

ESTUDIO DE NÓDULOS DE PIRITA PROVENIENTES DE LA FORMACIÓN QUERECUAL, ESTADO ANZOÁTEGUI (VENEZUELA) MEDIANTE MICROANÁLISIS CON SONDA DE ELECTRONES

L. López^{1*}, S. Lo Monaco¹, G. Escobar², C. Camargo¹, P. Lugo¹, H. Rojas³ y C. González¹.

¹Instituto de Ciencias de la Tierra, Centro de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

²Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

³Centro de Microscopía Electrónica y Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

* Autor de Correspondencia: liliana.lopez@ciens.ucv.ve, Fax. (58)212-6051152

Recibido: Junio 2009. Aprobado: Noviembre 2009.

Publicado en línea: Noviembre 2009.

RESUMEN

Se realizó el estudio de diferentes hábitos de cristales de pirita mediante una microsonda de electrones con análisis de rayos X, en una muestra de roca ubicada en la base de la Formación Querecual (Cuenca Oriental de Venezuela) en su localidad tipo (río Querecual, estado Anzoátegui). En la muestra recolectada (QASF5), se obtuvieron mapas de distribución elemental para Fe, S, C, O, Ni, V, Zn, P, K, Si, Al y Ca. Estos mapas reflejan las siguientes asociaciones: Fe y S formando pirita como único sulfuro presente, tanto dentro como fuera de los nódulos; Al, Si y O, en minerales de arcilla; Si y O relacionados en cuarzo; V asociado a la materia orgánica y Ca asociado con C y O en calcita y a P es minerales de fosfatos. Los hábitos de pirita observados fueron framboidal, euhedral y masiva. El estudio de las asociaciones elementales permitió inferir la composición mineralógica presente y su distribución en la roca. Por otra parte, en la pirita, su hábito pudo ser utilizada para determinar condiciones paleoambientales de sedimentación.

Palabras clave: Nódulos, pirita, Formación Querecual, paleoambientes.

STUDY OF PYRITE NODULES FROM QUERECUAL FORMATION, ANZOÁTEGUI STATE (VENEZUELA) BY WITH ELECTRON PROBE MICROANALYSIS.

ABSTRACT

The study of different habit of pyrite crystals was carried out by electron probe microanalysis, on a rock sample from de bottom of Querecual Formation (Eastern Venezuelan Basin), in its type section (Querecual River, Anzoátegui state). Elementary maps for Fe, S, C, O, Ni, V, Zn, P, K, Si, Al and Ca elements were obtained for the collected sample (QASF5). These maps reflect the following associations: Fe and S forming pyrite as the only sulfide present, both inside and outside the nodules; Al, Si and O in clay minerals; Si and O in quartz; V associated to organic matter and Ca associated with C and O in calcite, and with P in phosphate minerals. The observed pyrite habits were framboidal, euhedral and massive. The study of elementary associations enabled us to suggest the mineralogical composition and their distribution in the rock. On the other hand, in the pyrite, its habit was used to determine paleoenvironmental conditions of sedimentation.

Keywords: Nodules, pyrite, Querecual Formation, paleoenvironment.

INTRODUCCIÓN

El estudio de pirita en rocas generadoras de petróleo (rocas fuente) ha sido utilizado como indicador de condiciones paleoambientales de sedimentación, ya que este mineral se forma en ambientes del tipo euxínicos (presencia de H₂S en la columna de agua y sedimentos). Los ambientes euxínicos son producto de la actividad de

bacterias sulfato reductoras, que producen H₂S y HS⁻ por reducción de sulfato (SO₄²⁻), que posteriormente puede ser incorporado a los sedimentos, ya sea por formación de sulfuros minerales (Fe, Zn, Cu) o por la reacción con la materia orgánica para formar compuestos orgánicos con azufre en su estructura.

Por lo general se considera que en sedimentos siliciclásticos, del tipo arcillas, o mezclas de arcillas y arcillas carbonáticas, el Fe puede estar presente en una amplia variedad de minerales. Si en este tipo de ambientes existen condiciones euxínicas y aporte de materia orgánica, por una parte, el Fe^{2+} puede reaccionar con el S^{2-} libre para la formación, primero de hidrotroilita y troilita, la cual es posteriormente transformada en pirita [1] y por otra, la ausencia de oxígeno en la columna de agua y de sedimentos permite la preservación de la materia orgánica. En estas condiciones de sedimentación, y con posterior diagénesis, las rocas formadas son del tipo lutitas o lutitas calcáreas, que se caracterizaran por la presencia de pirita y altas concentraciones de carbono orgánico total, indicativo de la preservación de la materia orgánica. Aunado a lo anterior, debido a que el Fe reacciona con el S, la disponibilidad de este último para reaccionar con la materia orgánica es baja, lo que trae como consecuencia que la materia orgánica se caracterice por una baja proporción de compuestos con S. De esta manera los crudos generados serán pobres en S [1].

Por otra parte, la sedimentación de lodos carbonáticos donde existe alto aporte de materia orgánica, se caracteriza por presentar bajas concentraciones de Fe. Cuando se generan condiciones euxínicas los sulfuros presentes reaccionan con la materia orgánica, y por diagénesis, las rocas resultantes, calizas de grano fino (mudstone) generan crudos ricos en S [1]. Sin embargo, lo anterior no excluye la presencia de pirita en rocas fuente carbonáticas, esta podría formarse si la sedimentación ocurre en condiciones euxínicas con la presencia de un exceso de Fe^{2+} . En este caso, es común observar en rocas carbonáticas la presencia de pirita con diferentes tipos de hábitos (framboidales, microcristales, euhedrales y nódulos).

