

TRABAJO 54

GEOQUIMICA Y MINERALOGIA COMO HERRAMIENTAS DEL ANALISIS OLEOGENETICO-DIAGENETICO Y ESTRATIGRAFICO-PALEOAMBIENTAL DE UNA POTENCIAL ROCA MADRE DE PETROLEO: EL CASO DE LA FORMACION AMEGHINO EN LA CUENCA DE LARSEN, PENINSULA ANTARTICA

Roberto A. Scasso* y Héctor J. Villar,

ESTANTERIA CONGRESOS
UBICACION

CIRGEO, J.R. Velasco 847, 1414 Buenos Aires. * (CIRGEO-UBA-IAA)

ABSTRACT. GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY AS TOOLS FOR OLEOGENETIC-DIAGENETIC AND STRATIGRAPHIC-PALEOENVIRONMENTAL ANALYSIS OF A POTENTIAL OIL SOURCE ROCK: THE CASE OF THE AMEGHINO FORMATION, LARSEN BASIN, ANTARCTIC PENINSULA.- The Ameghino Formation (Late Jurassic-Early Cretaceous) comprises a sequence of radiolarian mudstones and tuffs deposited in the Larsen Basin, north-eastern Antarctic Peninsula. Combination of inorganic and organic geochemistry together with mineralogical-sedimentological research have proved to be useful for the stratigraphic, source-paleoenvironmental, oleogenetic and diagenetic characterization of the sequence.

The main findings of this study are: 1) Detection of significant changes of numerous parameters allowing stratigraphic differentiation of this apparently monotonous sequence. 2) Identification of a mainly bioclastic and pyroclastic sedimentary input, with subordinated terrestrial influx increasing towards the top, for the lower and middle parts of the sequence. An increasing rate of sediment input from an emerged-land source area, probably with exposed low grade metamorphic rocks, is considered a likely episode for the deposition of the upper part of the sequence. 3) Early diagenetic pyrite formation and carbonatic concretions growth, commonly considered good indicators of hydrocarbon source rocks. 4) Characterization of the organic content pointing out to a II/III kerogen type of mixed origin, with thermal maturity in the oil window and fair to moderately high extract yields. Biomarkers distributions show significant variations within a general pattern of marine-terrestrial organic matter, deposited in a mildly reducing to moderately anoxic, marine paleoenvironment.

Both mineralogical and geochemical studies suggest burial depths between 2500 and 4000 m and paleotemperatures in the range 100-150 °C. In addition, the organic matter studies show that the Ameghino Formation has a fair to good generation potential for liquid hydrocarbons. These data, considered together with its 600m average thickness, low stratigraphic position and diagenetic level, let us consider a potentially large hydrocarbons volume generated by the unit.

INTRODUCCION

El presente trabajo apunta a la determinación del ambiente de sedimentación, grado de diagénesis y capacidad oleo-genética de las fangolitas de la Formación Ameghino. Esta unidad constituye la roca madre potencial de hidrocarburos más interesante de la cuenca de Larsen, ubicada en el margen nororiental de la península Antártica (Fig. 1). La integración

de estudios geoquímico-orgánicos e inorgánicos, sedimentológicos y mineralógicos, que normalmente se realizan en forma independiente, ha probado ser de gran utilidad para lograr los objetivos mencionados. Esta integración resulta, además, una valiosa herramienta de correlación estratigráfica.

La Formación Ameghino, también conocida como Formación Nordenskjöld, comprende una secuencia típica de pelitas con radiolarios y tobas de edad jurásica superior a cretácica inferior más baja. Esta unidad conforma la parte inferior de una secuencia de sedimentitas epiclásticas y volcánicas de alrededor de 6000m de espesor (Macdonald *et al.*, 1988; Medina *et al.*, 1989) que se depositaron entre el Jurásico superior y el Cretácico superior-Terciario inferior, en una cuenca de retroarco (Fig. 1). Esta cuenca se encontraba al este de un arco volcánico activo que se desarrollaba a lo largo de lo que es hoy la península Antártica, sobre un basamento metamórfico del Paleozoico superior. Medina y Ramos (1981) denominan Formación Ameghino a las sedimentitas del "Gap" de Longing (Fig. 1) asignándoles una edad oxfordiana superior a kimmeridgiana, sobre la base del estudio de la megafauna marina. Farquharson (1983) reconoce a la unidad en varias localidades del borde oriental de la península Antártica, describe por primera vez fangos ricos en radiolarios y tobas producto de lluvias de cenizas, e indica que la megafauna presenta formas asignables al Kimmeridgiano-Titoniano aunque la sedimentación podría haber continuado hasta el Cretácico inferior más bajo. Del Valle *et al.* (1988) y Scasso y del Valle (1989) dividen a la secuencia del nunatak El Manco en tres secciones, describen el plegamiento de estas capas y el de las capas de los nunataks Tres Amigos y discuten en detalle el ambiente de sedimentación, definiendo facies correspondientes a abanicos submarinos interestratificadas con los depósitos típicos de la Formación Ameghino. Whitham y Doyle (1989) realizan una nueva subdivisión estratigráfica en tres miembros: el miembro Longing, asignado al Kimmeridgiano-Titoniano; el Miembro Ameghino -se repite con distinta jerarquía y sentido la nomenclatura de Medina y Ramos (1981)- asignado al Titoniano-Berriasiano, y el Miembro Larsen asignado al Berriasiano. Estudios mineralógicos y geoquímicos posteriores (Scasso *et al.*, 1989; Scasso y Bausch, 1992 y en prensa; Villar *et al.* en prensa) proporcionan nueva

información sobre la estratigrafía y la historia deposicional-digenética de las capas y sobre su potencial oleogénico.

METODOLOGIA

A los efectos del presente estudio se utiliza la subdivisión estratigráfica propuesta por Scasso y del Valle (1989) y Scasso *et al.* (1989) a la que se incorpora la información presentada por Whitham y Doyle (1989). Aunque las secciones proceden de distintas localidades se las ha integrado en una misma columna sedimentaria (Figs. 1, 2 y 3). Para ello se utilizó la

bioestratigrafía disponible en conexión con los elementos litoestratigráficos que surgen de los estudios mineralógicos, geoquímicos y sedimentológicos. Las localidades estudiadas (Fig. 1) se identifican como LG (corresponde a las capas superiores en Longing Gap), SOBinf, SOBmed y SOBsup (corresponde a las secciones inferior, media y superior del Nunatak El Manco, en la península Sobral) y TA (corresponde a las capas del nunatak Tres Amigos, en la península Sobral). Se estudiaron cortes delgados de todas las muestras. Los análisis químicos se realizaron mediante fluorescencia de rayos X, complementados por ensayos de pérdida por ignición para determinar contenido de volátiles, y volumetría y/o conversión gravimétrica para determinar el contenido de

