iesteves@inzit.gob.ve.

²Postgrado en Geología Petrolera, División de Estudios para Graduados,
Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

³Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias,
Universidad Central de Venezuela. ⁴VENLINE. ⁵CARBOZULIA. ⁶PDVSA Intevep.

Abstract

In order to achieve an integrated organic-inorganic chemostratigraphic study in Paleocene Barco Formation in the Lobaterita River, San Pedro del Río, Edo. Táchira, Venezuela, several analyses were carried out, those including lithostratigraphic description, bulk rock sampling, columbimetric COT determination, major and minor elements concentration by ICP-OES and neutron activation, bitumen extraction, SARA isolation, as well as saturated and aromatic fractions analysis by gas chromatography coupled to mass spectrometry. Results indicate that the unit under study is poor in organic matter and thermally overmature, and was deposited in internal shallow shelf environment. Section shows eustatic changes evidences, which occurred with episodic and possibly cyclical characteristics. Two major changes were inferred in hydrodynamics of the sedimentary environment: a regressive event and a transgressive one. The organic matter is terrestrial in the basal part of the section changing towards mixed/marine in the intermediate zones, finally terrestrial in the upper part of the section. The unit is composed by a complete stratigraphic sequence and partial one, where at least two changes occurred in the level of the sea.

Key words: Chemostratigraphy, chemofacies, geochemistry, Barco Formation.

Estudio integrado de quimioestratigrafía inorgánica y orgánica en la Formación Barco del Paleoceno, San Pedro del Río, Estado Táchira, Venezuela

Resumen

Con el propósito de llevar a cabo un estudio quimioestratigráfico integrado, orgánico e inorgánico, en la sección de la Formación Barco (Paleoceno) que aflora en el Río Lobaterita, San Pedro del Río, Edo. Táchira, Venezuela, fueron realizados varios análisis, los cuales incluyeron levantamiento y descripción litostратigráfica de la sección, determinación de las concentraciones de carbono total (culumbimétrico), elementos mayoritarios y minoritarios mediante ICP-OES y activación de neutrones, extracción de bitumen, separación SARA y análisis de las fracciones saturadas y aromáticas mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Los resultados indican que la unidad bajo estudio es pobre en

materia orgánica y térmicamente sobremadura, y que la sección se depositó sobre una plataforma interna somera en la que se reflejan cambios eustáticos con características episódicas y posiblemente cíclicas. En la plataforma ocurrieron dos grandes variaciones en la hidrodinámica del medio sedimentario: un periodo regresivo y uno transgresivo. El tipo de materia orgánica varía de terrestre en la parte basal de la sección hacia mixta y marina en las zonas intermedias para volver a ser terrestre hacia el tope de la misma. La unidad está compuesta por una secuencia estratigráfica completa y una parcial, donde ocurrieron al menos dos cambios en el nivel del mar.

Palabras clave: Quimioestratigrafía, quimiofacies, geoquímica, Formación Barco.

Introducción

Las rocas sedimentarias contienen y generan la mayoría de los depósitos de combustibles fósiles existentes en la corteza terrestre, así como proveen las capas permeables que constituyen los acuíferos o acumulaciones de aguas subterráneas, además de numerosos depósitos minerales tales como fosfatos, nitratos, haluros, yeso y calizas. El estudio estratigráfico de las rocas sedimentarias contribuye a resolver la historia geológica regional, lo cual conlleva a un entendimiento de la génesis de los distintos yacimientos de interés, facilitando su posterior localización. La interpretación de una secuencia sedimentaria aplicando conceptos y variables químicas en un sistema natural de índole geológica conlleva a la clasificación o división de las secuencias estratigráficas en unidades geoquímicamente distintivas [1, 2], lo que se conoce como quimioestratigrafía.

Para tal fin, se evalúan las características químicas de las rocas sedimentarias basándose en el uso de perfiles quimioestratigráficos, lo cual implica estudiar el registro de las variaciones temporales en atributos químicos, conllevando esto al establecimiento de intervalos químicos o quimiofacies, relacionados con aspectos inherentes a los procesos de formación de las rocas [2]. En el presente estudio, se pretende evaluar quimioestratigráficamente la sección de la Formación Barco que aflora en el Río Lobaterita del Estado Táchira, para identificar y evaluar cambios en el medio sedimentario y correlacionarlos con variaciones en las características de la materia orgánica contenida en dichas rocas.

Parte Experimental

La etapa de campo del presente trabajo consistió en el levantamiento litoestratigráfico de