El término *framboides* describe los agregados esféricos a subsféricos de granos de pirita equigranulares, en sedimentos recientes. El diámetro de los agregados de framboides es de $\approx 5 \mu\text{m}$, los framboides de diámetro $>$

$50 \mu\text{m}$ no son comunes [2]. Esta es la forma dominante de la pirita dentro de ambientes anóxicos modernos del tipo marinos arcillosos y lacustres. También se ha reportado pirita frambooidal de posible origen hidrotermal, así como de sedimentos marinos profundos [2,3,4]. Esta ocurrencia frambooidal es una de las más importantes en la discusión sobre el origen de un número importante de depósitos de sulfuros. El hábito frambooidal, no es exclusivo de la pirita, también puede presentarse en otros minerales como magnetita (Fe_3O_4), greigita (Fe_3S_4), marcasita (FeS_2) [2,3,4] y esfalerita (ZnS) [5]. Con frecuencia los framboides se conservan en rocas sedimentarias, específicamente en lutitas y carbonatos [2,3]. De igual forma la pirita *microcristalina* también puede estar presente sin formar framboides, denominándose pirita no frambooidal. Los cristales *euhedrales* pueden formarse de acuerdo a una secuencia paragenética, en la cual ocurre agregación progresiva de los framboides para dar origen a este tipo de cristales [2]. Una fracción significativa de cristales euhedrales puede formarse tanto en la etapa temprana como tardía de la diagénesis, producto de un crecimiento secundario de pirita sobre la superficie de los framboides [2]. Los *nódulos* son estructuras sedimentarias de composición química distinta o igual al resto de la roca que los contiene. Su composición es variable, los más comunes son los nódulos formados por chert, carbonatos y fosfatos. Otro tipo de composición menos común son los formados por pirita [6], los cuales están asociados a rocas como calizas y lutitas negras. La superficie externa, por lo general, no es lisa, sino que presenta pequeños relieves o rugosidades [7]. Los cristales con hábito euhedral y frambooidal son las formas dominantes de la pirita, tanto en sedimentos modernos como en rocas de diferentes edades, por lo tanto las propiedades químicas y físicas de estos hábitos son indicativas de condiciones paleoambientales [2].

Este trabajo presenta el estudio de la composición y

distribución de diferentes hábitos de la pirita (framboides, microcristales, cristales euhedrales, nódulos) analizadas mediante una microsonda de electrones con análisis de rayos X (EPMA), en una muestra de la Formación Querecual, en su localidad tipo, ubicada en el río Querecual estado Anzoátegui. Esta formación de litología carbonática se considera la principal roca fuente de muchos de los hidrocarburos de la Cuenca Oriental de Venezuela [8-11]. Se discuten las implicaciones paleoambientales relacionadas a la presencia de este tipo de sulfuros en rocas generadoras de petróleo.

MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra seleccionada para este estudio está ubicada en la base de la localidad tipo de la Formación Querecual, en el río Querecual (estado Anzoátegui; Fig. 1). En la muestra recolectada en campo (QASF5), cuya fotografía se presenta en la figura 2 se observaron nódulos de pirita (FeS_2) de aproximadamente 2 cm de longitud. Por medio de cortes perpendiculares a la laminación, utilizando una sierra con disco circular adiamantado, se obtuvieron dos submuestras (QASF5-1 y QASF5-2), donde se observaron claramente estos nódulos (Fig. 2). Una vez realizado el corte, las superficies fueron pulidas con pasta de diamante y lavadas en baño de ultrasonido con agua destilada. Las muestras se estudiaron mediante un EPMA, haciendo uso de un microscopio electrónico de barrido JEOL JXA-8900R, utilizando las señales generadas por los electrones retrodifundidos y de rayos X característicos detectados mediante un espectrómetro dispersivo de energía (EDX). Se generaron mapas de distribución elemental mediante el software JEOL Map Analysis V03.02. Se estudiaron 16 zonas dentro de la muestra, que corresponden al interior de los nódulos, sus bordes y el sustrato que los contiene. Con las imágenes obtenidas se realizó el análisis de los mapas de distribución elemental para S, Fe, Ni y Zn, debido a su afinidad a formar sulfuros, así como de Ca, O, Si, Al, K, Ni y V, por su asociación a fases de carbonatos, silicatos

o fases orgánicas. Una fracción de éstas fue pulverizada para determinar la composición mineralógica por difracción de rayos-X (Siemens XD-8 Advance). También fueron determinadas las concentraciones de carbono orgánico total (COT) (LECO C-144), carbono inorgánico (CI) o carbonático [12] y azufre total (St) (LECO SC-432).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 presenta los resultados del análisis químico de la muestra QASF5. La composición mineralógica de la muestra analizada corresponde a calcita, cuarzo y pirita. La concentración de carbono inorgánico es de 9,4%, que expresado como carbono carbonático corresponde al 78%, indicando que la muestra analizada puede clasificarse como una caliza. La concentración de azufre total (St), determinada en una fracción de la muestra fuera de la zona de los nódulos de pirita es de 2,3%. Para el conjunto de muestras analizadas en esta sección estratigráfica, las concentraciones de St se encuentra entre 0,4 y 6,5 % con un promedio de 2,7 % [10]. Estos valores de St en las calizas de Querecual se atribuyen a variaciones en las condiciones sulfato reductoras en la columna de agua y de sedimentos, que ocasionan variabilidad en la preservación de materia orgánica en dicho sistema. La preservación de la materia orgánica se refleja en las concentraciones de COT que en particular para la muestra QASF5, presenta un valor mínimo de 0,7%, para una sección con concentraciones de COT entre 0,7% y 7,2 % [13]. El mínimo valor de COT observado para QASF5, indica que durante la sedimentación de esta parte de la sección el aporte y/o la preservación de materia orgánica fue baja. En este caso parte del sulfuro disponible, en presencia de Fe^{2+} , reaccionó para la formación de los nódulos de pirita.