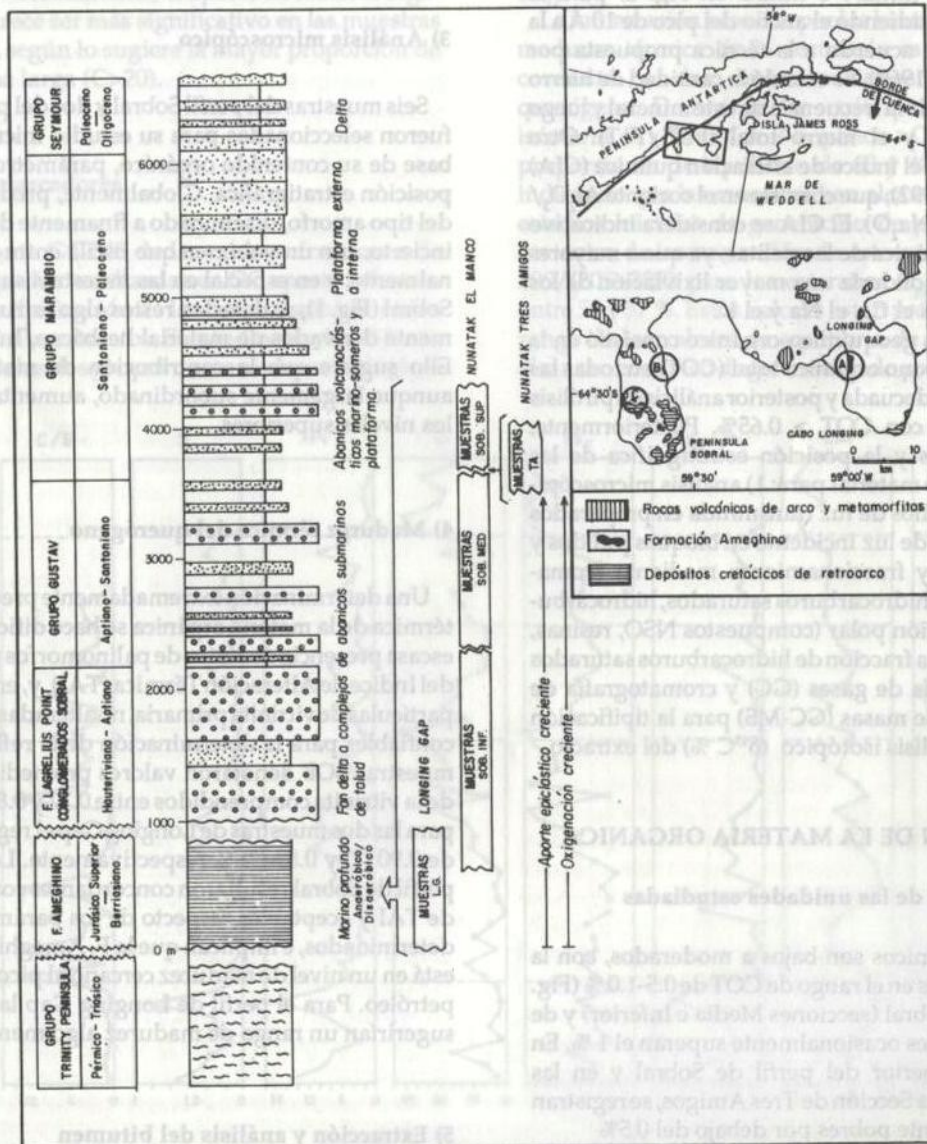


Figura 1: Perfil esquemático de la columna sedimentaria de la cuenca del extremo nororiental de la península Antártica y de la Formación Ameghino. Arriba, derecha: mapa de ubicación indicando el área de la cuenca y mapa geológico esquemático de la región estudiada con ubicación de las localidades: A=Longing Gap; B=Nunatak Tres Amigos, C=Nunatak El Manco.

dióxido de carbono. Se realizaron análisis por difracción de rayos X sobre muestra total (molida) en todas las muestras y se ejecutó una rutina para identificar a los minerales de arcilla en la fracción menor de 2μ . Una tabla con los resultados generales ha sido publicada previamente (Scasso *et al.*, 1989). Para realizar cuantificaciones a partir de los estudios de difracción de rayos X se asume que la intensidad de las reflexiones, representada por la altura y área de los picos, es proporcional a la cantidad de mineral (véase Scasso *et al.*, 1989). Se midió la altura de un "pico" característico de cada mineral (se ilustran en la fig. 2 pirita y clorita) sobre el ruido de fondo en los difractogramas, a fin de comparar estos valores con el contenido de determinados óxidos o las tendencias en cuanto a la abundancia de uno u otro mineral. El índice de cristalinidad de la illita fue calculado en las muestras orientada y glicolada (IllitaN e IllitaG en Fig. 2) para la fracción menor de 2μ midiendo el ancho del pico de $10\text{ \AA}$ a la mitad de su altura, de acuerdo a la técnica propuesta por Dunoyer de Segonzac (1969). Se calculó la cantidad de hierro en pirita (Fepi) a partir de la frecuencia de este mineral y luego la relación entre éste y el hierro total (Fepi/FeT). Otro parámetro ilustrado es el índice de alteración química (CIA) (véase Fritz y Vanko, 1992), que consiste en el cociente $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$. El CIA se considera indicativo de la madurez mineralógica de las pelitas, ya que a mayores valores de CIA correspondería una mayor lixiviación de los elementos lábiles como el Ca, el Na y el K.

La rutina del análisis geoquímico-orgánico consistió en la determinación del carbono orgánico total (COT) en todas las muestras con litología adecuada y posterior análisis de pirólisis Rock-Eval en niveles con $\text{COT} > 0.65\%$. Posteriormente, según estos resultados y la posición estratigráfica de las muestras, se seleccionó material para: 1) análisis microscópico, consistente en estudios de luz transmitida en preparados del tipo palinológico y de luz incidente en bloques pulidos y 2) extracción soxhlet y fraccionamiento mediante cromatografía de columna en hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, y fracción polar (compuestos NSO, resinas, asfaltenos); estudio de la fracción de hidrocarburos saturados mediante cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) para la tipificación de biomarcadores; análisis isotópico ($\delta^{13}\text{C}$ %) del extracto.

CARACTERIZACION DE LA MATERIA ORGANICA

1) Riqueza orgánica de las unidades estudiadas

Los contenidos orgánicos son bajos a moderados, con la mayoría de las muestras en el rango de COT de 0.5-1.0 % (Fig. 2). En los perfiles de Sobral (secciones Media e Inferior) y de Longing Gap, los valores ocasionalmente superan el 1 %. En tanto, en la parte superior del perfil de Sobral y en las muestras inferiores de la Sección de Tres Amigos, se registran valores homogéneamente pobres por debajo del 0.5%

2) Tipificación del querógeno mediante Pirólisis Rock-Eval

Todas las muestras denotaron bajos a medianos tenores en

hidrógeno, con la mayoría de los valores de IH comprendidos entre 100 y 200 mg hidrocarburos / g COT exceptuando las tres muestras de la sección Tres Amigos, con registros extremadamente bajos de IH. Los resultados permiten considerar al querógeno de Sobral y Longing Gap como de tipo mixto II / III, medianamente evolucionado, con madurez térmica comprendida en la ventana del petróleo según lo indican las T_{max} de pirólisis: 450-460 °C (equivalente a pico de generación) para las muestras de Sobral y 428-444 °C (equivalente a madurez temprana hasta pico de generación) para las muestras de Longing Gap. Por otro lado, los bajos IH de las muestras TA sugieren un carácter inerte de la materia orgánica, implicando posible oxidación/alteración y, por lo tanto, las muestras fueron descartadas para análisis posteriores.