la sección Terciaria del corte de carretera ubicado aproximadamente 5 Km al sur de la población de San Pedro del Río en la autopista Lobatera-La Fría, en el puente situado sobre la Quebrada Honda (Figura 1), fueron tomadas coordenadas mediante el uso de un equipo GPS Magellan Trail Blazer®. La descripción geológica se llevó a cabo basándose en descripciones macroscópicas de los aspectos texturales, mineralógicos, estructuras sedimentarias, relaciones geométricas de los diferentes estratos, así como los espesores de los mismos. En segundo término, se realizó la selección de un subconjunto de muestras representativo de las unidades bajo estudio, o toma de muestra siguiendo un muestreo sistemático no probabilístico. Las muestras recolectadas fueron pulverizadas en un equipo Shaterbox 5540, empleando envases de carburo de tungsteno y un tiempo de pulverizado de aproximadamente 1-1 ½ min; con este tiempo de pulverización se aseguró la obtención de un material finamente dividido de manera que más del 85% p/p del mismo pasa por tamiz de marco de acero inoxidable N° 100 diámetro interno de la malla 150 µm. Se determinó la concentración de azufre en un equipo LECO, modelo SC-432. El carbono total y el carbono carbonático fueron medidos en un analizador coulombimétrico de carbono marca UIC Coulometrics. Posteriormente, se realizó el análisis de Fe, Na, Al y K mediante análisis instrumental de activación de neutrones, con una alícuota de aproximadamente 30 g de muestra encapsulada en vial de polietileno, el cual es irradiado con alambres de flujo, en un flujo neutrónico térmico de 7×10^{11} n.cm⁻²s⁻¹, luego de siete días de desintegración (para permitir el decaimiento de ²⁴Na), la radiación de las muestras es contada en un detector de Ge de alta pureza, que tiene una resolución mayor a 1.7 KeV. La concentración es obtenida por comparación del decaimiento de las muestras con respecto a materiales de referencia

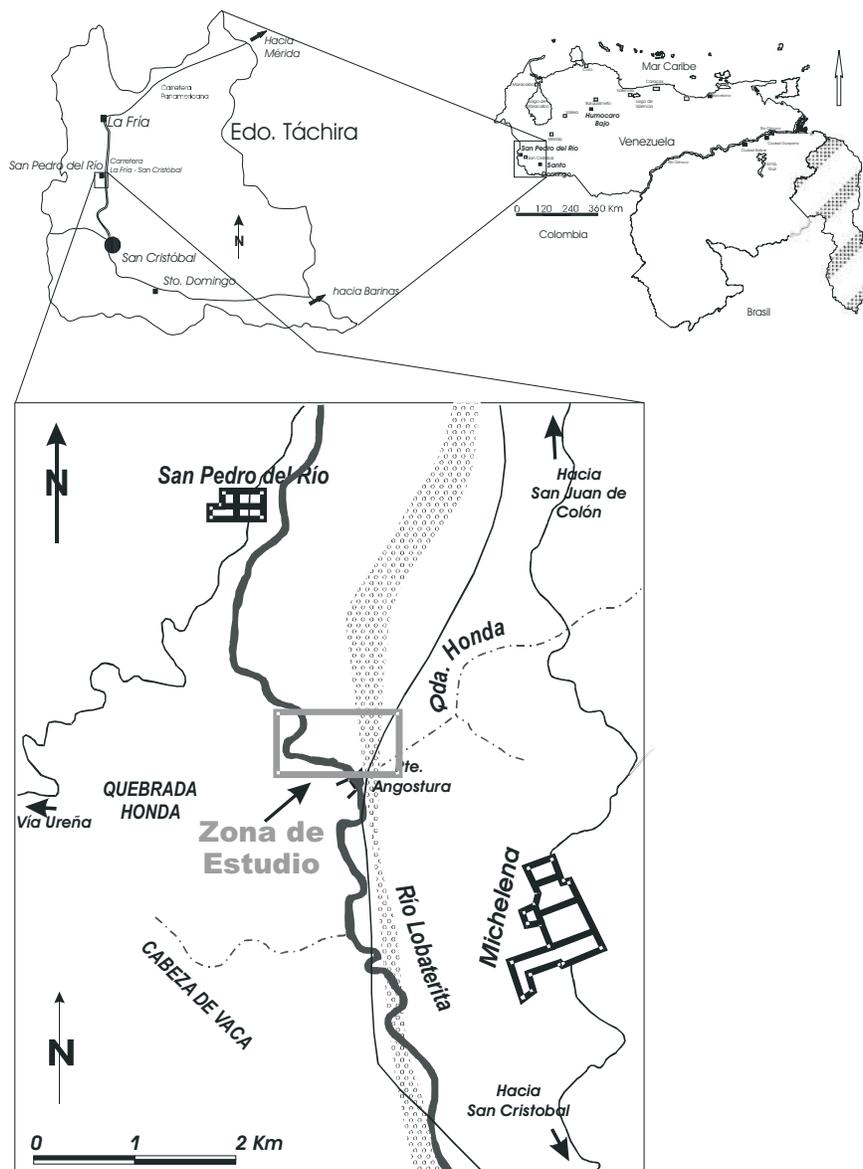


Figura 1. Mapa de ubicación de la zona de estudio en el Estado Táchira, Venezuela.

internacionales SGS. Por otra parte se analizó la concentración de Ca, Mg, P y Ti, por espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente, fundiendo 0,5 g de muestra en una relación 1:5 con una mezcla de metaborato/tetraborato de litio en una mufla a 1050°C, durante 2 h. La perla resultante se disuelve en una solución de HNO₃ 10 %p/v y la solución finalmente es enrasada a 100 mL con agua bidestilada. Finalmente, el bitumen contenido en estas muestras fue extraído utilizando un equipo soxhlet con diclorometano como solvente duran-

te 12 horas. La separación de las fracciones constituyentes, hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas, se llevó a cabo posterior a la precipitación de los asfaltenos [3], mediante cromatografía de absorción sólido-líquido, empleándose una columna empacada con alúmina activada eluyendo sucesivamente con hexano, tolueno y diclorometano [4], lo cual permitió separar y cuantificar cada fracción, y su posterior análisis por medio de un sistema de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, Agilent 6890N/5973N.