Tabla 1. Composición química de mayoritarios (%m/m) y mineralógica para la muestra QASF5.

Ct	Cinorg	COT	St	Mineralogía
10,2	9,4	0,7	2,3	Calcita, cuarzo, pirita

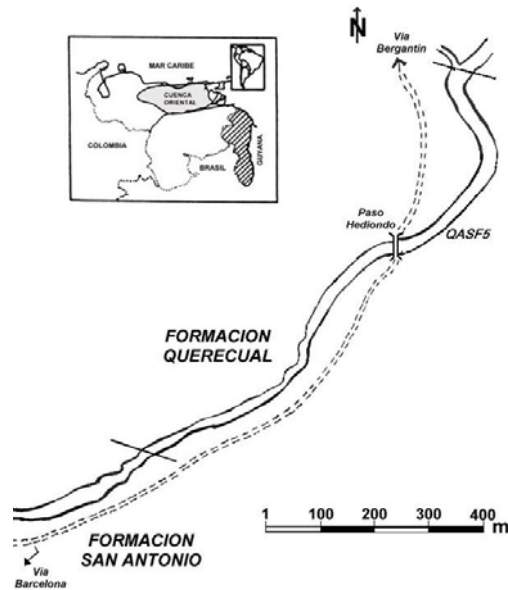


Fig. 1. Ubicación de la zona de estudio y de la muestra analizada.

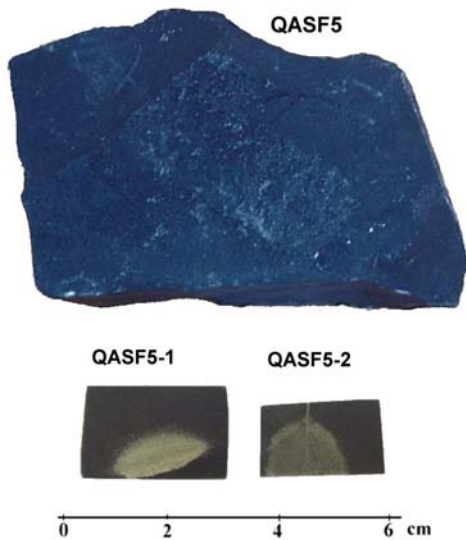


Fig. 2. Fotografía de la muestra recolectada en campo (QASF5) y las submuestras analizadas (QASF5-1 y QASF5-2) donde se observan los nódulos de pirita.

En la figura 3 se presentan las imágenes de composición obtenidas mediante electrones retrodifundidos o COMPO (CP) donde se observan los hábitos de pirita para las submuestras QASF5-1 y QASF5-2. Estos corresponden a

estructuras de tipo framboidal, euhedral y microcristales rellenando fracturas.

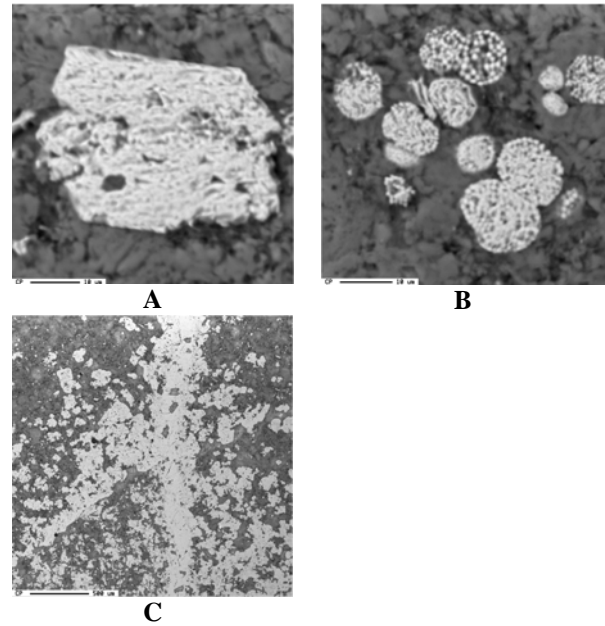


Fig. 3. Imágenes COMPO (CP), de los hábitos observados para la pirita. Cristales euhedrales (A). Pirita framboidal (B). Fracturas rellenas de pirita (C).

A continuación se describen algunas de las zonas estudiadas para las submuestras QASF5-1 y QASF5-2 y se interpretan los resultados en función de sus implicaciones paleoambientales de sedimentación. Debido a la correspondencia entre los mapas elementales de la figura 4 para Fe y S, se identifica el interior del nódulo QASF5-1 como pirita. La presencia de la misma indica que las condiciones de sedimentación de esta parte de la secuencia de la Formación Querecual fueron euxínicas (ambientes reductores con H_2S libre), lo que permitió la formación de este sulfuro de hierro y preservación de la materia orgánica. Hay que señalar que la composición de estos nódulos, representa una variación con respecto a la tendencia que ha sido reportada de formar fases de sulfuros entre distintos elementos calcófilos (Fe, Ni, Cu y Zn) [14-20], en esta zona sólo se observa una fase sulfuro presente (pirita). Por otra parte, se observa que la calcita representa la matriz de la muestra que rodea las zonas donde se encuentra la pirita, por la asociación entre Ca, C y O. Elementos como Si, P, Al, Zn, K se encuentran