3) Análisis microscópico

Seis muestras del perfil Sobral y dos del perfil Longing Gap fueron seleccionadas para su estudio microscópico sobre la base de su contenido orgánico, parámetros de Rock-Eval y posición estratigráfica. Globalmente, predomina querógeno del tipo amorfo, diseminado a finamente dividido, de origen incierto, con un volumen que oscila entre 80-100 %. Ocasionalmente, y en especial en las muestras superiores del perfil Sobral (Fig. 1), se detectan restos algo estructurados, posiblemente derivados de material herbáceo/húmico degradado. Ello sugiere que la contribución de material continental, aunque largamente subordinado, aumenta levemente hacia los niveles superiores.

4) Madurez térmica del querógeno

Una determinación extremadamente precisa de la madurez térmica de la materia orgánica se hace dificultosa debido a la escasa presencia de restos de palinomorfos para la estimación del Índice de Alteración Térmica (TAI), y, en forma similar, de partículas de vitrinita primaria, no alteradas ni bituminizadas, confiables para la determinación de la reflectancia. Las seis muestras SOB denotaron valores promedios de reflectancia de la vitrinita comprendidos entre 0.72 y 0.87 %, mientras que para las dos muestras de Longing Gap el registro tentativo fue de 0.90 (?) y 0.89 (?) % respectivamente. Los valores para el perfil de Sobral resultaron concordantes con las estimaciones de TAI y aceptables respecto de los parámetros de pirólisis determinados, e implican que la F. Ameghino en la localidad está en un nivel de madurez cercano al pico de generación de petróleo. Para el perfil de Longing Gap las T_{max} de pirólisis sugerirían un rango de madurez algo menor.

5) Extracción y análisis del bitumen

Las mismas ocho muestras seleccionadas para microscopía y dos adicionales de Longing Gap fueron extraídas y su bitumen sometido a análisis isotópico y de GC y GC-MS. Los rendimientos en extracción fueron regulares en las muestras

SOB (rango 499-1038 ppm) a altos en las LG (rango 1259-3780 ppm). Las composiciones de los extractos (40-50 % de hidrocarburos parafínicos, 10-25 % de hidrocarburos aromáticos, 30-40 % de resinas + asfaltenos) son compatibles con las que se esperan de extractos de madurez moderada. El análisis isotópico de carbono ($\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) del bitumen total indica valores más pesados (más positivos) para las muestras superiores del perfil de Sobral y valores más livianos (más negativos) para las muestras inferiores de Longing Gap; el resto de las muestras denota fluctuaciones menores, entre -29 a -30 por mil.

La cromatografía de gases (GC) de la fracción de hidrocarburos saturados indica que el extracto se ha originado en materia orgánica de origen mixto terrestre/marino, en un ambiente apenas moderadamente reductor (rango Pristano/Fitano es 1.26-2.06). Globalmente, el aporte de materia orgánica continental parece ser más significativo en las muestras SOB que en las LG, según lo sugiere la mayor proporción de n-alcenos de cadena larga ($C > 20$).

6) Análisis de biomarcadores

El estudio mediante GC-MS de las mismas fracciones de hidrocarburos saturados analizadas en GC aportó información valiosa para la tipificación de las facies orgánicas en las cuales se originaron los extractos. El estudio se orientó hacia la caracterización de los dos grupos de marcadores biológicos

típicos: terpanos cíclicos (tri-, tetra- y pentacíclicos) y esteranos. Los primeros, son en esencia de origen bacteriano y, secundariamente, algal y terrestre. Los segundos derivan predominantemente de organismos eucarióticos como algas, plancton, zooplancton (ver por ejemplo Moldowan *et al.*, 1985 y Mello *et al.*, 1988).

Todas las fracciones analizadas (ver detalles en Villar *et al.*, en prensa) proveyeron adecuada cantidad de biomarcadores para la definición de los "fingerprints" característicos. Dentro de un patrón general de mezcla de materia orgánica marina-terrestre depositada en un ambiente moderadamente anóxico a suavemente reductor/dis aeróbico, se detectaron variaciones significativas en la distribución de biomarcadores, sugiriendo tanto cambios del aporte orgánico (terrestre vs. algal vs. bacteriano) como de las condiciones organo-diagenéticas (Fig. 3).

La información provista por los biomarcadores acerca de la madurez térmica de la secuencia es aceptablemente concordante con las determinaciones efectuadas sobre el querógeno. Dentro de los triterpanos pentacíclicos, los isómeros S y R de los β -hopanos $>C_{31}$ denotan las típicas proporciones de equilibrio de 60 y 40 %, respectivamente, indicando que las muestras han alcanzado por lo menos los estadios iniciales de generación de petróleo. En tanto, los cocientes de isomerización de esteranos medidos mediante $20S/(20S+20R)$ para los esteranos C_{29} están comprendidos entre 50 y 57 %. Estos valores están próximos a o dentro de el rango de los valores de equilibrio de 55-60 %, los cuales se alcanzan en el pico de generación de petróleo (Ro equivalente