Resultados y Discusión

Formación Barco en el río Lobaterita

La sección bajo estudio en el Río Lobaterita, al sur de San Pedro del Río, Edo. Táchira, está compuesta en general por areniscas, lutitas y limolitas intercaladas. Sobre la base de las observaciones de campo, se puede inferir que la energía del medio sedimentario de esta unidad fue de baja a moderada, soportada en la gran abundancia de material clástico fino y poca abundancia de estructuras relacionadas con corrientes. La presencia de areniscas con escogimiento de bueno a moderado en los primeros tres cuartos de la unidad, soportan la anterior inferencia [5]. Además, esta característica es típica de sedimentación en áreas de plataforma interna fuera de la influencia de tormentas, no obstante algunos intervalos muestran laminaciones onduladas indicando la depositación en un medio influenciado por mareas [6]. La existencia de niveles carbonáticos y particularmente la de macrofósiles bivalvos, es característico de ambientes marinos someros, cercanos a la línea de costa [6].

La gran cantidad de nódulos de siderita observados en algunos intervalos de la unidad, es-

pecialmente hacia la parte media y superior de la misma, indica que la depositación en algunos intervalos corresponde a aguas de bajo contenido de sulfato, característico de aguas dulces o poco salinas [7]. La presencia en casi toda la unidad de restos de plantas, indica cierta cercanía del continente, hecho que es particularmente notable en la parte superior de la unidad, donde inclusive, pueden ser observados niveles carbonosos indicando un ambiente pantanoso, posiblemente de tipo parálico con gran influencia marina [6].

Geoquímica sedimentaria

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para los elementos mayoritarios de la Sección de la Formación Barco que aflora en el Río Lobaterita, Estado Táchira Venezuela. Se advierte una composición química poco variable y cercana a los valores promedio para rocas sedimentarias [8], sólo los elementos Ca y Mg muestran un empobrecimiento con respecto a los valores promedio de las rocas sedimentarias (Figura 2). Este hecho está indicando un fraccionamiento de los mismos, posiblemente por haber imperado condiciones climáticas húmedas y cálidas durante el proceso de meteorización de la roca fuente de sedimentos, lo cual acelera e intensifica los

Tabla 1
Valores obtenidos para las variables inorgánicas en las muestras bajo estudio

Muestra	Columna	Esp. m	Si % p/p	Fe % p/p	Na % p/p	Al % p/p	Ca % p/p	K % p/p	Mg % p/p	P % p/p	Ti % p/p	S % p/p	COT % p/p
TSP-820		152	29.48	7.30	0.13	6.98	0.34	1.09	0.59	0.047	0.51	0.074	1.97
TSP-775		143	39.39	0.63	0.02	1.75	0.03	0.15	0.10	0.010	0.11	0.114	0.91
TSP-460		80	29.17	4.22	0.17	5.13	0.25	1.07	0.56	0.050	0.49	0.025	0.58
TSP-410		70	31.23	3.65	0.14	5.66	0.18	0.95	0.58	0.045	0.32	0.014	0.39
TSP-350		58	29.59	4.24	0.15	5.98	0.26	1.08	0.58	0.079	0.46	0.044	0.42
TSP-310		50	29.56	3.32	0.04	1.08	0.04	0.31	0.05	0.010	0.17	2.692	0.31
TSP-260		40	38.60	1.28	0.01	0.21	0.01	0.03	0.02	0.010	0.03	0.143	0.86
TSP-240		36	33.41	2.68	0.01	0.83	0.03	0.02	0.08	0.009	0.05	0.054	1.61
TSP-220		32	42.19	0.17	0.01	0.57	0.04	0.07	0.02	0.006	0.05	0.067	1.01
TSP-165		21	32.48	2.60	0.06	3.04	0.11	0.39	0.29	0.044	0.20	0.017	0.32
TSP-125		13	26.00	5.74	0.20	6.72	0.23	1.09	0.52	0.083	0.60	0.014	0.68
TSP-95		7	30.79	2.42	0.14	3.24	0.39	0.34	0.32	0.030	0.20	0.217	4.07

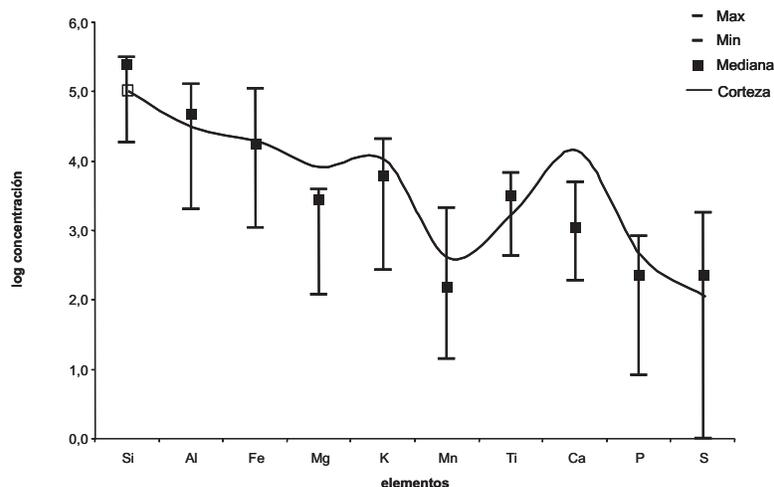


Figura 2. Gráfico de comparación de los valores (máximo, mínimo, mediana) obtenidos para la Fm. Barco vs. los valores promedio en la corteza terrestre [8].

procesos de alteración de las rocas y particularmente aquellas de tipo calizas [1, 2].