diseminados presentando bajas intensidades en comparación a Fe y S, por lo que no es posible establecer una asociación específica. El V se encuentra en bajas proporciones, posiblemente asociado a una fase orgánica. En la figura 5, correspondiente a una zona cercana a los extremos del nódulo, se evidencia que fuera de la estructura nodular, Ca incrementa y está asociado a la presencia de calcita. Al y Si aumentan considerablemente en relación con las zonas anteriores, estos elementos al igual que el O están asociados formando minerales de arcilla. Por otra parte, Si y O corresponden a la presencia de cuarzo. En esta zona Fe y S están en menor proporción al igual que el Zn, para este último no fue posible determinar una asociación específica dentro de la fase de sulfuros u otras fases mineralógicas u orgánicas. K y el P se encuentran diseminados en la zona presentando bajas intensidades, por lo que no se puede establecer una asociación específica. V se encuentra en puntos aislados y en bajas proporciones con respecto al resto de los elementos analizados.

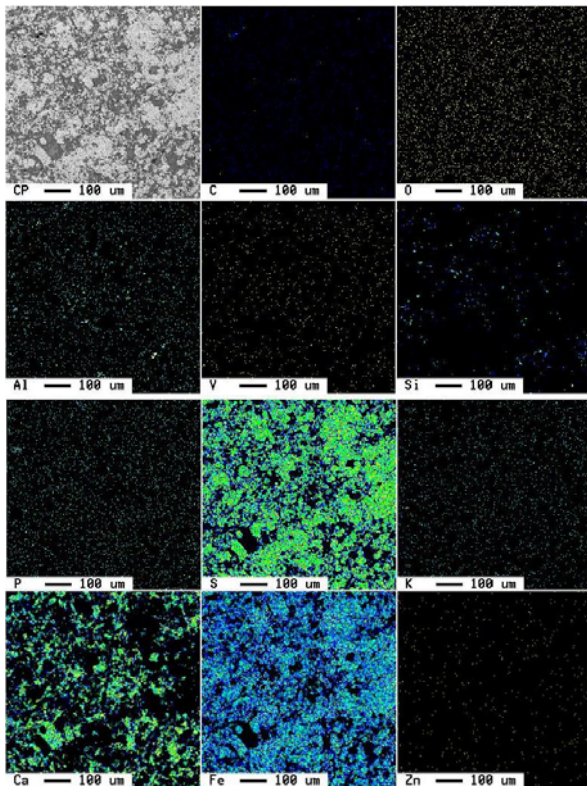


Fig. 4. Imagen COMPO (CP) y mapas elementales para C, O, Al, V, Si, P, S, K, Ca, Fe y Zn. Submuestra QASF5-1.

En el extremo de la muestra (Fig. 6), respecto a las zonas anteriores, la pirita disminuye considerablemente, mientras que Ca, es el elemento dominante asociado a C y O, correspondiente a calcita, que constituye la matriz de la muestra; Al, O y Si están formando minerales de arcilla y Si con O cuarzo. El V presenta bajas intensidades, posiblemente asociado a la fase orgánica, mientras que K y P se encuentran nuevamente diseminados. Por otra parte, la pirita se encuentra en ciertas regiones de la muestra, de forma puntual. El Zn que esta presente en bajas proporciones, no se le puede atribuir una fase específica.

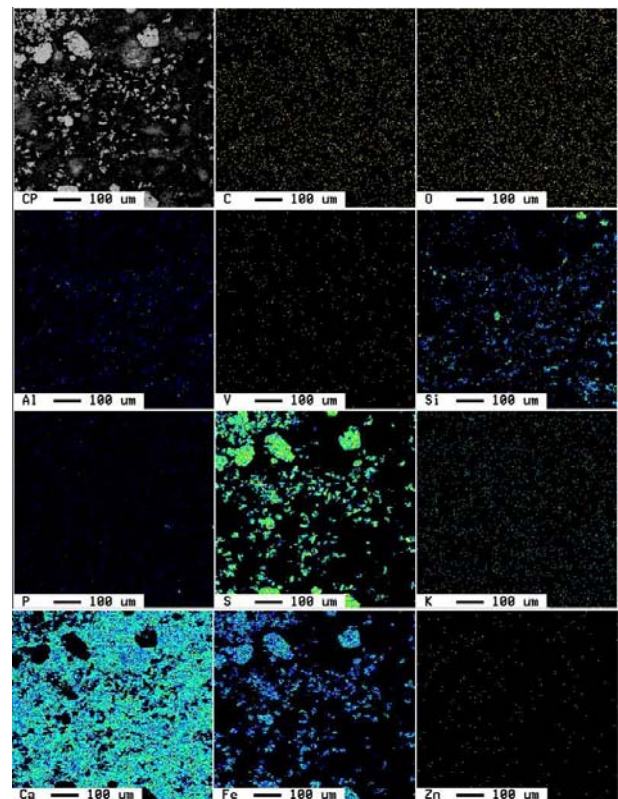


Fig. 5. Imagen COMPO (CP) y mapas elementales para C, O, Al, V, Si, P, S, K, Ca, Fe y Zn. Submuestra QASF5-1.