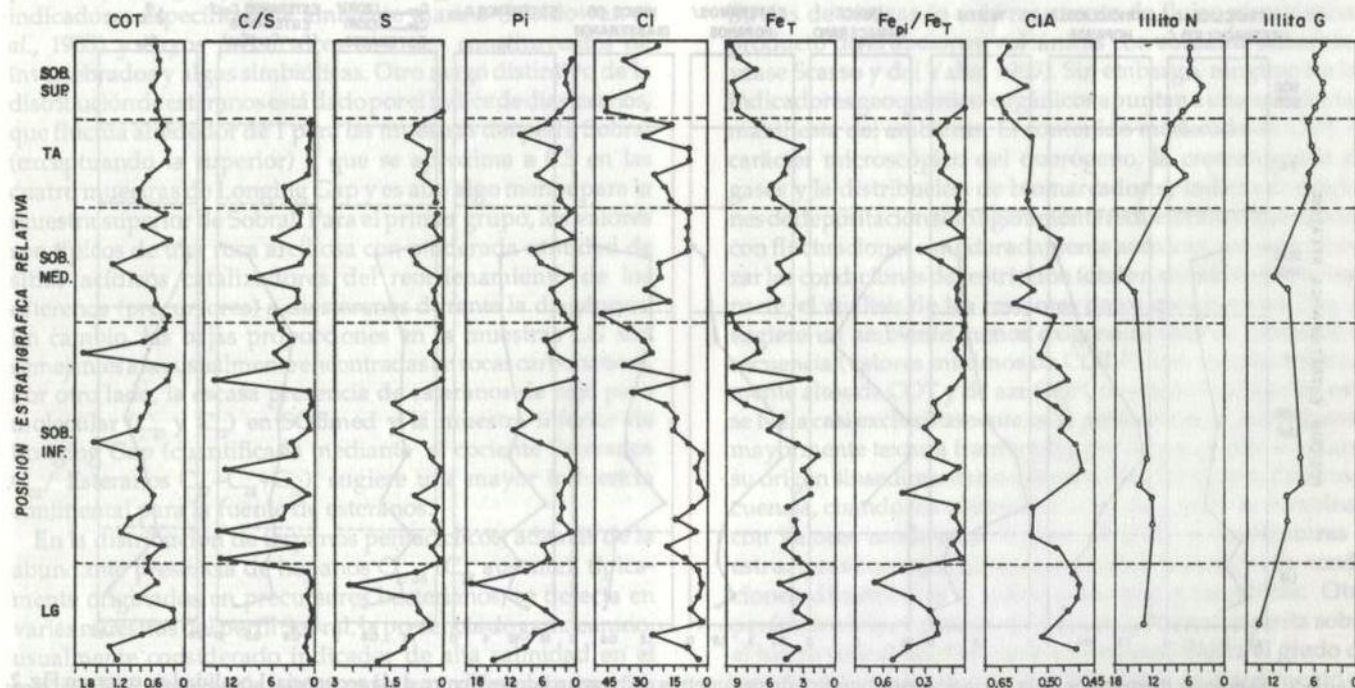


Figura 2: Diagramas ilustrativos de la variación estratigráfica de parámetros geoquímicos y mineralógicos dentro de la secuencia. LG: capas superiores del perfil de Longing Gap; SOB.INF., SOB.MED. y SOB.SUP.: secciones inferior, media y superior del perfil del nunatak El Manco; TA: sección del nunatak Tres Amigos; COT: carbono orgánico total (%); C/S: cociente de carbono orgánico total sobre el contenido de azufre; S: azufre (%); Pi: pirita; Cl: clorita; Fe_T : hierro total calculado como óxido férrico (%); $\text{Fe}_{Pi}/\text{Fe}_T$: cociente entre el hierro contenido en la pirita sobre el hierro total, ambos calculados como óxido férrico; CIA: índice de alteración química; Illita N: índice de cristalinidad de illita en muestra orientada; Illita G: índice de cristalinidad de illita en muestra glicolada.

de 0.80-0.90%). Las proporciones comprendidas entre 53 y 60 % para los C_{29} - $\alpha\beta\beta$ -esteranos apoyan esta caracterización de madurez.

La muestra superior estudiada de la serie SOB presenta una distribución de esteranos típica de un extracto poco maduro. Sus cocientes $20S/(20S+20R)$ y $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha+\beta\beta$ para los esteranos C_{29} son de 17% y 33%, respectivamente. Ello sugiere inmadurez a madurez marginal para el extracto (Ro equivalente 0.45-0.55%) en contraposición a la reflectancia efectivamente medida de 0.73 % y a la T_{max} de pirólisis registrada de 450 °C. Las explicaciones más plausibles para esta situación son: a) extracto no autóctono presente en la roca; b) extracto autóctono pero parcialmente alterado, dando un patrón de "extracto inmaduro".

INTEGRACION DE LA INFORMACION GEOQUIMICA, MINERALOGICA Y SEDIMENTOLOGICA. SU SIGNIFICADO

1) Estratigrafía

Los estudios previos sedimentológicos y geoquímicos permitieron diferenciar tres tipos de pelitas denominadas fangolitas con radiolarios, fangolitas epiclásticas (con menos del 10% de elementos organógenos) y fangolitas mixtas, en las cuales se detectó la presencia de material piroclástico. A la par de los rasgos litológicos, existen una serie de elementos

geoquímicos y mineralógicos que poseen intrínsecamente valor estratigráfico, y que resulta interesante ilustrar (Fig. 2):

i) LG (Longing Gap). Este tramo de la secuencia se caracteriza por presentar valores de COT/S muy bajos y homogéneos, con valores de COT en general medios, y altos valores de S. En consonancia, la pirita es abundante y el Fe en pirita también lo es en relación con el Fe total. El CIA es bajo y la cristalinidad de illita es también relativamente baja.

ii) SOBinf (Sección inferior, Nunatak El Manco, Península Sobral). Se caracteriza por presentar valores intermedios entre las secciones inmediatamente inferior y superiores. Los valores de COT y COT/S son variables, con picos de máximos bien destacados y en general, el S es escaso. La clorita aumenta hacia arriba lo mismo que el Fe total, mientras que el Fe en pirita llega a valores mínimos.

iii) SOBmed (Sección media, Nunatak El Manco, Península Sobral). Los valores de COT/S muestran un rango de variación grande, aunque menor que en el intervalo anterior. La pirita es muy escasa y lo mismo ocurre con el Fe en pirita en relación con el Fe total.

iv) TA (Nunatak Tres Amigos, Península Sobral). Los valores de COT/S son muy bajos. El contenido de S aumenta nuevamente hacia el techo de las capas, correlativamente con la pirita. La cristalinidad de la illita aumenta bruscamente con respecto a los niveles inferiores.

v) SOBsup (Sección superior, Nunatak El Manco, Península Sobral). Presenta valores máximos de CIA y de cristalinidad de illita. La clorita es muy abundante, lo mismo que el Fe total.