Además, pudo actuar en combinación con lo anterior la existencia de condiciones ligeramente ácidas en el área de acumulación de los sedimentos y durante la diagénesis, cuya influencia ocasiona una disolución preferencial sobre materiales carbonatados, impidiendo así la preservación o acumulación de Ca y Mg [7].

Como puede observarse en la Figura 3, los elementos Si y Al presentan una correlación lineal relativamente alta con tendencia inversa, lo cual es un reflejo químico de las condiciones hidrodinámicas del medio sedimentario; esto es, secciones esencialmente arenosas con alto Si en contraposición con las secciones predominantemente limosas o lutíticas ricas en Al, mostrando el fraccionamiento hidrodinámico como el escogimiento de los sedimentos, de acuerdo al tamaño de grano [9].

Geoquímica orgánica

En la sección estudiada, los valores de Carbono Orgánico Total (COT) se encuentran en el intervalo 0,32-4,07, observándose un sesgo hacia valores de concentración muy baja, menores a 0,9. Teniendo en cuenta que en las rocas fuente de hidrocarburos del tipo lutítico, el %COT promedio se encuentra alrededor de 2% [10], puede decirse que la roca es pobre en materia orgánica y no puede ser considerada como buena roca fuente de hidrocarburos.

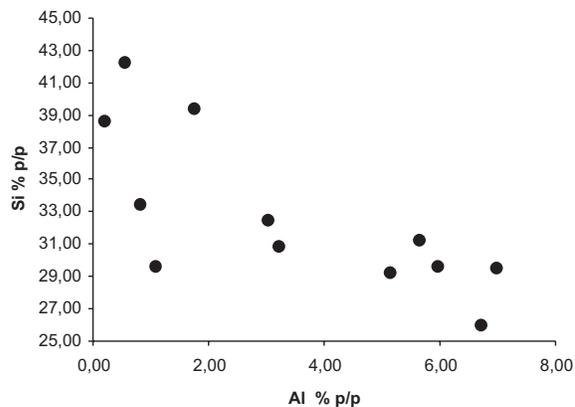


Figura 3. Gráfico de dispersión Si vs. Al para las muestras de la Fm. Barco.

Los fragmentogramas m/z 57 de todas las muestras, presentan distribuciones de n -parafinas en el intervalo comprendido entre n -C₁₇ y n -C₃₅, observándose una variación en los patrones de distribución de las n -parafinas a lo largo de toda la sección. La base de la sección muestra fragmentogramas con distribución unimodal hacia las parafinas de alto peso molecular con máximos hacia n -C₂₅, lo cual evidencia un aporte de materia orgánica esencialmente terrestre [10-12]. En la parte media inferior de la sección se observan distribuciones sutilmente bimodales, en las cuales los máximos se encuentran entre n -C₁₈ y n -C₂₀ para los hidrocarburos livianos, y hacia n -C₂₆ en los hidrocarburos pesados, lo cual es típico de aporte de materia orgánica mixta [10, 11].

Hacia la parte central de la sección, los fragmentogramas presentan una distribución unimodal, hacia las parafinas más livianas con máximos alrededor de n-C₁₈, indicando un cambio de facies orgánica pasando de materia orgánica mixta a marina. Finalmente, en el tope de la sección, la distribución vuelve a ser unimodal con máximos hacia los hidrocarburos pesados, muy similar a lo observado en la base de la sección.

La presencia del 18α(H)-oleanano en la mayoría de las muestras, confirma el origen mixto de la materia orgánica, con aporte terrestre en la misma, y esto se corrobora con la presencia de lupanoides en los fragmentogramas m/z 177 [13, 14].

En cuanto a la relación entre los isoprenoides pristano y fitano (Tabla 2, Figura 4), los datos varían en el intervalo de 0,82 a 3,44; con media de 1,77, lo cual indica condiciones redox del ambiente de sedimentación, mayoritariamente oxidantes [10-12].

Los valores de las relaciones 22S/22S+22R para los homohopanos y 20S/20S+20R para los esteranos regulares (Figura 5), ambos alrededor del 55%, permiten aseverar que se ha alcanzado

el equilibrio isomérico (mezcla racémica), lo cual también indica que la materia orgánica es madura. Tal hecho se corrobora utilizando las relaciones de los marcadores aromáticos metil-dibenzotiofenos y metil-fenantrenos (Figura 6) [13]. Esta última permitió calcular una reflectancia de la vitrinita (%R_v) la cual en todos los casos es mayor a 0,95%, catalogándose así, la roca como madura [10, 11].