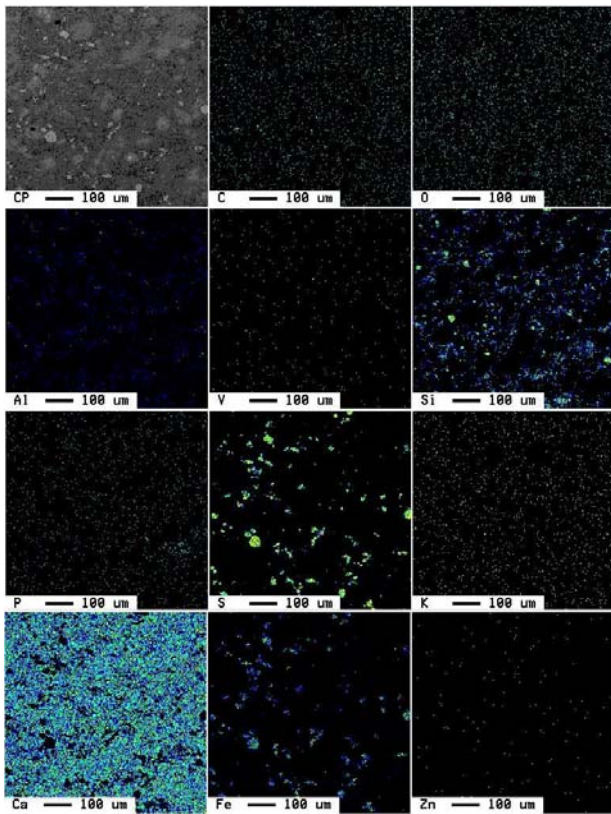


Fig. 6. Imagen COMPO (CP) y mapas elementales para C, O, Al, V, Si, P, S, K Ca, Fe y Zn. Submuestra QASF5-1.

En los mapas elementales de la figura 7, se observa nuevamente la asociación del Fe y el S bajo los hábitos más comunes de la pirita, como son framboides y cristales euhedrales. Ca se encuentra en mayor proporción con respecto al resto de los elementos, donde presenta asociaciones con C y O relacionado a calcita y con P relacionado a otra fase mineralógica de fosfato de calcio (posible apatito).

En un detalle de la zona anterior (Fig. 8) se puede observar, a mayor magnificación, la asociación que existe entre Al, Si y O, como minerales de arcilla. También se puede observar una asociación entre Si y O en cuarzo. El Ca nuevamente presenta dos asociaciones, una con C y O correspondiente a calcita, que constituye la matriz de la muestra y una segunda asociación con el P relacionado a la presencia de fosfato de calcio. Por otra parte, Fe y S como pirita, se encuentra en muy bajas proporciones y de forma puntual en esta zona.

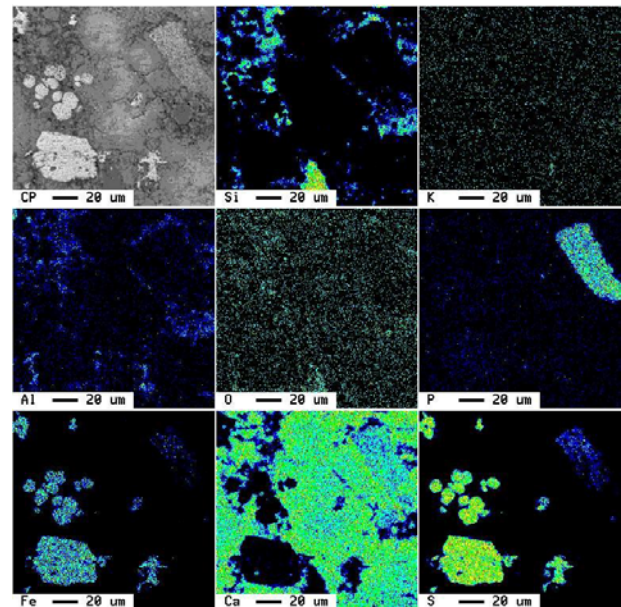


Fig. 7. Imagen COMPO (CP) y mapas elementales para Si, K, Al, O, P, Fe, Ca y S. Submuestra QASF5-1.

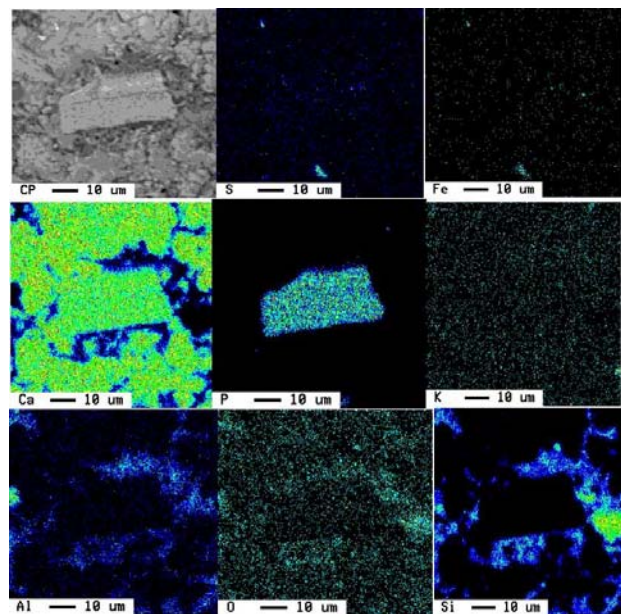


Fig. 8. Imagen COMPO (CP) y mapas elementales para S, Fe, Ca, P, K, Al, O y Si. Submuestra QASF5-1.