vi) Variaciones estratigráficas generales. A lo largo de toda

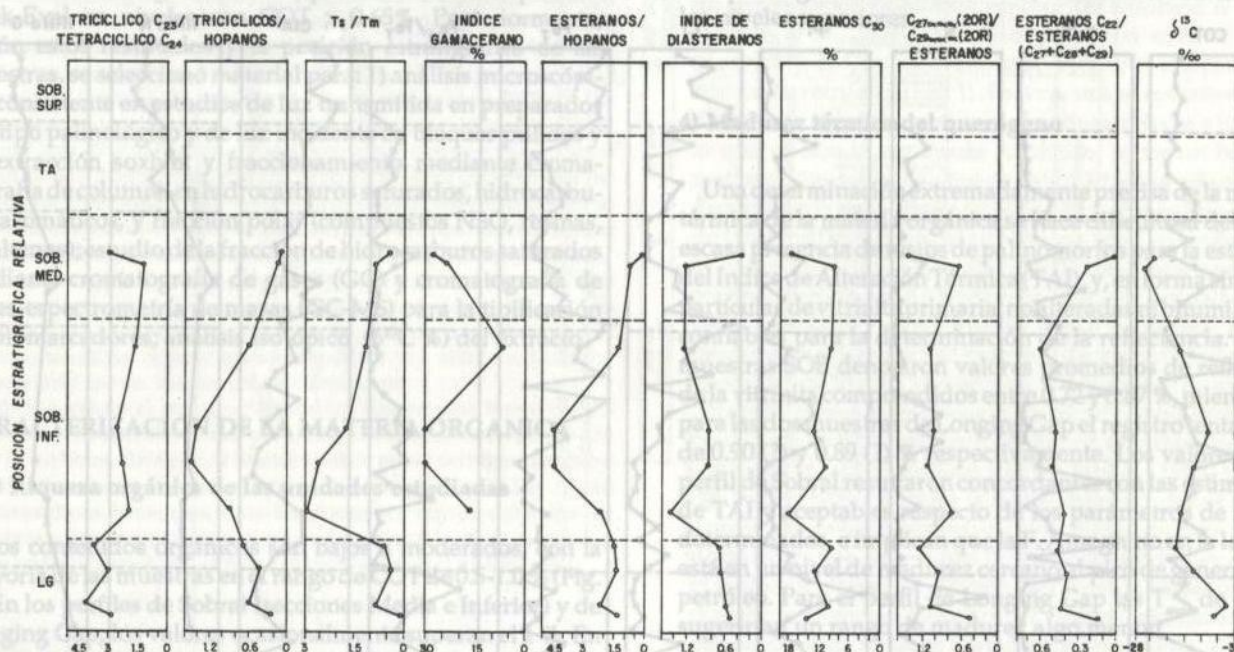


Figura 3: Diagramas ilustrativos de la variación estratigráfica de parámetros de biomarcadores dentro de la secuencia. Localidades, como en Fig. 2. Triciclido C_{23} /Tetraciclido C_{24} : Cociente entre terpano triciclido C_{23} y terpano tetraciclido C_{24} ; Triciclicos/Hopanos: Cociente entre terpanos triciclicos C_{19-29} y β -hopanos C_{27-35} ; T_s/T_m : Cociente entre 18(H)-22,29,30-trisnorhopano y 17(H)-22,29,30-trisnorhopano; Indice Gamacerano %: Cociente entre gamacerano y β -hopano $C_{30} \times 100$; Esteranos/Hopanos: Cociente entre la integral m/z 217 para esteranos C_{27-29} y la integral m/z 191 para hopanos C_{27-35} ; Indice de diasteranos: cociente entre β -diasteranos C_{27} (20R+20S) y -esteranos C_{27} (20R+20S); Esteranos C_{30} %: Cociente entre esteranos $-C_{30}$ (20R) y $-C_{27-30}$ (R) $\times 100$; Cociente entre -esteranos C_{27} y C_{29} (20R); Cociente entre esteroano C_{22} y suma de -esteranos C_{27-29} (20R); $\delta^{13}C$: composición isotópica de carbono relativa a Pee Dee Belemnite (PDB). Todas las cuantificaciones, a partir de fragmentogramas m/z 191 (terpanos) y m/z 217 (esteranos).

la secuencia se verifica el aumento del contenido de clorita, al igual que el Fe total. También aumenta el valor del CIA y mejora la cristalinidad de la illita. En términos litológicos, se advierte que en las secciones más bajas abunda las fangolitas con radiolarios mientras que hacia arriba dominan las fangolitas con mayor contribución clástica.

2) Paleoambientes sedimentarios

i) Indicadores orgánicos

En la parte más baja del intervalo SOBinf se registrarían las condiciones de mayor contribución algal en la materia orgánica (cocientes Esteranos/Hopanos y Tricíclicos/Hopanos, Fig. 3), indicativas de un ambiente marino posiblemente más abierto.

La relación entre aporte marino-algal, por un lado, y aporte terrestre, por otro, puede analizarse a partir de la curva del cociente C_{27}/C_{29} ααα-esteranos, en la cual los esteranos C_{27} son considerados derivados de organismos algales y los esteranos C_{29} de plantas superiores, según la interpretación clásica (Huang y Meinschein, 1978). Llamativamente, "el mayor aporte algal" se registra en la muestra más alta del perfil SOB cuyo extracto es sospechado de anomalía (ver más arriba); el cociente menor se da para la muestra basal del perfil Longing Gap. Un dato interesante de la distribución de esteranos es que, además de la presencia de los típicos compuestos C_{27} , C_{28} y C_{29} , existe un inusualmente elevado porcentaje (rango aprox. 10-20%) de C_{30} -esteranos (Fig. 3), indicadores específicos de ambiente marino (Moldowan *et al.*, 1985) y cuyos precursores se creen constituyentes de invertebrados y algas simbióticas. Otro rasgo distintivo de la distribución de esteranos está dado por el Índice de diasteranos, que fluctúa alrededor de 1 para las muestras del perfil Sobral (exceptuando la superior) y que se aproxima a 0.5 en las cuatro muestras de Longing Gap y es aún algo menor para la muestra superior de Sobral. Para el primer grupo, los valores son típicos de una roca arcillosa con moderada cantidad de sitios ácidos catalizadores del reordenamiento de los esteranos (precursores) a diasterenos durante la diagénesis. En cambio, las bajas proporciones en las muestras LG son semejantes a las usualmente encontradas en rocas carbonáticas. Por otro lado, la escasa presencia de esteranos de bajo peso molecular (C_{21} y C_{22}) en SOBmed y la muestra inferior de Longing Gap (cuantificada mediante el cociente Esteranos $C_{22}/$ Esteranos $C_{27}+C_{28}+C_{29}$), sugiere una mayor influencia continental para la fuente de esteranos.

En la distribución de terpanos pentacíclicos, además de la abundante presencia de hopanos C_{27-35} (C_{28} ausente), típicamente originados en precursores bacterianos, se detecta en varias muestras del perfil Sobral, la presencia de gamacerano, usualmente considerado indicador de alta salinidad en el medio de deposición, marcando una diferencia con las muestras de Longing Gap. Con respecto a la distribución de homohopanos, en ninguna de las muestras los homólogos C_{35} alcanzaron concentraciones relativas comparables a los miembros inferiores ($C_{31}-C_{34}$), generando bajos a regulares índices de C_{34}/C_{35} para todos los niveles e implicando ausencia de condiciones de anoxidad marcada. En el mismo sentido

apunta la ausencia o eventual muy baja concentración relativa de bisnorhopano (C_{28}), biomarcador con frecuencia asociado a ambientes fuertemente anóxicos. Esta caracterización es a su vez compatible con los cocientes Pristano/Fitano, Pristano/ $n-C_{17}$ y Fitano/ $n-C_{18}$, determinados mediante cromatografía de gases.