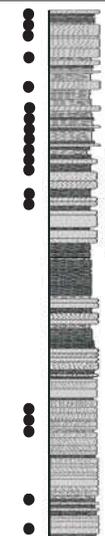
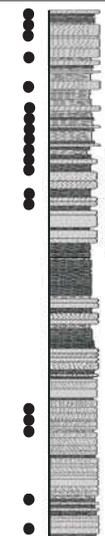
A pesar que una distribución de metil-dibenzotiofenos en forma de escalera, en los fragmentogramas m/z 198, puede ser indicativo de materia orgánica terrestre [13], en este caso, es atribuida al estado de madurez térmica avanzada de las muestras [12], para las cuales las relaciones entre los mismos tienen valores entre 1,5 y 3,8, intervalo que permite calificar la roca como madura a sobremadura [11, 12].

Quimioestratigrafía

El principal objetivo de la quimioestratigrafía es la clasificación o división de las secuencias estratigráficas en unidades geoquímicamente distintivas [1, 2].

Para tal fin, se evaluaron las características químicas de las rocas sedimentarias basándose

Tabla 2
Parámetros geoquímicos calculados a partir de los datos obtenidos por CG-EM

Muestra	Columna	Esp (m)	IPC	Pr/Fi	P/C17	F/C18	Ind. Ole	IMP
TSP-820		152	1.08	3.00	1.27	0.09	-	0.899
TSP-775		143	1.06	2.00	0.75	0.03	0.28	0.919
TSP-460		80	1.06	1.31	0.40	0.06	0.20	1.058
TSP-410		70	1.06	1.04	0.57	0.10	0.15	1.070
TSP-350		58	1.07	1.50	0.69	0.12	0.26	0.984
TSP-310		50	1.02	0.82	0.42	0.22	1.69	0.997
TSP-260		40	1.03	1.00	0.52	0.20	2.09	0.987
TSP-240		36	1.00	1.03	0.63	0.11	2.35	1.018
TSP-220		32	1.03	1.17	0.69	0.14	2.00	1.035
TSP-165		21	1.06	2.52	0.39	0.10	0.25	1.014
TSP-125		13	1.12	2.44	0.39	0.10	0.30	1.064
TSP-95		7	1.08	3.44	1.62	0.19	0.49	1.026

IPC Índice preferencial de carbono. Pr/Fi Relación Pristano Fitano. P/C17 Relación Pristano parafina C17. F/C18 Relación Fitano parafina C18. Ind. Ole Índice de Oleanano. IMP Índice de Metilfenantreno.

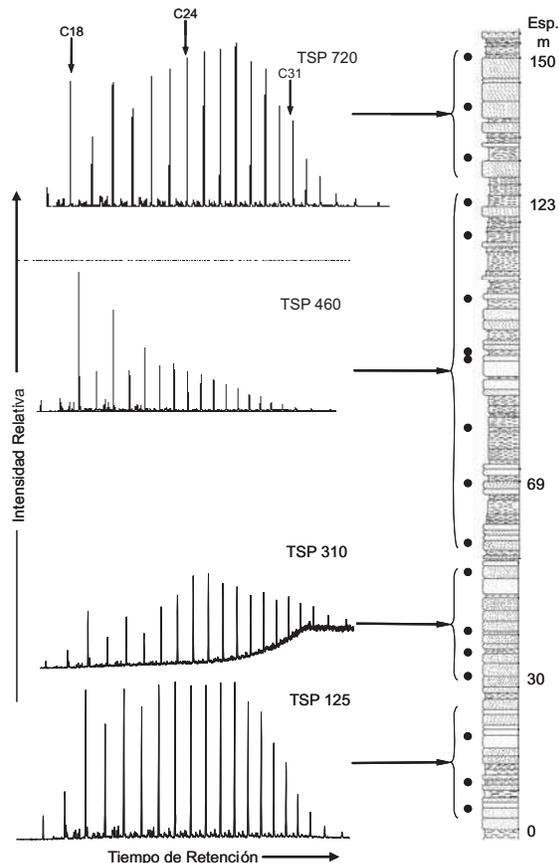


Figura 4. Distribución de n-parafinas e isoprenoides acíclicos pristano y fitano en los fragmentogramas $m/Z = 57$, representativos de cada sección.

en el uso de perfiles quimioestratigráficos. En el presente estudio, fueron evaluados aspectos hidrodinámicos del medio sedimentario y características químicas de la materia orgánica contenida en las rocas bajo estudio. Debido a la dificul-

tad que existe para identificar los límites entre facies químicas o puntos de cambio de las variables en perfiles geoquímicos de datos crudos, fue necesario diseñar una metodología para realizar dicha tarea. Ésta consistió en calcular la desviación absoluta de la mediana acumulada de los parámetros geoquímicos usados (DMA) y graficar contra el espesor estratigráfico, lo cual permite fijar un sistema de referencia robusto (la mediana) para evaluar excursiones positivas (hacia valores altos o por encima de la mediana) o negativas (hacia valores bajos o por debajo de la mediana) de cada una de las variables bajo estudio.