La figura 9, representa un estudio con mayor detalle, donde se observó la presencia de este cristal euhedral de pirita. Esta es una de las formas más comunes en que se presenta la pirita, tanto en sedimentos como en rocas sedimentarias. La formación de estos cristales euhedrales es producto de la nucleación directa de Fe y S, o debido a la combinación de polisulfuros de hierro [2,3]. Este cristal se encuentra rodeado de Ca, correspondiente a calcita. Por otra parte, el Si se encuentra formando dos

fases, una con Al y O asociado a minerales de arcilla, y con O, correspondiente a cuarzo.

En la figura 10, se observa con mayor detalle la pirita framboidal. La presencia de esta forma de pirita proporciona información sobre las condiciones que propiciaron la formación de estos nódulos, así como las condiciones de formación de la roca fuente, ya que la formación de los framboides está relacionada con procesos de nucleación lenta y a temperaturas menores a los 100°C, los cuales permiten formar polisulfuros de hierro metaestables, para luego transformarse en pirita (su forma más estable) [2,3]. El Ca se encuentra como matriz, en calcita, mientras que el Si asociado al O, corresponde a cuarzo, y en menor proporción formando minerales de arcilla, debido a la asociación de este elemento con Al y O.

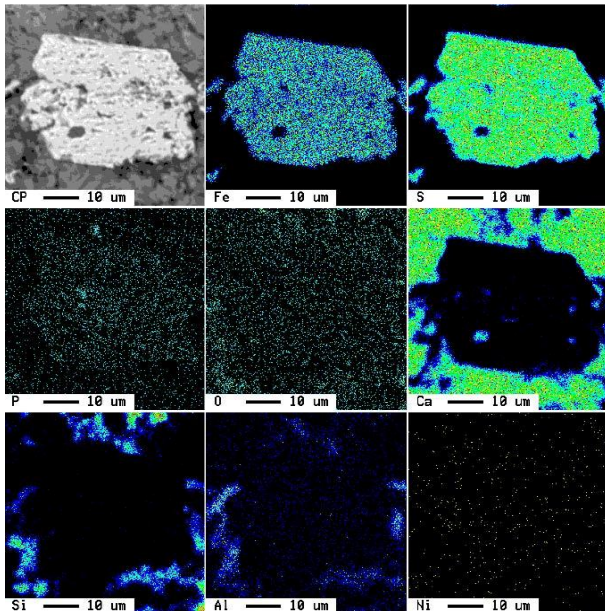


Fig. 9. Imagen COMPO (CP) y mapas elementales para los elementos Fe, S, P, O, Ca, Si, Al y Ni. Submuestra QASF5-1.

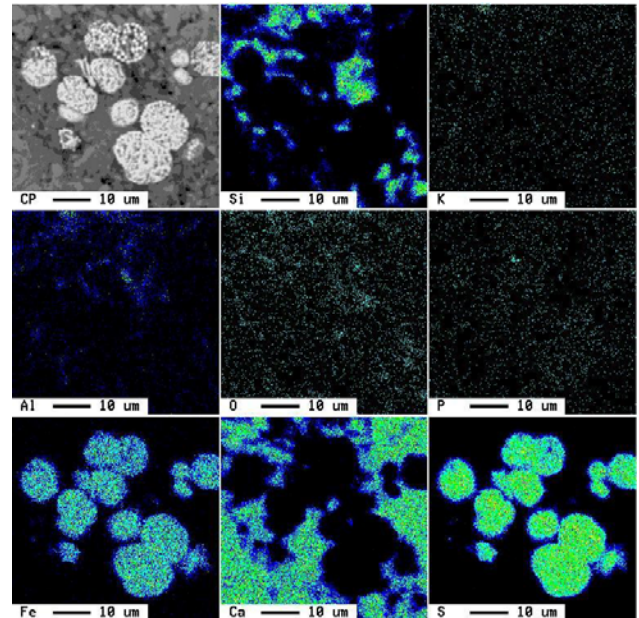


Fig. 10. Imagen COMPO (CP) y mapas elementales para Si, K, Al, O, P, Fe, Ca y S. Submuestra QASF5-1.

Otro tipo de estructuras donde se observó la pirita, corresponde a una veta rellena de este mineral, que caracteriza a la submuestra QASF5-2 (Fig. 11). La forma en que se encuentra la pirita representa una variación en las formas en que ha sido reportada su ocurrencia en la Formación Querecual. El Ca se encuentra como matriz formando calcita. Elementos como Si, O y Al se encuentran como minerales de arcilla. En los mapas obtenidos para Ni y el P la intensidad es baja, por lo que es difícil establecer una asociación específica.

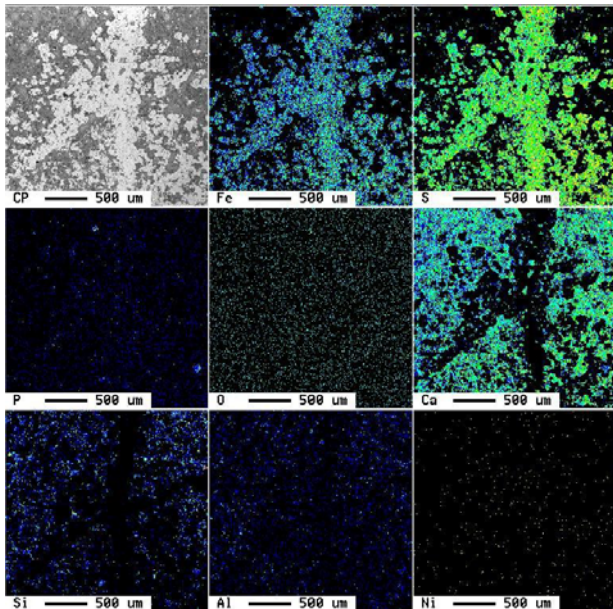
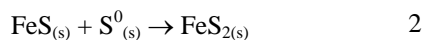


Fig. 11. Imagen COMPO (CP) y mapas elementales para Fe, S, P, O, Ca, Si, Al y Ni. Submuestra QASF5-2.