Contrariamente a lo esperado, la variación de la composición isotópica de las muestras ($\delta^{13}C$ por mil) indicaría un aporte de materia orgánica relativamente "más marina" (menos negativa) en las muestras superiores del perfil Sobral y materia orgánica "menos marina" (más negativa) en las inferiores del perfil de Longing Gap. Sin embargo, en los últimos años se han reportado numerosas excepciones a este esquema (Moldowan *et al.*, 1985; Mello *et al.*, 1988) y documentado frecuentes reversiones (ver por ejemplo, Wenger *et al.*, 1988; Villar y Trigüis, 1991). Las mediciones isotópicas sobre bitúmenes y petróleos han adquirido, salvo casos extremos, un valor relativo. En el caso del perfil combinado de la Fig. 3, el registro coadyuva a diferenciar tres facies orgánicas desde el punto de vista isotópico: a) las muestras de SOBmed; b) las muestras de SOBinf y superiores de LG, y c) las inferiores de LG.

ii) Integración paleoambiental

Farquharson (1983) propuso un paleoambiente sedimentario de aguas tranquilas, debido a la presencia de delicados restos de peces bien preservados y a la ausencia de estructuras de corriente u oleaje. Además, según este autor, la perfecta preservación de la laminación paralela y la ausencia de bioturbación indicarían un ambiente anóxico, en el cual la sedimentación normal era periódicamente interrumpida por lluvias de cenizas (o más raramente de flujos piroclásticos, producto de erupciones volcánicas con columna subaérea - véase Scasso y del Valle, 1989). Sin embargo, ninguno de los indicadores geoquímico-orgánicos apuntan a una anoxidad manifiesta del ambiente. El contenido moderado de COT, el carácter microscópico del querógeno, la cromatografía de gases y la distribución de biomarcadores, indican condiciones de deposición sólo ligeramente reductoras a disaeróbicas, con fluctuaciones a moderadamente anóxicas, pero sin alcanzar las condiciones de restricción total en el ambiente. Por otra parte, el análisis de los restantes datos geoquímicos (Fig. 2) sugiere un ambiente menos oxigenado sólo en partes de la secuencia (valores mínimos de COT/S, con valores relativamente altos de COT y de azufre). Con respecto al azufre, este se halla casi exclusivamente en la piritita, mineral que presenta mayormente textura framboidal, por lo que puede aceptarse su origen sinsedimentario a diagénético temprano. En consecuencia, cuando los contenidos altos de azufre se combinan con valores moderados o altos de COT y con texturas y estructuras correspondientes, esto sería indicativo de condiciones disaeróbicas a moderadamente anaeróbicas. Otro parámetro importante es el cociente de hierro en piritita sobre el hierro total ($FePi/FeT$) que en este caso indica el grado de transformación del hierro total disponible en el sedimento en piritita. Nuevamente, a valores altos de este cociente corresponderían ambientes menos oxigenados. De acuerdo con estos indicadores, en la secuencia se verifican condiciones más reductoras en la parte más baja (LG) y, esporádicamente en las secciones SOBinf y SOBmed. En la sección TA volverían a establecerse condiciones de pobre oxigenación, relativa-

mente menos marcadas (contenidos menores de COT y valores menores de FePi/FeT). En estas últimas capas no se analizaron los biomarcadores debido al carácter poco apropiado de la materia orgánica, indicativo de posible oxidación o alteración. Finalmente las condiciones reductoras desaparecen totalmente en la sección SOBsup.

La presencia de abundante pirita en algunos niveles de las tobas intercaladas (Scasso y Bausch, 1992) sugiere que el S podría no sólo proceder de la reducción del sulfato del agua de mar, sino también de la reducción del SO_2 (o de sus formas hidratadas) originariamente contenido en las vesículas del vidrio volcánico. De todos modos, el proceso de reducción del azufre requiere del agente reductor aportado por la acción bacteriana en presencia de materia orgánica para consumarse, y ésta a su vez, sólo podría ser aportada por las pelitas. La existencia de variaciones periódicas en la anoxidad del ambiente es consistente con observaciones de Whitham y Doyle (1989) quienes mencionan bioturbación en determinados niveles de la secuencia, indicativos de una mayor oxigenación del fondo marino. Por otra parte, la instalación de un abanico submarino distal con facies de supra-abanico de baja pendiente (Scasso y del Valle, 1989 - intervalo estratigráfico correspondiente a la parte inferior de SOBmed) habría mejorado la oxigenación del fondo debido a la periódica existencia de flujos gravitatorios procedentes de aguas más someras. A la vez, el cociente Tricíclico C_{23} /Tetracíclico C_{24} (Fig. 3) sugiere un mayor aporte terrestre para las muestras de pelitas estratigráficamente más cercanas a este intervalo.

En síntesis, puede indicarse una materia orgánica de origen mixto, con proporciones variables de componentes bacterianos, algales y terrestres, depositados en un ambiente marino reductor a disaeróbico, con posibles episodios anóxicos. El nivel de anoxia probablemente observó periódicas fluctuaciones menores alrededor de la interfase agua-sedimento, impidiendo la instalación de una infauna permanente. Un relieve relativamente fuerte del fondo marino, de origen tectónico, pudo coadyuvar a la formación de áreas deprimidas de circulación restringida del agua. En la medida en que el aporte sedimentario se hizo más importante (e.g. instalación de abanicos submarinos), la eliminación de los desniveles relativos habría mejorado la oxigenación general de la secuencia.

3) Procedencia de los sedimentos

Las pelitas de la parte más baja de la secuencia (LG y parte inferior de SOBinf) son las más ricas en microfósiles y, en consecuencia, las que menor contribución clástica presentan. Por otra parte, la similar composición de los minerales de arcilla en tobas y en pelitas, y las tendencias geoquímicas en ambas litologías (Scasso *et al.*, 1989; Scasso y Bausch, en prensa) sugieren que en estos tramos de la secuencia la asociación de arcillas es diagenética y que procede de la transformación de elementos amorfos o de otros minerales de arcilla. El aporte de material volcánico muy fino, que quedaría en suspensión en el agua durante largo tiempo, pudo contribuir con cantidades importantes de material vítreo,

posteriormente transformado en arcillas, como ocurre efectivamente en las tobas interestratificadas. En toda la parte inferior de la secuencia (LG, SOBinf y SOBmed) el tipo de materia orgánica dominante es marino, con material continental subordinado. Sin embargo, en SOBmed parecería aumentar ligeramente la proporción de herbáceo/húmico degradado, sugiriendo una mayor contribución de material continental, en coincidencia con la mayor cantidad relativa de n-alcanos de cadena larga ($\text{C} > 20$). El análisis de los biomarcadores indica, en general, dominio de aporte marino. En particular, se destaca una muy fuerte contribución algal con respecto a la bacteriana en SOBinf con respecto a SOBsup y, en menor medida, a LG, remarcando el ambiente marino, posiblemente más abierto.

El brusco aumento de la cristalinidad de la illita (fig. 2) hacia los términos más altos de la secuencia (TA y SOBsup) indica que la procedencia es radicalmente distinta a la de la parte inferior. Aquí los minerales de arcilla procederían del basamento metamórfico, lo que es confirmado por el aumento de las cantidades de clorita en las pelitas, correlativamente con el aumento de cationes como Mg e Fe, constituyentes característicos de la clorita. Adicionalmente se verifica un aumento en el contenido total de illita (Scasso *et al.*, 1989). Por otra parte, el aumento del índice de alteración química (CIA) señala que el aporte procede de un área continental en donde los procesos de meteorización fueron activos y, en consecuencia, los elementos aportados a la cuenca, más maduros.