Jarvis *et al.* [1] indican que entre las características químicas de las superficies de máxima inundación (MFS), es típica la abundancia de materia orgánica y se presentan máximos en las curvas de Mn, esta asociación geoquímica es producto de la incorporación de Mn en minerales autigénicos secundarios [15, 16]. En la Figura 7, se muestra el DMA para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la unidad bajo estudio, éste permite advertir que ocurrieron dos grandes cambios en la hidrodinámica del medio sedimentario, uno alrededor de 24 m y el segundo en 51 m. El primero es una excursión positiva, lo que indica un aumento de la proporción de areniscas a lutitas y por ende mayor energía en el medio sedimentario; y desde el punto de vista eustático, esto puede ser interpretado como una disminución del nivel del mar, lo que constituye posiblemente un fenómeno regresivo. El segundo cambio, indica una disminución de la proporción de areniscas a lutitas, por tanto, una energía menor, aumento del nivel del mar y por consiguiente una posible transgresión [2].

La materia orgánica acumulada en los primeros metros de la sección (20-40 m) es esencial-

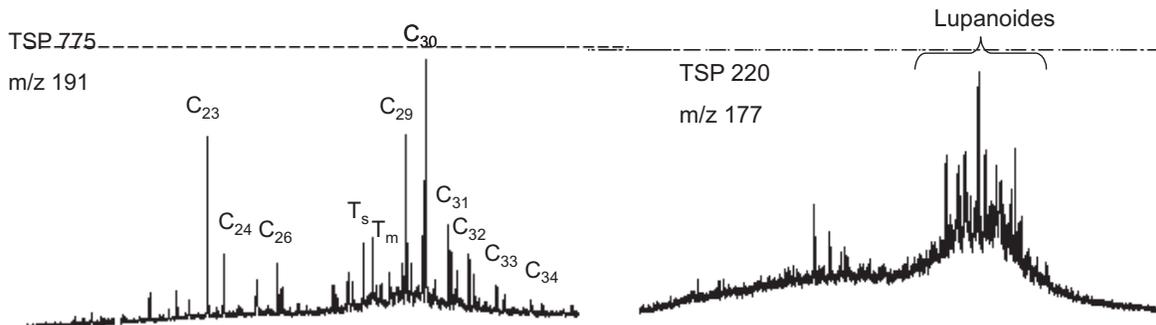


Figura 5. Fragmentogramas $m/Z = 191$ y $m/Z = 177$, representativos de la distribución de triterpanos pentacíclicos, tetracíclicos y tricíclicos, y lupanoides, en la unidad bajo estudio.

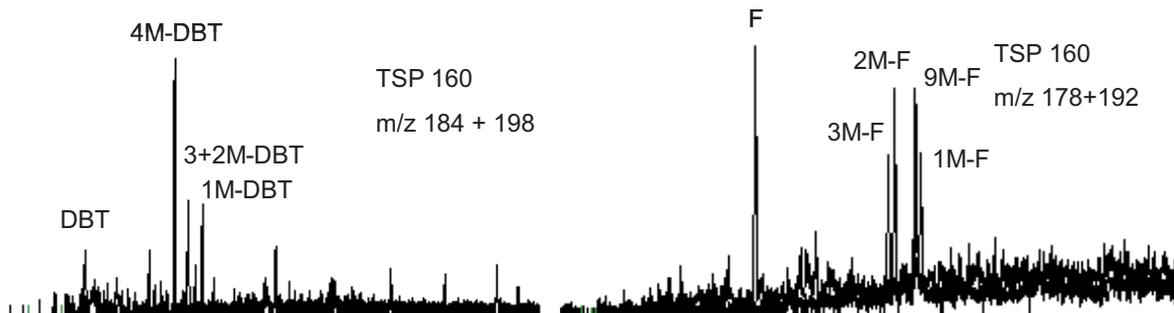


Figura 6. Fragmentogramas de fracciones aromáticas de las muestras bajo estudio m/Z = 184 +198 organosulfurados, m/Z = 178 + 192 fenantrenos y metilfenantrenos.