INTERPRETACIONES GEOQUÍMICAS

En las muestras analizadas el único sulfuro detectado fue la pirita, a diferencia de otros autores que describen una fase sulfuro adjunta constituida por esfalerita (sulfuro de zinc) y elementos que forman una fase sulfuro junto con el hierro (Ni y Cu) [14-20]. Este resultado permite inferir el mecanismo de formación de la pirita y la ausencia de otros sulfuros. Se ha propuesto que la pirita framboidal se desarrolla luego de la formación inicial de mackinawita (FeS), la cual reacciona posteriormente con azufre elemental (S^0), para formar pirita [5]:



Para el caso de la pirita masiva, ésta se forma directamente de la precipitación de Fe^{2+} por reacción con el anión bisulfuro [21]:



Estos dos mecanismos pueden explicar la ausencia de sulfuros de Ni en las muestras, debido a que el Ni precipita como sulfuro a partir de la reacción siguiente, [5]:



Su precipitación está limitada a la reacción 4, a partir del bisulfuro, de manera similar al caso del Fe que se

presenta en las ecuaciones 1 y 2. Por lo tanto para la formación de pirita en las muestras bajo estudio, se propone la precipitación a partir del bisulfuro de acuerdo a la ecuación 3.

Por otra parte, de acuerdo a los productos de solubilidad (Kps) de los sulfuros de Fe (4×10^{-19}), Ni (3×10^{-21}), Zn ($2,5 \times 10^{-22}$) y Cu (8×10^{-37}), la precipitación del sulfuro de Fe es la más favorecida, seguido del sulfuro de Ni. En este caso la precipitación de pirita ocurre a través del mecanismo de polisulfuros (ecuación 3), el cual no es adecuado para la precipitación del NiS y como resultado no se observan las dos fases minerales juntas. En cuanto a la ausencia de sulfuros de Cu y Zn, e incluso de Ni también se puede relacionar con la baja disponibilidad de estos elementos para formar sulfuros, ya que hacia la base de la Formación Querecual, se han reportado concentraciones menores a 100 ppm para estos elementos, mientras que Fe esta en el orden de 5800 ppm [16]. En esta misma parte de la sección se determinó un incremento apreciable en las concentraciones de azufre, relacionado al incremento de las condiciones sulfato-reductoras. Cálculos estequiométricos realizados para establecer la presencia de sulfuros en querógenos extraídos de rocas, de esta parte de la sección, indican que el único sulfuro presente es la pirita [22]. Sin embargo, dichos cálculos, por si solos no permiten describir el mecanismo de formación de los sulfuros. Es evidente la ventaja que ofrece el uso de mapas de distribución elemental en el estudio de estas muestras, ya que en base al hábito de estos minerales, junto a los análisis químicos; permiten mejores interpretaciones paleoambientales.

En el caso de la pirita framboidal, en sedimentos modernos, la distribución del tamaño de los framboides, es similar al observado en rocas sedimentarias, evidenciando que el tamaño se conserva durante la diagénesis y litificación, y esta preservación de tamaño, permite su uso como indicador paleoambiental [2]. De esta manera, en ambientes marinos euxínicos,

caracterizados por la presencia de H_2S y HS^- , ocurre la formación de framboides en la columna de agua (pirita singenética), los cuales son de menor tamaño ($< 10 \mu m$), mientras que en los sedimentos marinos, donde la columna de agua presenta condiciones subóxicas a disóxicas, la formación de pirita framboidal ocurre en los poros de los sedimentos (pirita diagenética), y en este caso los framboides son de mayor tamaño ($\approx 10 \mu m$), [2, 23]. Basado en lo anterior la pirita framboidal, observada en la muestra analizada, tiene un diámetro $< 10 \mu m$, apoyando la presencia de condiciones euxínicas en la columna de agua durante la sedimentación de esta parte de la secuencia sedimentaria de la Formación Querecual. Si bien es cierto, que otros parámetros geoquímicos tales como concentraciones de S, V, Ni, U y Mn, utilizados como indicadores de condiciones redox para la base de la Formación Querecual, indican condiciones de sedimentación euxínicas [16], la presencia de framboides de pirita $< 10 \mu m$, permite aseverar la interpretación de condiciones euxínicas en la columna de agua.

Los otros hábitos de la pirita observadas corresponden a la euhedral, la cual es del tipo diagenética formada tanto en la etapa temprana como tardía de la diagénesis, que puede ser el producto de crecimiento secundario de pirita sobre la superficie de los framboides ya formados [2].

Otra ocurrencia de pirita observada en la muestra es su presencia rellenando fracturas (Fig. 10), la cual puede interpretarse como una precipitación diagenética de pirita a partir de polisulfuros en los poros del sedimento, cuya estructura se preservó.

CONCLUSIONES

El estudio de los hábitos de minerales como la pirita, en rocas generadoras de petróleo, permite una mejor interpretación de las condiciones paleoambientales de sedimentación.