4) Diagénesis

Las primeras evidencias de diagénesis, correspondientes a procesos diagenéticos tempranos, proceden de la presencia de pirita y de concreciones carbonáticas formadas en las tobas y en las pelitas simultáneamente o poco después de la sedimentación (Scasso y Bausch, 1992). La formación de pirita se vincula a la abundancia de materia orgánica, en cuya presencia el sulfato en solución en el agua de mar es reducido a sulfuro, por la acción de bacterias anaeróbicas. En consecuencia se forma ácido sulfhídrico, que se combina con el hierro de los sedimentos (Berner, 1984), precipitando pirita. Cuando, tras la formación de pirita, disminuye la concentración de sulfhídrico, precipita carbonato de calcio formando concreciones, como producto de soluciones ricas en bicarbonato (Gautier, 1985). Este proceso ocurre tempranamente, como lo confirman la perfecta preservación de delicadas estructuras y de trizas vítreas, sin compactación, dentro de las concreciones de la Formación Ameghino. Gautier (*op. cit.*) pone de relieve la frecuente asociación de diagénesis sulfhídrica con la presencia de rocas generadoras de hidrocarburos. Por otra parte, la asociación de minerales de arcilla (illita, interestratificados de illita-smectita y clorita) presente en las fangolitas de la parte inferior y media de la secuencia es típico producto de procesos diagenéticos avanzados (Scasso *et al.*, 1989). Esto se verifica por la existencia de una asociación de arcillas similar en las tobas interestratificadas con las fangolitas para las secciones LG, SOBinf y SOBmed, producto de la transformación del vidrio y minerales inestables originales. Los interestratificados de illita-smectita son indicativos de un

sepultamiento mayor de 3 km, con temperaturas entre 100° y 150° C (Scasso *et al.*, 1989). Adicionalmente, la asociación mineralógica presente en estos tramos de la secuencia (cuarzo, illita, interstratificados de illita-smectita, analcima y clinoptilolita) es comparable a la asociación presente en sedimentitas volcánicas cretácico-terciarias (Aoyagi y Kazama, 1980) sepultadas a profundidades entre 2500 y 4000 m a temperaturas entre 100° y 150° C. En buena concordancia con lo expresado, los valores de reflectancia de vitrinita oscilan entre 0.8-0.9 (? registro tentativo para las muestras de LG) y entre 0.73 y 0.87 (secciones SOB inferior y media). En esta última localidad los valores son confirmados por las estimaciones de TAI y los parámetros de pirólisis determinados, mientras que para el perfil del Gap de Longing, los valores de T_{max} de pirólisis sugieren un rango de madurez algo menor. Esta asociación de parámetros geoquímicos y mineralógicos correspondería a un estado "mesodiagenético tardío" según la clasificación de Foscolos *et al.* (1976). De acuerdo con el conjunto de evidencias mencionadas, el sepultamiento habría variado entre 2500 y 4000 m, con un rango de temperaturas entre 100° y 150° C, indicando un grado de diagénesis importante para la secuencia.

LA FORMACION AMEGHINO COMO POTENCIAL ROCA MADRE DE HIDROCARBUROS

Sobre la base del contenido en materia orgánica de los niveles estudiados, de la caracterización del querógeno según su componente lipídico-sapropélico y estado de preservación, del rendimiento de extracción y composición del extracto, y del grado de evolución térmica de la secuencia, la unidad puede ser caracterizada en términos de su capacidad oleogénica como regular a buena roca madre de hidrocarburos líquidos. Aunque su contenido orgánico promedio es apenas bajo a moderado, la potencia de la unidad (600 m promedio) implica la existencia de un importante volumen de materia orgánica, especialmente concentrado en determinados intervalos como por ejemplo en las partes media a baja del perfil Sobral, o en la parte basal de Longing Gap. El querógeno predominante en la unidad es del tipo amorfo, finamente disseminado, en general asociado a moderadas o muy altas cantidades de pirita, posiblemente derivado en su mayoría de material marino algal. La observación microscópica sugiere que el aporte continental, aunque siempre subordinado, es mayor en las muestras más altas del perfil Sobral. Esta caracterización global, sumada a los datos de pirólisis Rock-Eval y de extracción, y a las estimaciones de madurez térmica, consigna al querógeno de la F. Ameghino como del tipo II/III, depositado en un ambiente marino, en un estado actual de maduración próximo al pico de generación de hidrocarburos. En función de los datos de COT y de hidrocarburos extraídos, la capacidad efectivamente generadora para las muestras de Longing Gap parece ser mayor.

La Formación Ameghino se encuentra posiblemente soterrada en gran parte de la Cuenca de Larsen. La extrapolación de los datos discutidos más arriba a un marco regional hace suponer volúmenes importantes de hidrocarburos líquidos generados por esta potencial roca madre en posiciones más o

menos profundas. Una evaluación más realista de la eventual existencia en subsuelo de acumulaciones de petróleo generado por la unidad surgirá de un análisis detallado de su historia de subsidencia y régimen térmico. Ello permitirá inferir el "timing" de generación-migración-entrapamiento, madurez actual de la unidad en subsuelo, y expectativas de tipo de hidrocarburos en reservorio.

CONCLUSIONES

La integración de la información geoquímica orgánica e inorgánica y mineralógico-sedimentológica permite hacer valiosas inferencias en los campos estratigráfico, paleoambiental, de procedencia, oleogénico y diagenético. Con respecto a la estratigrafía, se verifican variaciones significativas del contenido de clorita, Fe total, del índice de alteración química, de la cristalinidad de la illita y otros parámetros, que permiten caracterizar distintos intervalos de una secuencia aparentemente monótona.

La caracterización geoquímico-orgánica de la Formación Ameghino indica que ésta posee un querógeno de tipo mixto II/III, medianamente evolucionado, con madurez térmica en la ventana del petróleo y con rendimientos de extracción regulares a altos. Los biomarcadores muestran variaciones en cuanto a su distribución y cantidades relativas, e indican un patrón general de mezcla de materia orgánica marina y terrestre.

El ambiente sedimentario, que fuera considerado como anóxico y restringido en la literatura, resultaría en general de carácter moderadamente reductor, con posibles episodios anóxicos aislados. Hacia la parte más alta de SOBmed, la implantación de un abanico submarino se ve reflejada en el aumento de elementos terrestres en la materia orgánica de las pelitas. Hacia los términos superiores de la secuencia, un mayor aporte de sedimentos se vincula a la desaparición de las condiciones anóxicas, lo que podría explicarse como un proceso de relleno de paleorreliieves (de origen tectónico) del fondo marino y mejoramiento de la circulación de las corrientes.

El estudio de la procedencia de los sedimentos indica que el aporte fue fundamentalmente organógeno y piroclástico para la parte inferior y media de la secuencia (LG, SOBinf y SOBmed), aunque siempre con una contribución terrestre subordinada, indicativa de áreas emergidas (?) relativamente cercanas. Hacia el techo de la sección SOBmed, aumenta el aporte de materia orgánica continental. Para las secciones más jóvenes (TA, SOBsup), la procedencia es claramente de un área emergida posiblemente con un basamento metamórfico expuesto.