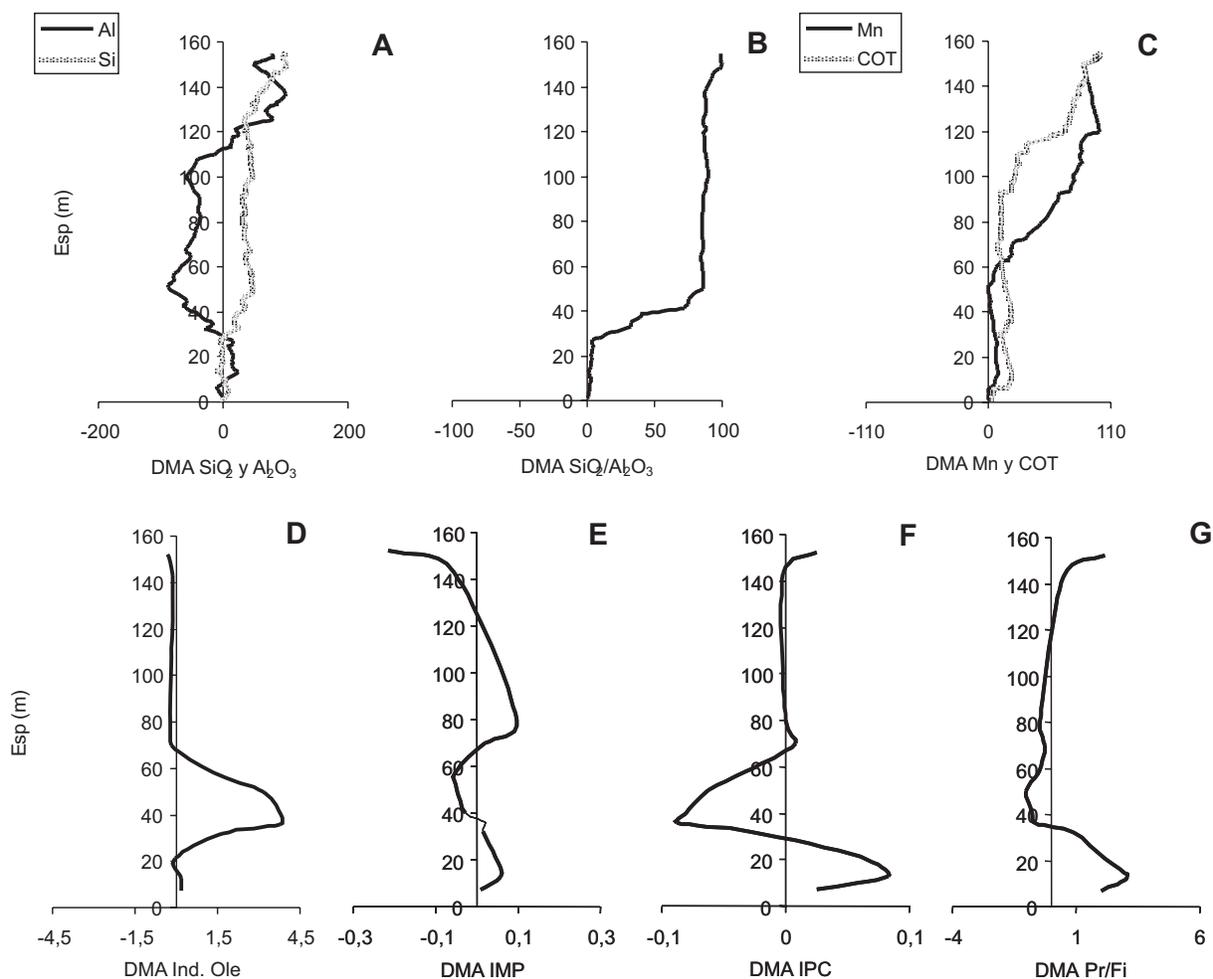


Figura 7. Perfiles DMA para: Variables inorgánicas "A" SiO₂ y Al₂O₃, "B" SiO₂/Al₂O₃, "C" Mn y COT. Variables geoquímicas orgánicas "D" Índice de Oleanano, "E" Índice de metilfenantreno, "F" Índice preferencial de carbono y "G" Relación Pristano/Fitano.

mente terrestre, se observó que el perfil DMA acumulado del índice de oleanano, presenta una desaceleración de la pendiente a medida que avanzó el proceso sedimentario, indicando un aumento paulatino y constante de la tasa de acumulación de materia orgánica terrestre hasta unos 40 m aproximadamente, punto en el que se registra un cambio brusco en la acumulación de la variable. Este cambio se observa como una inversión de la pendiente de la curva DMA acumulativa del índice de oleanano, lo cual representa una disminución de la propiedad, lo que en términos del tipo de materia orgánica, es una disminución del aporte terrestre y simultáneamente un aumento de la inclusión de materia orgánica marina en los sedimentos.

El comienzo de la transgresión, además del índice de oleanano, también lo registran los diagramas de Mn y pristano/fitano (Pr/Fi), lo cual permitió inferir cambios en las condiciones fisicoquímicas de acumulación de las rocas bajo estudio (Figura 7). La curva de Pr/Fi muestra una desaceleración de la pendiente desde la base de la sección hasta unos 50 m de espesor, punto que coincide con el comienzo de la transgresión antes señalada, lo cual permite inferir una disminución progresiva de la cantidad de oxígeno disuelto en el medio sedimentario, que favoreció el proceso de hidrogenación de la molécula de fitol sobre la descarboxilación oxidativa del mismo, motivo por el cual el fitano empieza a estar en concentraciones importantes [17].

El estudio de los diagramas DMA de Mn y COT (Figuras 7 y 8), permitió dividir la unidad en 5 zonas geoquímicamente distintas, de base a tope R1, R2.....R5, que permiten advertir episodios REDOX en la unidad bajo estudio [1, 2]. Excursiones positivas en la pareja Mn-COT indican eventos de acumulación de materia orgánica y preservación de la misma, debido a las condiciones REDOX evidenciadas por la distribución de Mn en el diagrama. La excursión positiva del par Mn-COT que finaliza en el máximo de Mn ocurrió a 120 m de espesor, con lo cual se asigna un MFS [2, 9].

La integración de la información hidrodinámica (DMA de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) con las variaciones REDOX (DMA de Mn y COT) permitió establecer una interpretación secuencial. De esta manera, la sección estudiada queda dividida en una parte basal HST [2] (0-24 m), en cuyo tope se encuentra el límite de secuencia SB [2] (24 m), la primera superficie transgresiva ocurre a 52 m y la superficie de máxima inundación MFS a 120m, por encima de la cual se asigna un segundo HST, con lo cual la unidad está compuesta por una secuencia estratigráfica completa y una parcial, indicando al menos dos cambios en el nivel del mar.