El uso de la microsonda de electrones con análisis de rayos X (EPMA) presenta una gran ventaja para establecer estas condiciones, basado en el análisis de

mapas de distribución elemental de framboides de pirita y otros sulfuros (Ni, Cu, Zn), específicamente cuando se carece del análisis químico de elementos indicadores de condiciones redox del ambiente de sedimentación (S, V, Ni, Cu, Zn, U). En el caso de poseer estos últimos análisis, ambos resultados (análisis químico y EPMA) se complementan permitiendo una mejor interpretación de las fases minerales presentes y sus implicaciones paleoambientales.

AGRADECIMIENTOS

Al FONACIT, Proyecto N° G2001000874/2001.

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV. Proyecto PG 03-00-6518/2006.

REFERENCIAS

- [1] Tissot, B.P. Welte, D.H (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, New York, pp 78-79.
- [2] Wilkin R.T. Barnes H.L and Brantley S.L (1996) "The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions" *Geochim Cosmochim Acta* 60:3897-3912.
- [3] Wilkin R.T. Barnes H.L (1996) "Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species" *Geochim Cosmochim Acta* 60:4167-4179.
- [4] Wilkin R.T and Barnes H.L (1997) "Formation processes of framboidal pyrite" *Geochim Cosmochim Acta* 61:323-339.
- [5] Mercer GE, Fitzgerald S, Day J, Filby RH (1993) "Determination of organic/inorganic association of trace elements in kerogen of the New Albany shale" *Fuel* 72:1187-1195.
- [6] Dorgen B.E., Roberts, A. P., Schouten, S., Jiang, W.T., Florindo, F., Poncost, R.D (2007) "Formation of iron sulfide nodules during anaerobic oxidation of methane" *Geochim Cosmochim Acta* 71:5155-5167.

- [7] Corrales I., Rosell J., Sánchez L., Vera J Vilas L (1977) *Estratigrafía*. Editorial Rueda. Primera edición. Madrid, España, pp. 189-193.
- [8] Talukdar. S., Gallango, O.S. Ruggiero, A (1985) "Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela: Rocas Madres de Petróleo" *Memorias VI Congreso Geológico Venezolano*. VI:3606-3642.
- [9] López, L (1997) "Evidencias de migración primaria del bitumen: Formación Querecual, Venezuela" *INTERCIENCIA*. 22:228-237.
- [10] López, L (1997) "Comparación de evidencias geológicas y geoquímicas de migración primaria en rocas fuentes carbonáticas y lutíticas" *Rev. Lat. Geoquím. Org* 3:19-32.
- [11] López, L. Pasquali, J (1997) "Primary migration within the Querecual Formation, Venezuela: Geological and geochemical evidences" *Bol. Soc. Ven. Geól* 22:5-16.
- [12] Hesse P.R, (1971) *A Textbook of Soil Chemicals Analysis*. John Murray Publishers London, pp. 325-330.
- [13] González, C (2006) "Estudio de las propiedades fisicoquímicas de asfaltenos en la localidad tipo de la Formación Querecual y su posible relación con los parámetros indicadores de madurez". Postgrado en Geoquímica Universidad Central de Venezuela, Facultades de Ciencias e Ingeniería, Trabajo de Grado de Maestría.
- [14] Gastiel, J.G (2002) "Estudio mediante Microsonda Electrónica de Rayos X (EPMA) en rocas de la Formación Querecual". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Licenciatura en Física.
- [15] García, D (2002) "Estudio de rocas de la Formación La Luna mediante la técnica de microsonda electrónica (EPMA)". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Licenciatura en Física.
- [16] Lugo, P (2002) "Distribución de elementos mayoritarios y traza en rocas del Grupo Guayuta (Formaciones Querecual y San Antonio): Implicaciones paleoambientales". Postgrado en Geoquímica Universidad Central de Venezuela, Facultades de Ciencias e Ingeniería, Trabajo de Grado de Maestría.
- [17] Lo Mónaco, S. López, L., Rojas, H., García D. y Lugo P (2002) "Distribución de elementos mayoritarios y traza de querógenos de la Formación La Luna mediante microsonda electrónica de rayos-X" *X Congreso Venezolano de Microscopía Electrónica*. Maracaibo, Edo. Zulia.
- [18] Lo Mónaco, S., López, L., Rojas, H. and Gastiel, J (2002) "Major and trace elements in organic matter accumulated in stylolites by ICP/MS and electron microprobe analysis (EPMA)" *8^{vo} Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica*. Cartagena de Indias, Colombia.
- [19] Lo Mónaco, S. López, L. Rojas, H. Lugo, P. García D. y Gastiel J. (2003) "Aplicaciones de la técnica de microsonda electrónica de rayos-x (EPMA) al estudio de rocas madres" *VIII Congreso Bolivariano. Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*. Cartagena de Indias, Colombia
- [20] De Abristqueta, A (2003) "Estudio de la distribución espacial de elementos mayoritarios y traza presentes en la materia orgánica asociada al proceso de migración primaria en la Formación Querecual, estado Monagas, Venezuela". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Licenciatura en Geoquímica.
- [21] Morse, J.W. Millero, F.J. Cornwell J.C. Richard, D (2003) "The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters" *Herat Sci. Rev* 24:1-42.

- [22] López, L. Lo Mónaco, S (2003) “Elementos mayoritarios y traza en querógenos de la Formación Querecual, Venezuela” *Rev. Soc. Ven. Quím* 26:7-10.
- [23] Zhou, C. Jiang, S.Y (2009) “Palaeoceanographic redox environments for the lower Cambrian Hetang Formation in South China: Evidences from pyrite framboids, redox sensitive elements, and sponge biota occurrence” *PALAEO* 271:279-286.