Los procesos diagenéticos tempranos se encuentran representados por la formación de pirita y concreciones carbonáticas, procesos comúnmente asociados con rocas generadoras de hidrocarburos. Los indicadores orgánicos y mineralógicos, en buena coincidencia, indican que la secuencia se vio sometida a un sepultamiento de aproximadamente 2500 a 4000 m con temperaturas de entre 100° y 150° C.

Sobre la base de los estudios de la materia orgánica, la Formación Ameghino puede ser caracterizada como de capacidad oleogénica regular a buena. Complementariamente, la potencia de la unidad, su historia diagenética y su posición

estratigráfica inferior en la cuenca hacen suponer importantes volúmenes potenciales de generación de hidrocarburos líquidos.

AGRADECIMIENTOS

Los datos analíticos de COT, Rock-Eval, extracción, GC, GC-MS e isótopos de este estudio fueron provistos por el Sector de Geoquímica de CENPES-PETROBRAS, Río de Janeiro. Se agradece a su jefe, Dr. Marcio Rocha Mello, y al Dr. Jorge Trigüis su colaboración e interés para el desarrollo de este proyecto. Nuestro reconocimiento al Dr. Rodolfo del Valle y al Lic. Héctor Núñez del Instituto Antártico Argentino (IAA), por su desinteresada ayuda. El IAA y el Centro de Investigaciones en Recursos Geológicos brindaron su infraestructura de campo y de laboratorio para este trabajo.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- AOYAGI, K. & T. KAZAMA, 1980. Transformational changes of clay minerals during diagenesis. *Sedimentology* 37: 179-188.
- BERNER, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation. An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 605-615.
- DEL VALLE, R.A., F.A. MEDINA y R.A. SCASSO, 1988. La formación Ameghino en el nunatak El Manco, península Sobral, extremo noreste de la península Antártica. *Serie Científica del Instituto Antártico Chileno (INACH)* 38: 17-37.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G., 1969. Les minéraux argileux dans la diagenese. Passage au métamorphisme. *Memoir Service de Carte Géologique de Alsace et Lorraine* 29, 320 pp.
- FARQUHARSON, G.W., 1983. The Nordenskjöld Formation in the northeastern Antarctic Peninsula: an Upper Jurassic radiolarian mudstone and tuff sequence. *British Antarctic Survey Bulletin* 60: 1-33.
- FOSCOLOS, A.E., E.G. POWELL & P.R. GÜNTHER, 1976. The use of clay minerals as inorganic geochemical indicators for evaluating the degree of diagenesis and oil generation potential of shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 953-966.
- FRITZ, W.J. & D.A. VANKO, 1992. Geochemistry and origin of a black mudstone in a volcanoclastic environment, Ordovician Lower Rhyolitic Tuff Formation, North Wales, U.K. *Sedimentology* 39: 663-674.
- GAUTIER, D.L., 1985. Relationship of organic matter and mineral diagenesis. *Society of Economic Paleontologist and Mineralogist Short Course* 17, 373 pp.
- HUANG, W.-Y. & MEINSCHEN W.G., 1978. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 739-745.
- MACDONALD, D.I.M., P.F. BARKER, S.W. GARRET, J.R. INESON, D.

- PIRRIE, B.C. STOREY, A.G. WHITHAM, R.R.F. KINGHORN & J.E.A. MARSHALL, 1988. A preliminary assessment of the hydrocarbon potential of the Larsen Basin, Antarctica. *Marine and Petroleum Geology* 5: 34-53.
- MEDINA, F. y A. RAMOS. 1981. Geología de las inmediaciones del refugio Ameghino (64° 36'S - 58° 59'O). Tierra de San Martín, Península Antártica. 7º Congreso Geológico Argentino Actas II: 871-883, Buenos Aires.
- MEDINA, F., R.A. SCASSO, R.A. DEL VALLE, E. OLIVERO, E. MALAGNINO y C.A. RINALDI, 1989. Cuenca mesozoica del margen nororiental de la península Antártica. En Chebli G.A. y L.A. Spalletti (Eds.) *Cuencas Sedimentarias Argentinas. Serie de Correlación Geológica* 6: 443-465, Universidad Nacional de Tucumán.
- MELLO, M.R., P.C. GAGLIANONE, S.C. BRASSELL & J.R. MAXWELL, 1988. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology* 5: 205-223.
- MOLDOWAN, J.M., W.K. SEIFERT & E.J. GALLEGOS, 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 69: 1255-1268.
- SCASSO, R.A. y R.A. DEL VALLE, 1989. Nuevas observaciones sobre la Formación Ameghino en la península Sobral, Antártida. *Instituto Antártico Argentino Contribución* 37: 1-43. Buenos Aires.
- SCASSO, R.A., T. GRUNENBERG & W.M. BAUSCH, 1989. Mineralogical and geochemical characterization of the Ameghino Formation mudstones (Upper Jurassic, Antarctic Peninsula) and its stratigraphical, diagenetical and paleoenvironmental meaning. *Polarforschung* 59: 179-198. Publicado en 1991. SCASSO, R.A. y W.M. BAUSCH, 1992. Crecimiento de pirita en las tobos de la Formación Ameghino (Jurásico superior - Península Antártica). Significado geoquímico y diagenético. *Cuarta Reunión Argentina de Sedimentología Actas* 2: 311-318, La Plata.
- SCASSO, R.A. y W.M. BAUSCH, en prensa. Geoquímica y caracterización mineralógica de las tobos de la Formación Ameghino (Jurásico Superior, Península Antártica). Significado diagenético. 3ª Reunión de Comunicaciones Científicas del Instituto Antártico Argentino, Buenos Aires, 1991.
- VILLAR, H.J. & J.A. TRIGUIS, 1991. Depositional environment of Río Turbio coals. An organic geochemical approach. *Bulletin Societé Géologique de France* 162: 335-337.
- VILLAR, H.J., R.A. SCASSO, J.A. TRIGUIS & M.R. MELLO, en prensa. Geochemical evaluation of mudstones of the Ameghino Formation (Upper Jurassic - Larsen Basin - Antarctic Peninsula) considered as potential hydrocarbon source rocks. 3ª Latinamerican Congress on Organic Geochemistry. Manaus, Brasil, Nov. 22-25, 1992.
- WENGER, L.M., D.R. BAKER, H.M. CHUNG & T.H. McCULLOH, 1988. Environmental control of carbon isotope variations in Pennsylvanian black-shale sequences, Midcontinent, USA. *Organic Geochemistry* 13: 765-771.
- WHITHAM, A.G., & P. DOYLE, 1989. Stratigraphy of the Upper Jurassic - Lower Cretaceous Nordenskjöld Formation of eastern Graham Land, Antarctica. *Journal of South American Earth Science* 3: 371-384.

INSTITUTO ARGENTINO DEL POLAR

BIBLIOTECA

NO INVENTARIO

MATERIA

UBICACION

ESTANTERIA CONGLASO