Conclusiones

La unidad bajo estudio se depositó sobre una plataforma interna somera en un ambiente de plano deltaico bajo gradando hacia ambientes

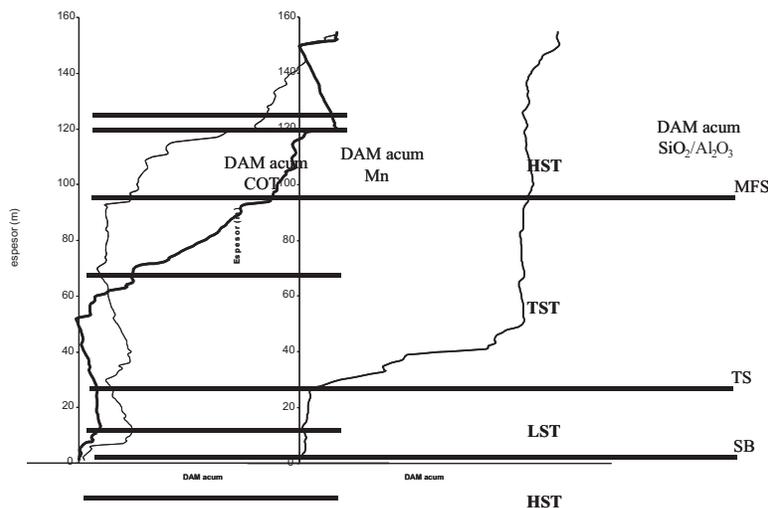


Figura 8. Perfiles DMA para SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Mn y COT mostrando las unidades geoquímicas definidas.

más someros, y la disminución o el cambio en el nivel del mar presenta características episódicas.

La materia orgánica contenida en las rocas es esencialmente terrestre y se hace progresivamente marina y la unidad evaluada es pobre en materia orgánica.

En la sección bajo estudio ocurrieron dos grandes cambios en la hidrodinámica del medio sedimentario y fue detectada la ocurrencia de un proceso regresivo y uno transgresivo, lo cual permitió su división en 5 zonas geoquímicamente distintas; y está compuesta por una secuencia estratigráfica completa y una parcial, donde ocurrieron al menos dos cambios en el nivel del mar.

Referencias Bibliográficas

- Jarvis I., Murphy A., and Gale A.: "Geochemistry of pelagic and hemipelagic carbonates: criteria for identifying systems tracts and sea level change". *J. Geol. Soc.*, Vol. 58 (2001) 685-696.
- Pearce T., Basly D., Wray D. and Wright D.: "Chemostratigraphy: a method to improve interwell correlation in barren sequences - a case study using onshore Duckmantian/Stephanian sequences (West Midlands, UK)". *Sedimentary Geol.*, Vol. 124 (1999) 197-220.
- American Society for Testing and Materials: "Test Method ASTM D3279". *Annual Book of ASTM Standards 2005, Volumes 05.01 and 05.02*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.
- De la Cruz C., Marquez N., Escobar M. and Segovia S.: "An improved chromatographic method for the separation of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, resins and asphaltenes from heavy crude oils". 213th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA. 1997.
- Pettijohn F.J., Potter P.E. and Siever R.: "Sand and Sandstone". Springer-Verlag, New York, 1972.
- Reineck H. and Singh I.: "Depositional sedimentary environments". Springer-Verlag, New York, 1980.
- Berner R.A. and Raiswell R.: "C/S Method for Distinguishing Freshwater from Marine Sedimentary Rocks". *Geology*, Vol. 12, (1984) 365-368.
- Mason B. and Moore C.: "Principles of Geochemistry (4th ed.)". John Wiley & Sons, New York, 1982.
- Reategui K., Martínez M., Esteves I., Gutiérrez J.V., Martínez A., Meléndez W., and Urbani F.: "Geochemistry of the Mirador Formation (Late Eocene-Early Oligocene), southwestern Venezuela: Chemostratigraphic constraints on provenance and the influence of the sea level". *Geochem. J.*, Vol. 39, No. 3 (2005) 213-226.
- Tissot B.P. and Welte D.H.: "Petroleum Formation and Occurrence (2nd ed.)". New York, Springer-Verlag, 1984.
- Hunt J.M.: "Petroleum Geochemistry and Geology (2nd ed.)". Freeman and Company, San Francisco, 1996.
- Peters K., Walters C. and Moldowan J.: "The Biomarker Guide (2nd ed.)". Cambridge University Press, New York, 2005.
- Philp P.R.: "Biological markers in fossil fuel production". *Mass Spectrometry Reviews*, Vol. 4 (1985) 1-54.
- Philp P.R. and Oung N.L.: "Biomarkers". *Anal. Chem.*, Vol. 60, No. 15 (1988).
- Froelich P., Klinkhammer G., Bender M., Luedtke N., Heath G., Cullen D., Hammond D., Hartman B. and Maynard V.: "Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 43 (1979) 1075-1090.
- Calvert S.E. and Pedersen T.F.: "Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for the environment of formation of manganese black shales". *Economic Geology*, Vol. 91 (1996) 36-47.
- Esteves I.: "Caracterización Geoquímica de Carbones del Estado Lara". Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 1997.

Recibido el 30 de Junio de 2006

En forma revisada el 30 de Julio de 2007